

# CINÉTIQUE DE RÉACTION HÉTÉROGÈNE D'IMPORTANCE TROPOSPHÉRIQUE SUR DES SUBSTRATS MODÈLES ET SUR DES AÉROSOLS

THÈSE N° 3483 (2006)

PRÉSENTÉE LE 29 MARS 2006

À LA FACULTÉ ENVIRONNEMENT NATUREL, ARCHITECTURAL ET CONSTRUIT  
Laboratoire de pollution atmosphérique et du sol  
SECTION DES SCIENCES ET INGÉNIERIE DE L'ENVIRONNEMENT

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

**Pascal PRATTE**

B.Ing., Université de Montréal, Canada  
et de nationalité canadienne

acceptée sur proposition du jury:

Prof. A. Mermoud, président du jury  
Dr M. Rossi, directeur de thèse  
Prof. D. Ferry, rapporteur  
Dr C. Focsa, rapporteur  
Prof. H. J. Mathieu, rapporteur



ÉCOLE POLYTECHNIQUE  
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Lausanne, EPFL  
2006



## Table des Matières

Lexique.....	5
Version abrégée.....	6
Abstract .....	9
<b>Chapitre 1</b> .....	<b>11</b>
1. Introduction .....	11
1.1 La vie sur Terre .....	11
1.2 La composition de l'atmosphère .....	12
1.3 Ozone stratosphérique et troposphérique .....	16
1.4 Caractérisation des aérosols atmosphériques et chimie hétérogène.....	19
1.5 Espèces halogénées et capacité oxydante de l'atmosphère .....	24
1.6 Motivation du présent travail .....	26
1.7 Références .....	28
<b>Chapitre 2</b> .....	<b>33</b>
2. Montage expérimental.....	33
2.1. Réacteur à écoulement en régime moléculaire.....	33
2.1.1 Principe général de fonctionnement : réacteur à écoulement en regime moléculaire	36
2.1.2 Principe de mesures en régime stationnaire .....	37
2.1.3 Expériences des vannes pulsées .....	39
2.1.4 Fabrication de glace pure dans un réacteur à écoulement à basse pression .....	40
2.1.5 Préparation des glaces salées.....	43
2.2. Expérience dans un réacteur à pression atmosphérique .....	44
2.2.1 Préparation des aérosols de sel.....	49
2.2.2 Principe de mesure de la constante pseudo premier ordre $k^I$ .....	52
2.3 Réacteur photochimique.....	54
2.4 Synthèse des gaz.....	55
2.5. Calibrations .....	57
2.5.1 Calibration du signal MS pour $H_2O(g)$ dans un réacteur à écoulement à basse	57
pression.....	57
2.5.2 Calibration des signaux MS dans un réacteur à écoulement à basse pression pour	57
les autres gaz .....	57
2.5.3 Calibration des signaux MS pour HOCl dans un réacteur à écoulement à basse	58
pression.....	58
2.5.4 Calibration de $Cl_2$ , $Cl_2O$ , HOCl et HOBr dans le réacteur à écoulement à pression	59
atmosphérique .....	59
2.6 Références .....	61
<b>Chapitre 3</b> .....	<b>63</b>
3. Cinétique de condensation et d'évaporation de $H_2O$ en phase vapeur sur différents types de	63
glace .....	63
3.1 Introduction .....	63
3.2 Expériences sur la glace en utilisant les vannes pulsées (VP) .....	65
3.3 Loi de vitesse pour la condensation de $H_2O(g)$ sur la glace.....	69
3.4 Dépendance de $\gamma$ avec la température et taux de déposition de $H_2O(g)$ sur la glace C..	73
3.5 Flux d'évaporation ( $J_{ev}$ ) pour la glace C .....	75
3.6 Dépendance de $\gamma$ avec la température pour différents types de glace .....	76
3.7 Flux d'évaporation $J_{ev}$ pour les autres types de glace .....	78
3.8 Effet de recuits de la glace K .....	81
3.9 Paramètres thermodynamiques pour la Glace $C_2$ .....	83

3.10 Paramètres thermochimiques pour les autres types de glace .....	87
3.11 La pression de vapeur $P_{eq}$ comme contrainte thermodynamique pour la cinétique chimique.....	88
3.12: Expériences supplémentaires .....	90
3.13 Implications atmosphériques et conclusions .....	94
3.14 Références .....	99
<b>Chapitre 4</b> .....	103
4. Interaction du HOCl sur des solutions congelées de sels modèles et de sel marin naturel à 200 K.....	103
4.1 Introduction .....	103
4.2. Expériences de références sur des solutions congelées de sels modèles et de NSS....	107
4.2.1 Cinétique de HOCl sur la glace massique (B) à 200 K.....	107
4.2.2 Capture de $Cl_2O$ sur des solutions congelées de KCl et de NSS.....	110
4.2.3 Bilan de masse pour la capture de $Cl_2O$ pour des solutions congelées de KCl et de NSS.....	113
4.3 Expérience de capture de HOCl/ $Cl_2O$ sur des solutions congelées de KCl et de NSS	117
4.4 Pulse unique de $Br_2$ .....	122
4.5 Concentration, temps de séjour et effet de la température sur la formation de $Cl_2$ pour des expériences de capture du mélange HOCl/ $Cl_2O$ .....	123
4.6 Cinétique de capture et coefficient de capture $\gamma$ .....	129
4.7 Implications atmosphériques et conclusions .....	133
4.8 Références .....	136
<b>Chapitre 5</b> .....	139
5. Chimie hétérogène de HOCl et de HOBr sur des aérosols acidifiés de sel marin pour une humidité relative entre 40 et 90% à température ambiante.....	139
5.1 Introduction .....	139
5.2. Résultats et discussions .....	142
5.2.1 Caractérisation de la concentration de volume $V_c$ pour les aérosols acidifiés étudiés ( $H_2SO_4$ , NaCl, RSS, NSS).....	142
5.2.2 Coefficient de capture $\gamma$ : (approche simple) .....	145
5.2.3 Coefficient de capture $\gamma(r_i)$ pour HOBr.....	147
5.2.4 Mesure de $\gamma$ dans une expérience de type « sondage » et comportement inattendu de $\gamma$ sur des aérosols acidifiés de NSS. ....	152
5.3 Implications atmosphériques et conclusions .....	156
5.4 Références .....	159
<b>Chapitre 6</b> .....	163
6. Mesure cinétique de $HNO_3$ sur des aérosols de sel non déliquescents .....	163
6.1 Introduction .....	163
6.2 Expériences cinétiques de $HNO_3$ sur des aérosols de sel marin (sel de Guérande) et de NaCl dans un réacteur à écoulement laminaire.....	164
6.3 Références .....	172
<b>Chapitre 7</b> .....	173
7. Production de HOCl dans un réacteur photochimique.....	173
7.1 Introduction .....	173
7.2. Radicaux OH .....	174
7.2.1 Mécanisme de formation des OH par photolyse de l'ozone en présence de $H_2O(g)$ .....	174
7.2.2 : Mécanisme de formation de OH par photodissociation de HONO.....	175
7.3. Détermination du nombre de radicaux OH .....	176

7.3.1 Mesure du nombre de radicaux OH par photolyse d'ozone dans une atmosphère d'air humidifiée .....	176
7.3.2 Mesure de la production de radicaux OH par la photolyse de HONO.....	179
7.4 Tentative de formation de HOCl dans le réacteur photochimique.....	182
7.5 Références .....	184
Conclusions générales .....	185
Perspectives.....	188
Annexe A.....	191
Curriculum Vitae.....	196

## Lexique

<b>N</b> : nombre de molécule
<b>F</b> : taux (molécule s <sup>-1</sup> )
<b>J<sub>ev</sub></b> : flux (molécule s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )
<b>R<sub>ev</sub></b> : flux volumétrique (molécule s <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> )
<b>Z<sub>1</sub></b> : fréquence de collision (molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )
<b>ω</b> : fréquence de collision pour une surface géométrique A <sub>s</sub> (s <sup>-1</sup> )
<b>k<sub>esc</sub></b> : taux de fuite (s <sup>-1</sup> )
<b>τ</b> : temps de vie moyen (s)
<b>k<sub>c</sub></b> : constante de vitesse de condensation pseudo premier ordre (s <sup>-1</sup> )
<b>γ</b> : coefficient de capture
<b>α</b> : coefficient d'accommodation
<b>P<sub>eq</sub></b> : pression d'équilibre (Torr)
<b>M</b> : masse molaire (kg mol <sup>-1</sup> )
<b>R</b> : constante des gaz parfaits (8,3145 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>η</b> : viscosité (kg s <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )
<b>ρ</b> : densité (g cm <sup>-3</sup> )
<b>T</b> : température (K)
<b>Re</b> : nombre de Reynolds
<b>E<sub>a</sub><sup>ev</sup>, E<sub>a</sub><sup>c</sup></b> : énergie d'activation d'évaporation et de condensation (kcal mol <sup>-1</sup> )
<b>ΔH<sub>s</sub><sup>0</sup></b> : énergie de sublimation (kcal mol <sup>-1</sup> )
<b>ΔS<sub>s</sub><sup>0</sup></b> : entropie (cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
<b>hr</b> : humidité relative
<b>t<sub>ev</sub></b> : temps d'évaporation (s)
<b>D</b> : coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>H</b> : constante de Henry (M bar <sup>-1</sup> )
<b>Kn<sub>i</sub></b> : nombre de Knudsen
<b>S<sub>c</sub>, V<sub>c</sub></b> : concentration de surface (cm <sup>2</sup> cm <sup>-3</sup> ) et de volume (cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )
<b>λ</b> : libre parcours moyen (cm)
<b>Γ<sub>diff</sub></b> : coefficient de diffusion (terme sans unité)
<b>l</b> : longueur de diffusion (cm)
<b>C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub></b> : glaces condensées
<b>B</b> : glace massique
<b>SC</b> : glace monocristalline
<b>S</b> : neige
<b>K</b> : glace cubique
<b>RSS</b> : sel marin recristallisé
<b>NSS</b> : sel marin naturel

## Version abrégée

La première partie de cette étude consiste à étudier le flux d'évaporation et le taux de condensation de H<sub>2</sub>O en présence de différents types de glace dans un réacteur à écoulement à basse pression. La seconde partie de ce travail se rapporte à l'étude de l'activation du chlore sur différentes solutions congelées de sel dans un réacteur à écoulement basse pression. Enfin, la troisième partie concerne la construction et l'utilisation d'un réacteur à écoulement laminaire à une atmosphère, afin d'étudier les réactions d'activation du chlore et du brome sur des aérosols de sel marin ainsi que sur des aérosols modèles à différentes humidités relatives.

La cinétique de condensation de H<sub>2</sub>O ( $k_c$ ) et du flux d'évaporation ( $J_{ev}$ ) de H<sub>2</sub>O sur la glace a été étudiée dans l'intervalle 130 à 210 K en utilisant les vannes pulsées et le régime d'admission stationnaire dans un réacteur à écoulement à basse pression. Le coefficient de capture  $\gamma$  a été mesuré pour différents types de glace, c'est-à-dire pour des glaces condensées « condensed » (C), massique « bulk » (B), monocristal « single crystal » (SC), neige « snow » (S) et cubique « cubic » (K). La dépendance négative en température de  $\gamma$  pour les glaces C, B, et SC révèle l'existence d'un précurseur dans le processus d'adsorption et de désorption. Si le taux de condensation  $k_c$  est représenté par un Arrhénius,  $k_c$  présente une discontinuité dans l'intervalle 170 à 190 K qui dépend du type de glace. Ceci est consistant avec le modèle selon lequel la condensation et l'évaporation de H<sub>2</sub>O sont régies par l'existence d'un précurseur. La valeur moyenne de l'énergie de sublimation  $\Delta H_s^0$  est de  $(12.0 \pm 1.4)$  kcal/mol pour les glaces C, B, S et SC entre 136 et 210 K et est identique en considérant l'incertitude. La même conclusion s'applique pour l'entropie de sublimation  $\Delta S_s$ . Cependant,  $\gamma$  ainsi que le flux d'évaporation  $J_{ev}$  sont significativement différents pour les différents types de glace. Dans l'intervalle 130 à 210 K,  $J_{ev}$  de H<sub>2</sub>O est significativement plus petit que la valeur maximum théorique permise. Ce qui corrobore des valeurs de  $\gamma$  significativement plus petites que l'unité dans l'intervalle de température spécifié. Basé sur les paramètres cinétiques mesurés dans ce travail, le temps nécessaire pour l'évaporation complète d'une particule de glace d'un rayon de 1  $\mu\text{m}$  est approximativement d'un facteur de 5 plus grand de ce qui était admis.

La réaction hétérogène de HOCl sur des solutions congelées de sel marin (NSS), de KCl et de NaCl ont été étudiées dans un réacteur à écoulement basse pression afin de déterminer le coefficient de capture  $\gamma$  et les produits de réaction. L'échantillon de HOCl contient dans tous les cas jusqu'à 25% de Cl<sub>2</sub>O. De ce fait, le Cl<sub>2</sub>O a été étudié séparément afin d'établir le lien entre le Cl<sub>2</sub> produit et le HOCl capturé. Le Cl<sub>2</sub> est le produit principalement formé sur des solutions congelées de NSS, réaction qui est soutenue pendant au moins une heure contrairement aux solutions congelées de KCl ou NaCl qui produisent un flux de Cl<sub>2</sub> transitoire et qui décroît significativement après 100 s. Nous avons trouvé qu'environ 30% du HOCl capturé provenant du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O réagit et produit du Cl<sub>2</sub> sur des solutions congelées de NSS, RSS et KCl à 200 K pour des concentrations supérieures à 10<sup>11</sup> molécule cm<sup>-3</sup>. En contrepartie, pour des concentrations de HOCl de l'ordre de 10<sup>10</sup> molécule cm<sup>-3</sup> à 200 K, aucune production additionnelle de Cl<sub>2</sub> est observée par rapport à une expérience de capture de Cl<sub>2</sub>O pure. Un pulse de Br<sub>2</sub> a aussi été mesuré lorsque Cl<sub>2</sub>O ou le mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O est capturé sur une solution congelée de NSS fraîche pendant les premières secondes de l'expérience à 200 K. Des expériences supplémentaires de capture de Cl<sub>2</sub>O ou HOCl/Cl<sub>2</sub>O sur le même échantillon désorbé thermiquement ne conduisent pas à la production d'un pulse additionnel de Br<sub>2</sub>. Même en chauffant une solution congelée de NSS à 240 K après une première exposition au mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O à 200 K, aucun Br<sub>2</sub> n'est formé.

Le coefficient de capture de HOBr et HOCl sur des aérosols sous-microniques et acidifiés est mesuré dans un réacteur à écoulement laminaire à une atmosphère. Le temps d'interaction des gaz utilisés avec les aérosols était compris entre 15 et 90 s et mène à des valeurs de  $\gamma$  entre 10<sup>-4</sup> et 10<sup>-2</sup>. L'acidité dans les aérosols est essentielle afin d'activer les réactions hétérogènes sur les aérosols de NaCl, de sel marin recristallisé (RSS) et de sel marin naturel (NSS) pour la capture de HOCl et HOBr. Plus spécifiquement, HOCl réagit exclusivement sur des aérosols acidifiés de NSS avec  $\gamma$  entre 1.8 x 10<sup>-3</sup> et 0.4 x 10<sup>-3</sup> pour une humidité relative comprise entre 40 et 85%. De plus,  $\gamma(\text{HOBr}) \approx 10^{-2}$  pour une humidité relative entre 77 et 90% sur des aérosols acidifiés de NaCl et de RSS. Des expériences de capture de HOBr sur des aérosols liquides de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ainsi que sur des aérosols acidifiés de NaCl, RSS et NSS ont été réalisées entre  $\gamma = 40$  et 93%.  $\gamma(\text{HOBr})$  sur des aérosols acidifiés de NSS atteint un maximum pour  $\gamma = 77\%$  et décroît significativement pour un taux d'humidité plus grand contrairement aux aérosols acidifiés de NaCl et de RSS. Ce changement de  $\gamma$  avec l'humidité relative, par

rapport aux sels modèles, est attribué à la présence d'une phase organique qui forme un film à haute humidité relative.

De plus, des expériences de capture de  $\text{HNO}_3$  sur des aérosols de NaCl et de NSS ont été réalisées dans le réacteur à écoulement laminaire. Les expériences ont été effectuées uniquement pour  $hr = 2.8$  et  $25\%$ . Pour  $hr > 25\%$ , tout le  $\text{HNO}_3$  en phase gazeuse est capturé par les parois du réacteur et aucune expérience ne peut être conduite. Nous avons trouvé que  $\gamma(\text{HNO}_3)$  a été mesuré dans l'intervalle  $(2-3) \times 10^{-2}$  pour des aérosols de NaCl et de NSS à  $hr = 2.8\%$ . A  $hr = 25\%$ ,  $\gamma(\text{HNO}_3)$  est approximativement  $10^{-1}$  pour des aérosols de NaCl et de NSS.

Mots clés: Knudsen, cinétique, glace, évaporation, condensation, troposphère, couche limite, zones polaires, chimie hétérogène, photochimie, aérosols, énergie d'activation, halogènes, sels, acidité, phase organique, humidité relative, coefficient de diffusion, constante de Henry



## Abstract

The first part of this study consists in the investigation of the evaporation and the condensation rate of H<sub>2</sub>O in the presence of different types of ice in a low pressure flow reactor. The second part of the present work reports the study of chlorine activation on different types of frozen salt substrates in a low pressure flow reactor. The third part concerns the construction and testing of a laminar flow reactor at atmospheric pressure in order to study bromine and chlorine activation reactions on different types of sea salt and model aerosols at different relative humidity.

The kinetics of H<sub>2</sub>O condensation ( $k_c$ ) and the evaporation flux ( $J_{ev}$ ) of H<sub>2</sub>O on ice was studied in the range 130 to 210 K using pulsed-valve and steady state admission techniques in a low pressure flow reactor. The uptake coefficient  $\gamma$  was measured for different types of ice, namely, Condensed (C), Bulk (B), Single Crystal (SC), Snow (S) and Cubic ice (K). The negative temperature dependence of  $\gamma$  for C, B, SC and S ice reveals a precursor-mediated adsorption/desorption process. The non-Arrhenius behavior of the rate of condensation  $k_c$  manifests itself in a discontinuity in the range 170 to 190 K depending on the type of ice and is consistent with a precursor model of H<sub>2</sub>O condensation/evaporation. The average of the energy of sublimation  $\Delta H_s^0$  is  $(12.0 \pm 1.4)$  kcal/mol for C, B, S, SC ice and is identical within experimental uncertainty between 136 and 210 K. The same is true for the entropy of sublimation  $\Delta S_s$ . In contrast, both  $\gamma$  and the evaporative flux  $J_{ev}$  are significantly different for different ices. In the range 130 to 210 K,  $J_{ev}$  of H<sub>2</sub>O ice was significantly smaller than the maximum theoretically allowed value. This corroborates  $\gamma$  values significantly smaller than unity in the specified T range. Based on the present kinetic parameters the time to complete evaporation of a small ice particle of radius 1  $\mu\text{m}$  is approximately a factor of 5 larger than previously thought.

The HOCl heterogeneous reactions on frozen solutions of sea salt (SS), frozen KCl or NaCl were studied in a low pressure flow reactor in order to measure the uptake coefficient  $\gamma$  and the reaction products. The HOCl sample always contained up to 25% of Cl<sub>2</sub>O that was studied apart in order to relate the Cl<sub>2</sub> produced to the HOCl taken up. The main product formed on NSS frozen solution is gas-phase Cl<sub>2</sub> that is sustained for at least one hour in contrast to KCl or NaCl frozen solution that produced a transient Cl<sub>2</sub> flow that decreases after 100s. We found

that approximately 30% of the HOCl taken up from the HOCl/Cl<sub>2</sub>O mixture reacts to produce Cl<sub>2</sub> on NSS, RSS and KCl frozen solution at 200 K at a HOCl concentration larger than 10<sup>11</sup> molecule cm<sup>-3</sup>. In contrast, HOCl concentrations of a few 10<sup>10</sup> molecule cm<sup>-3</sup> at 200 K failed to produce additional Cl<sub>2</sub> in contrast to pure Cl<sub>2</sub>O uptake. A single Br<sub>2</sub> burst event was also monitored when Cl<sub>2</sub>O or a HOCl/Cl<sub>2</sub>O mixture is taken up on fresh frozen NSS solution during the first uptake run at 200 K. Further Cl<sub>2</sub>O or HOCl/Cl<sub>2</sub>O uptake on the same sample will not lead to a Br<sub>2</sub> pulse. Annealing of a previously exposed frozen NSS solution to 240 K and subsequently cooling did not lead to a Br<sub>2</sub> burst event either.

The HOBr and HOCl uptake coefficient  $\gamma$  on acidified submicron salt aerosol was measured in an atmospheric flow tube reactor. The interaction time of the trace gas with the aerosol was in the range 15 to 90 s and led to  $\gamma$  values ranging from 10<sup>-4</sup> to 10<sup>-2</sup>. The acidity of the aerosol is essential in order to enable heterogeneous reactions on NaCl, recrystallized sea salt (RSS) and natural sea salt (NSS) aerosols for both HOCl and HOBr. Specifically, HOCl exclusively reacts on acidified NSS aerosols with a  $\gamma$  ranging from 1.8 x 10<sup>-3</sup> to 0.4 x 10<sup>-3</sup> at a relative humidity between 40 and 85%, respectively. In addition,  $\gamma(\text{HOBr})$  is approximately 10<sup>-2</sup> for relative humidity in the range 77 to 90% on NaCl and RSS acidified aerosol. Uptake experiments of HOBr on aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as well as on acidified NaCl, RSS or NSS aerosols were performed for rh ranging from 40 to 93%.  $\gamma$  of HOBr on acidified NSS reaches a maximum at rh = 77% and decreases significantly for higher rh in contrast to acidified NaCl and RSS aerosols. This difference in  $\gamma$  is attributed to the presence of an organic phase in NSS aerosols that forms an organic coating at high rh.

In addition, preliminary uptake experiment of HNO<sub>3</sub> was performed on NaCl and NSS aerosols using the atmospheric flow tube reactor. We were able to perform experiments only from 2.8 to 25% relative humidity. For a relative humidity larger than 25%, all gas phase HNO<sub>3</sub> is taken up on the reactor wall and no experiments could be performed.  $\gamma$  of HNO<sub>3</sub> in the range (2-3) x 10<sup>-2</sup> for NaCl and NSS aerosol, respectively, at 2.8% relative humidity. At rh = 25%,  $\gamma(\text{HNO}_3)$  is approximately 10<sup>-1</sup> for both NaCl and NSS aerosols.

Key words: Knudsen, kinetic, ice, evaporation, condensation, troposphere, boundary layer, polar zones, heterogeneous chemistry, photochemistry, aerosols, energy of activation, halogens, salts, acidity, organic phase, relative humidity, diffusion coefficient, Henry constant

# Chapitre 1

## 1. Introduction

### 1.1 La vie sur Terre

Sur Terre les conditions qui permettent la vie sont aussi multiples que variées. Cependant certains paramètres sont fondamentalement importants comme l'eau liquide qui donne lieu à un effet de serre naturel avec une température moyenne de 15°C à la surface de la Terre. De plus, le champ magnétique terrestre et la couche d'ozone nous protègent des radiations solaires. La composition de l'atmosphère est telle qu'elle permet à la vie de proliférer tant sur la Terre que dans les océans. Sa composition est régulée par des réactions chimiques homogènes qui se produisent dans l'air et donnent lieu à la formation de radicaux OH, essentiels à la dégradation des hydrocarbures. Cependant, certains polluants mènent à la destruction de l'ozone stratosphérique qui protège les organismes vivants des rayons ultraviolets par le biais de réaction homogènes, tandis que la formation d'ozone affecte l'équilibre fragile de la flore et de la faune en troposphère. Cependant, d'autres types de réactions que l'on nomme réactions hétérogènes sont en compétition avec les réactions dites homogènes. Les réactions hétérogènes atmosphériques sont souvent importantes et impliquent dans la plupart des cas l'interaction d'un gaz avec un substrat solide ou liquide.

## 1.2 La composition de l'atmosphère

La masse totale de l'atmosphère est composée principalement d'azote et d'oxygène dans des proportions respectives d'environ 78 et 21%. Néanmoins, 1% de la masse est composée de gaz trouvés à l'état de traces. Ces gaz que l'on nomme gaz en faible concentration sont dans la plupart des cas responsables du réchauffement climatique ainsi que du changement de la composition de l'atmosphère. Il est possible de définir le temps de vie des gaz atmosphériques  $\tau$ , calculé en divisant la masse totale d'un gaz  $M$  par le taux massique de création ou de perte  $F$  exprimé par  $\tau = M/F$ .

La pression dans l'atmosphère diminue suivant une loi exponentielle décroissante avec l'altitude. L'atmosphère est divisée en quatre zones caractérisées par une dépendance de la température avec l'altitude.

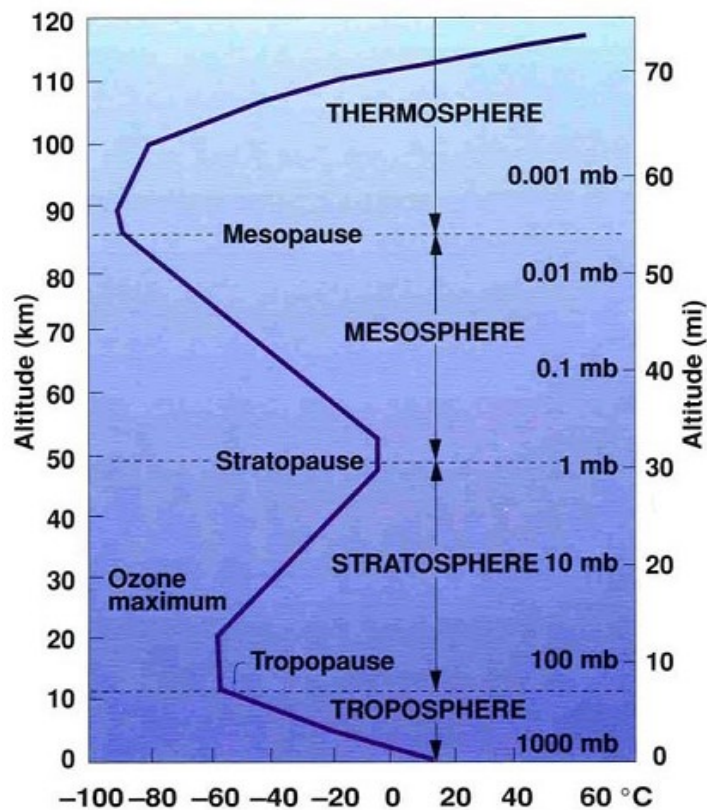


Figure 1.1 : Profil atmosphérique de température et d'ozone en fonction de l'altitude.

Ainsi comme cela est illustré sur la Figure 1.1, la première zone (troposphère) se situe entre 0 et 13 km dans les régions tempérées et contient la majorité de l'eau en phase gazeuse. Cette zone est caractérisée par une diminution de la température ( $9.7 \text{ K km}^{-1}$ ) avec l'altitude expliquée par l'accroissement de la distance par rapport à la surface

terrestre chauffée par le soleil.<sup>1</sup> Près de la surface terrestre, l'air chaud plus léger induit donc un important transport vertical de H<sub>2</sub>O et des gaz atmosphériques donnant lieu à la formation des nuages. Près de 80% de la masse de l'atmosphère estimée à  $5.2 \times 10^{15}$  tonnes se situe dans la troposphère. Ensuite, à près de 10-12 km d'altitude, la température atteint un minimum de -56°C. On subdivise la troposphère en deux parties, entre 0 et 1.5 km on parle de la couche limite tandis que pour des altitudes supérieures, de la troposphère libre. La couche limite est caractérisée par le transport des gaz traces par des phénomènes de diffusion et de convection qui mélangent les polluants de façon homogène. Lorsque les polluants atteignent une altitude supérieure à 1 km, ils sont alors rapidement dilués dans la troposphère libre par l'action des vents horizontaux.

La stratosphère, qui suit immédiatement la tropopause se situe entre 10 et 50 km, caractérisée par une augmentation de la température avec l'altitude qui diminue le transport vertical comparativement à la troposphère. Cette hausse de température est due à la formation d'ozone par l'action des rayons UVB qui est une réaction exothermique. En effet, c'est à une altitude de 25 kilomètres que la concentration absolue en ozone atteint un maximum tandis qu'un maximum volumétrique d'ozone est atteint à 35 km. Il est à noter que 90% de l'ozone se trouve dans la stratosphère et 10% dans la troposphère. La Table 1.1 résume les principaux gaz qui composent l'atmosphère terrestre :

Table 1.1 : Principaux gaz constituant l'atmosphère.

Gaz constituants de l'air sec	Volumes (en %)	Masse molaire (g/mol)
Azote (N <sub>2</sub> )	78.09	28.016
Oxygène (O <sub>2</sub> )	20.95	32.000
Argon (A)	0.93	39.944
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	0.035	44.010
Néon (Ne)	$1.8 \cdot 10^{-3}$	20.183
Hélium (He)	$5.24 \cdot 10^{-4}$	4.003
Krypton (Kr)	$1.0 \cdot 10^{-4}$	83.07
Hydrogène (H <sub>2</sub> )	$5.0 \cdot 10^{-5}$	2,016
Xénon (Xe)	$8.0 \cdot 10^{-6}$	131.3
Ozone (O <sub>3</sub> )	$1.0 \cdot 10^{-6}$	48.000

Tous les gaz énumérés dans la Table 1.1 sont présents dans l'atmosphère à des concentrations volumiques supérieures ou égales au ppm, soit des concentrations plus grandes que  $2.5 \times 10^{13}$  molécule cm<sup>-3</sup> à 25°C. Par contre, plusieurs gaz traces sont en

concentration inférieure au ppm mais ne sont pas moins importants en rapport avec le réchauffement de la Terre comme par exemple l’ozone troposphérique. Le bilan radiatif global est illustré sur la Figure 1.2 et montre qu’environ 50% de l’énergie provenant du soleil réchauffe la surface terrestre :

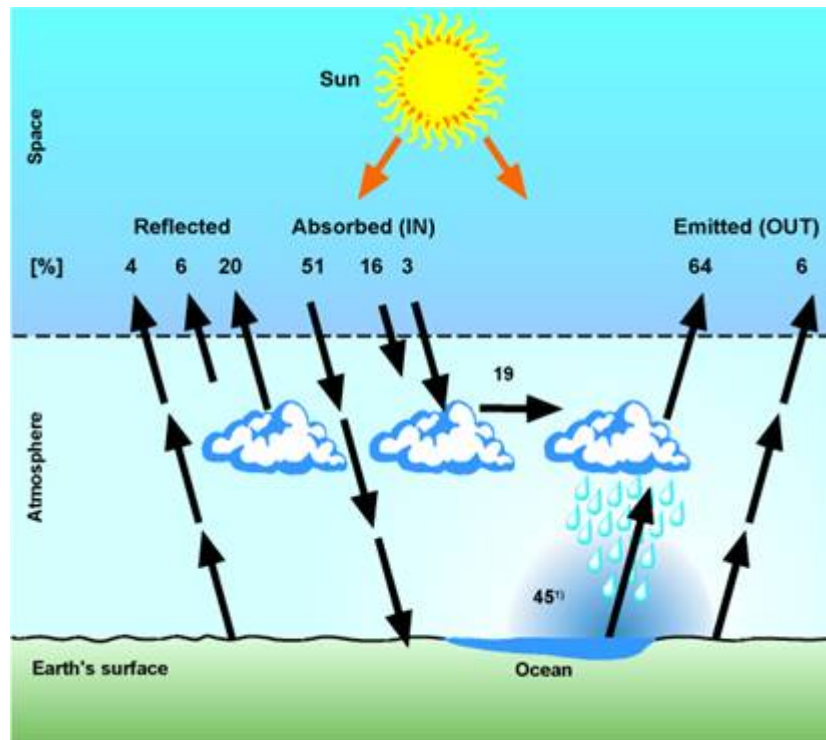


Figure 1.2 : Bilan radiatif global de la Terre impliquant les phénomènes atmosphériques.<sup>2</sup>

Comme illustré sur la Figure 1.2, environ 20% de l’énergie provenant du soleil est absorbé dans l’atmosphère ce qui donne lieu à un réchauffement local ainsi qu’à des réactions photochimiques impliquant les gaz traces. Parmi ces gaz, certains sont dits gaz à effet de serre parce qu’ils absorbent dans l’infrarouge, c’est-à-dire qu’ils absorbent pour  $\lambda > 750 \text{ nm}$ . La Table 1.2 présente quelques exemples de gaz traces troposphériques à effet de serre<sup>3</sup>:

Table 1.2 : Concentration et temps de vie de quelques gaz traces de l'atmosphère.

Gaz	Concentration (ppm)	Temps de vie moyen
H <sub>2</sub> O	Variable	10j
N <sub>2</sub> O	310	120a
CO <sub>2</sub>	350	4a
O <sub>3</sub>	0.01-0.04	100j
CFC	0.0001-0.001	> 100a
CH <sub>4</sub>	1.7	9-15a

### L'importance de l'eau sous forme liquide et solide.

Bien que seulement  $10^{-5}$  de l'abondance globale de H<sub>2</sub>O(g) est présent dans l'atmosphère, H<sub>2</sub>O(g) contribue de façon importante à l'effet de serre et contrôle le bilan radiatif global de la planète. Puisqu'en grande partie H<sub>2</sub>O(g) contribue au forçage radiatif positif, l'effet de serre naturel maintient en conséquence une température moyenne bien au dessus du point de fusion de H<sub>2</sub>O et permet à la vie d'exister. L'évaporation des océans, des lacs et des rivières est balancée par les précipitations au-dessus des continents et des océans ce qui conduit à un temps moyen de séjour de H<sub>2</sub>O(g) dans l'atmosphère à 10 jours comme indiqué dans la Table 1.2.<sup>4</sup> Cela signifie que le mélange de la vapeur d'eau sur une échelle globale est incomplet et conduit à une grande inhomogénéité spatiale de H<sub>2</sub>O(g). Par conséquent, un degré élevé de variabilité de [H<sub>2</sub>O(g)] existe.<sup>5-7</sup> Il est connu depuis longtemps qu'une fraction significative de la troposphère libre est sur ou sous-saturée en vapeur d'eau, dépendamment des conditions météorologiques ou des phénomènes de transport.<sup>6,8-10</sup> Ce fait, ainsi que les grandes fluctuations de températures qui accompagnent le climat dans le troposphère libre, souligne l'importance de la condensation et de l'évaporation qui tendent à rétablir l'équilibre thermodynamique de H<sub>2</sub>O(g). Comme nous allons le voir, l'eau est un élément qui participe directement aux réactions hétérogènes que ce soit au niveau de la haute troposphère ou de la basse stratosphère dans les régions froides ou tempérées.

### 1.3 Ozone stratosphérique et troposphérique

#### Ozone stratosphérique

Dans la stratosphère, l'oxygène et l'ozone absorbent des rayons UV qui pourraient causer des lésions irréversibles aux cellules organiques. Pour une longueur d'onde plus petite que 220 nm, l'oxygène stratosphérique absorbe la presque totalité de la radiation. Entre 220 et 330 nm, l'ozone stratosphérique joue son rôle de barrière protectrice contre les rayons UVB (280- 315), principalement responsable du cancer de la peau.<sup>11-13</sup> La présence d'ozone dans la stratosphère est donc essentielle au maintien de la vie sur Terre. La production d'ozone stratosphérique est décrite par le mécanisme de Chapman<sup>14</sup>, c'est-à-dire que la photolyse de O<sub>2</sub> par les UVB produit des O<sup>•</sup> qui réagissent avec O<sub>2</sub> et forme une molécule d'ozone stable par suite d'un choc moléculaire M et un dégagement de chaleur Q:



Une production nette d'ozone maximale est atteinte entre 25 et 30 km puisque les conditions d'ensoleillement et de pression sont optimales à ces altitudes, où l'on constate une concentration moyenne de 10 ppm. Puisque les CFC (CFCl<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CClF<sub>3</sub>...) présents dans la stratosphère sont persistants comme l'indique la Table 1.2 (> 100 ans), ils diffusent de la troposphère à la stratosphère où ils sont photodissociés par l'action des UV. La photodissociation des CFC entraîne la libération du chlore atomique dans la stratosphère qui est impliqué dans la destruction de l'ozone par le mécanisme suivant :



Où X est un catalyseur (Cl, Br, I, NO, OH...) tel que le chlore atomique qui est recyclé dans les réactions 1.5 et 1.6 et détruit l'ozone par un procédé auto catalytique. Cet « amincissement » de la « couche d'ozone » augmente le risque des maladies de la peau et de brûlures causées par le soleil.<sup>15</sup>



### Ozone troposphérique

Autant l'ozone stratosphérique nous protège des effets dangereux des UVB, l'ozone troposphérique est néfaste pour la santé en raison de ses fortes propriétés d'oxydant.<sup>16</sup> Depuis le début du siècle l'ozone troposphérique a globalement augmenté.<sup>17,18</sup> En effet, à l'ère préindustrielle la concentration en ozone était comprise entre 10 à 15 ppb dans les zones rurales tandis qu'aujourd'hui sa concentration atteint 40 ppb. Cette augmentation globale s'explique de nos jours par l'accroissement des concentrations en hydrocarbures COV (composés organiques volatiles) ainsi que des NO<sub>x</sub> par l'exploitation des combustibles fossiles<sup>19</sup>. Dans un premier temps, des radicaux OH sont produits de façon naturelle par la photodissociation de l'ozone suivi par une réaction avec H<sub>2</sub>O en phase gazeuse :



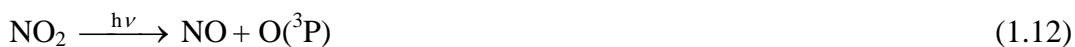
Les hydrocarbures RH sont alors réduits par les radicaux OH et oxygénés selon les réactions 1.9 et 1.10:



Par la suite, les radicaux peroxydes formés dans la réaction 1.10, oxydent le NO produit par les moteurs comme décrit par la réaction 1.11 :



Le NO<sub>2</sub> formé se photodissocie rapidement (réaction 1.12) pour  $\lambda < 420 \text{ nm}$  et permet la formation d'ozone en troposphère après un choc moléculaire M (réaction 1.13):



En présence d'oxygène, les radicaux alkoxy sont à leur tour oxydés:



La réaction 1.14 donne lieu à la formation de radicaux HO<sub>2</sub> qui transforment NO en NO<sub>2</sub> (réaction 1.15) et contribuent à la formation de l'ozone dans les équations 1.12 et 1.13:



Les conditions nécessaires à la formation de l'ozone sont :

- a) Une température locale plus élevée que 18°C
- b) Présence d'hydrocarbures
- c) Présence de NO<sub>x</sub>
- d) Ensoleillement (UV)

### 1.4 Caractérisation des aérosols atmosphériques et chimie hétérogène

Les particules atmosphériques sont présentes dans l’atmosphère et leurs concentrations ainsi que leurs compositions varient en fonction des lieux et de la météorologie. On définit le système particule/gaz tampon comme un aérosol tandis que le mot particule exclut le gaz. En moyenne il y a  $10^3$  particules  $\text{cm}^{-3}$  au dessus des océans,  $10^4$   $\text{cm}^{-3}$  dans les campagnes et  $10^5$   $\text{cm}^{-3}$  dans les milieux pollués.<sup>20</sup> Ces particules proviennent de différentes sources et sont classées en deux catégories : les particules primaires qui sont émises directement, ou par la conversion d’un gaz en particule que l’on nomme particules secondaires. Plus précisément, on classe les particules en quatre catégories qui sont réparties selon leur taille indiquée dans la Figure 1.3 et la Table 1.3 :

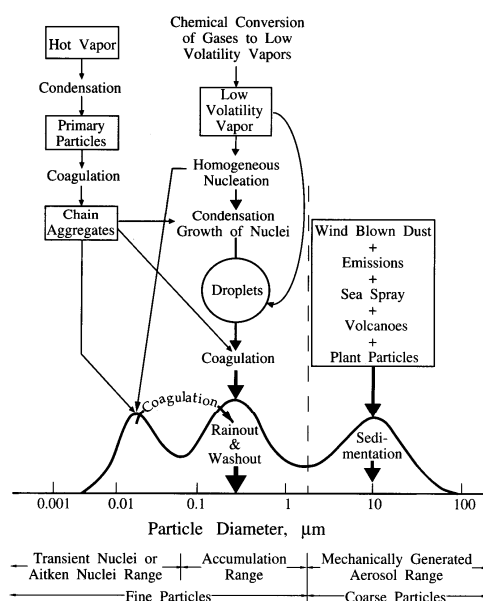


Figure 1.3 : Distribution des particules atmosphériques, particules fines et grossières entre 0.001 et 100 µm et procédé d’élimination et de formation.

Table 1.3 : Mode pour les différentes gammes de particules et temps de vie moyen.<sup>14</sup>

type de particules	diamètre d (µm)	temps de vie moyen	mode
Grossières (d > 2.5 µm)	D > 2.5	< 170 h	Aérosols générés mécaniquement
Fines (d < 2.5 µm)	0.1-2.5	140 à 170 h	Accumulation
	0.01-0.1	5 à 140 h	Aitken
Ultrafines (d < 0.01 µm)	0.001-0.01	0.1 à 5 h	Nucléation homogène

Comme indiqué dans la Table 1.3, les aérosols dont le diamètre est plus petit que 100 nm sont principalement formés par nucléation homogène des gaz semivolatils et par coagulation des particules plus petites. Ces particules ont un temps de vie inférieur à 5 heures due à la coagulation mais restent suspendues dans l'air sous l'effet du mouvement Brownien et sont peu affectées par l'effet gravitationnel. Par contre, les particules du mode Aitken ou celui du mode accumulation sont persistantes et peuvent demeurer dans l'atmosphère pendant plusieurs jours puisque le taux de coagulation est réduit alors que l'effet du mouvement brownien domine comparé à la sédimentation par gravitation. Le mode principal d'élimination des particules du mode d'Aitken et d'accumulation est le lavage de celles-ci par les pluies. Pour des particules grossières, l'effet de la diffusion s'estompe graduellement au profit de l'accélération gravitationnelle et la sédimentation est le procédé principal d'élimination. Ainsi, la vitesse de chute limite s'accroît avec l'augmentation de la taille. Typiquement, pour des particules grossières de 200  $\mu\text{m}$ , leur temps de vie est d'environ 10 minutes en considérant une hauteur de 1500 m.<sup>21</sup> Généralement, les particules grossières proviennent de l'érosion des sols, des particules biologiques, des pollens et des spores. A contrario, les particules fines sont souvent constituées de mélange de matières organiques et de sels. Par exemple, les particules de suie générées par les moteurs à combustion ou par les incinérateurs industriels ont un diamètre compris entre 0.05-0.35  $\mu\text{m}$  et font partie des particules fines.<sup>22-24</sup> La Table 1.4 donne les concentrations typiques de quelques aérosols que l'on trouve dans la troposphère<sup>25-27</sup> :

Table 1.4 : Concentrations et composition typiques des aérosols troposphériques.

Type	Concentrations ( $\text{cm}^{-3}$ )	Sources	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )
Campagne Continentale	$10^4$	Sources organiques	0.02 à 1.8
Non Urbain, continentale	$10^3$	Poussière minérale, carbone, nitrate, sulfate	Modes: Aitken, accumulation, grossière
Urbain	$>10^5$	Poussière minérale, carbone, nitrate, sulfate	Mode Aitken, accumulation, grossière
Désert	variable	Fe, Si, Al, Ca	$> 1$
Décomposition biologique	$< 10^4$	Sulfate, nitrate, ammonium, organique	0.1 à 0.4 $> 2$
Polaire	15-150	Sulfate, ammonium	0.15
Marin	100-400	Sels marins, sulfate	$> 0.6 \mu\text{m}$ (95% de la masse)
Troposphère libre	30	Sulfates	(0.2-0.5)

Le premier effet visible des particules sur l'environnement est la diminution de la visibilité dans les milieux urbains. Cette diminution de la luminosité est causée par le  $\text{NO}_2$  dans une proportion de 7% tandis que les particules participent à 93% de l'extinction totale.<sup>28</sup> Les particules jouent donc un rôle crucial dans l'extinction de la lumière visible et du proche ultraviolet (290 à 750 nm) qui dépend de leur composition, de leur taille ainsi que des conditions météorologiques comme montré sur l'illustration suivante :

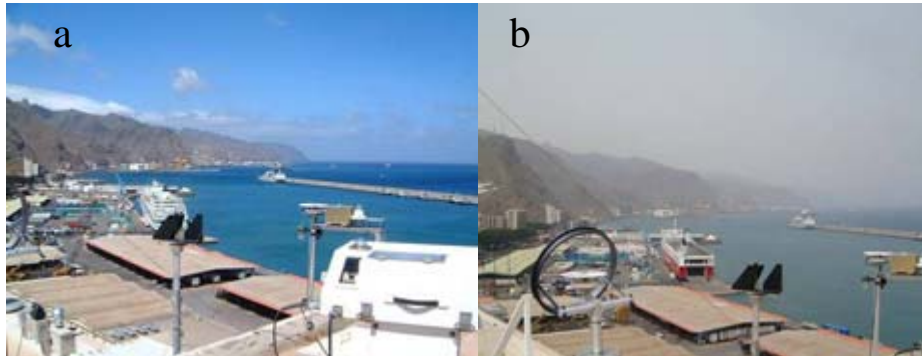


Figure 1.4 : Izana, Santa. cruz de Tenerife, MINATROC (juillet 2002) ; a) conditions pour lesquelles la concentration des particules est faible, b) conditions météorologiques permettant la formation d'un nuage de particules qui diffuse et absorbe la lumière.

Il existe trois types de diffusion dans l'atmosphère qui provoque l'extinction de la lumière dans les milieux urbains. Le premier type est la diffusion Rayleigh qui survient sur des particules dont le diamètre  $d$  est beaucoup plus petit que la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière. La diffusion Mie apparaît lorsque  $d \approx \lambda$  tandis que pour  $d \gg \lambda$  l'optique géométrique peut-être appliquée. Plus spécifiquement, la diffusion Mie est observée pour des particules dont le diamètre est compris entre 0.03 et 10  $\mu\text{m}$ . Il est clair que la diffusion Mie est prédominante dans l'atmosphère, étant donné que les particules les plus persistantes se trouvent dans le mode accumulation (0.1 à 2.5  $\mu\text{m}$ ).

Les particules atmosphériques jouent un rôle important aussi bien sur le plan radiatif que sur la composition de l'atmosphère. Un effet direct de la présence des particules est la diffusion de la lumière du soleil vers l'espace, ce qui mène à un bilan radiatif négatif. On parle alors de forçage radiatif négatif. De nos jours, en comparaison avec le début de l'ère industrielle, l'augmentation de la concentration des aérosols a eu pour effet de diminuer le forçage radiatif. Par contre, puisque les particules servent de noyaux de condensation pour la formation des nuages, les particules contribuent indirectement au réchauffement de la planète. Encore aujourd'hui, on ne sait pas exactement lequel de ces effets, directs ou indirects, domine dans le bilan global des aérosols sur le bilan radiatif comme indiqué par la barre d'incertitude sur la Figure 1.5 :

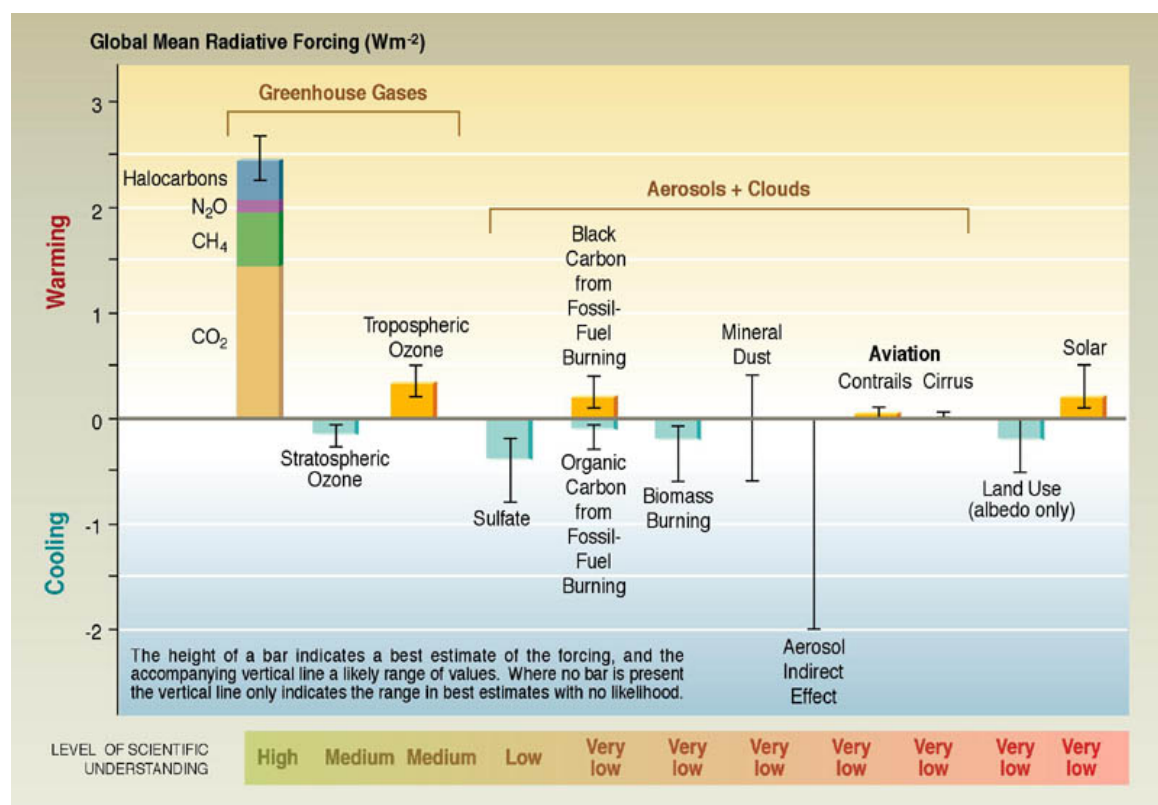


Figure 1.5 : Forçage radiatif pour différents gaz atmosphériques en faible concentration, comparé à celui mesuré pour les aérosols atmosphériques.<sup>29</sup>

En plus d'influencer le bilan radiatif de la planète, les particules peuvent être le siège de réactions hétérogènes compétitives avec la chimie en phase homogène. Dans un premier temps, les gaz atmosphériques diffusent vers la surface de l'aérosol. Lorsque le gaz entre en contact avec la surface, il existe une probabilité pour que les molécules soient capturées et réagissent pour former un produit.

Le dernier aspect important concernant les particules est leurs effets sur la santé. On sait depuis le début des années 60 que les composés organiques font partie intégrante des particules marines<sup>30-32</sup> et l'interaction de ces substances organiques avec des gaz traces de l'atmosphère peut augmenter leur hygroscopicité. C'est cette propriété qui permet à des substances beaucoup plus dangereuses d'être incorporées aux particules telles que les pesticides.<sup>33-35</sup> Par exemple, la sensation des yeux secs peut être causée dans certains cas par des substances organiques qui réduisent la tension des sécrétions lacrimales.<sup>36</sup> En général, le système respiratoire humain peut se débarrasser facilement des particules grossières par expectoration, ce qui n'est pas le cas pour la plupart des particules sous-microniques que l'on appelle aussi  $PM_1$  qui passent dans le système lymphatique après avoir été phagocytée.<sup>37-39</sup> Les substances toxiques contenues à la surface de ces particules sont libérées et peuvent causer des dégâts à long terme.

#### Aérosols de sel marin

Les aérosols de sel marin sont générés par deux mécanismes distincts<sup>40</sup> impliquant l'action du vent qui forme des vagues sur la mer. La première étape consiste en la formation d'une bulle d'air (film) dans les replis des vagues comme illustré sur la Figure 1.6a. Deux millisecondes après la formation du film, il éclate en formant des aérosols de sel de diamètre sous-micronique. Le creux ainsi formé est aussitôt comblé par les molécules de  $H_2O(l)$  adjacentes et conduit à la formation d'un jet de liquide vertical causant la formation de particules supplémentaires avec un diamètre  $> 2 \mu m$  (Figure 1.6b).

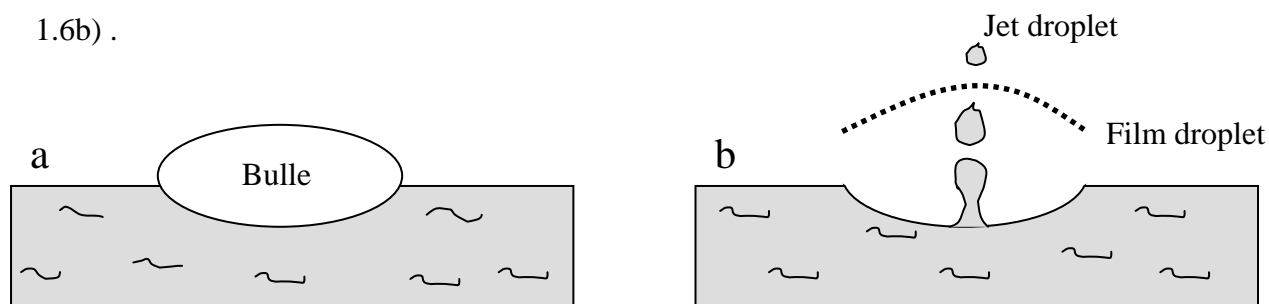


Figure 1.6: Schéma illustrant la formation des aérosols de sel marin : a) éclatement de la bulle et formation de particules submicroniques, b) formation d'un jet vertical de particules caractérisées par un diamètre supérieur à  $2 \mu m$ .

Les aérosols de sels atmosphériques sont constitués en grande partie de substances minérales, mais on y retrouve également des substances organiques<sup>41</sup> tels que des acides gras. La majorité de la substance minérale est composée de NaCl comme montré dans la Table 1.5 :

Table 1.5 : Concentration molaire des sels inorganiques présents dans l'eau de mer.<sup>42</sup>

Salt	Mass (g) into 1000 mL H <sub>2</sub> O
NaCl	23.477
MgCl <sub>2</sub>	4.981
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.917
CaCl <sub>2</sub>	1.102
KCl	0.664
NaHCO <sub>3</sub>	0.192
KBr	0.096
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.026
SrCl <sub>2</sub>	0.024
NaF	0.003

### 1.5 Espèces halogénées et capacité oxydante de l'atmosphère

La constante de vitesse du chlore atomique réagissant avec les hydrocarbures est au moins cinquante fois plus grande que celle des radicaux OH. De plus, des relevés ont indiqué que pour  $[Cl^*] > 10^4$  atome  $cm^{-3}$ , une oxydation importante des hydrocarbures est observée.<sup>43,44</sup> Par exemple, en ne considérant que la seule présence des radicaux OH, il serait impossible de constater une diminution importante des hydrocarbures dans la couche limite marine. Les halogènes possèdent donc une capacité oxydante qui contribuent à la modification de la composition de l'atmosphère. On sait aujourd'hui que les gaz présents dans la troposphère sont d'origine naturelle et anthropogénique. Par exemple, le chlorure de méthyle provient de la mer dans une proportion de 90% et est persistant dans la troposphère pendant une année et demie avec des concentrations moyennes de 530 ppt<sup>45</sup>. En revanche, le bromure de méthyle est présent dans la troposphère avec des concentrations moyennes de 9 à 10 ppt, ce qui correspond à une fraction équivalente à l'activité humaine et à l'activité biologique de la mer. En réalité, le CH<sub>3</sub>Br provenant de l'activité humaine est dû à l'exploitation agricole ainsi qu'aux émanations issues de l'utilisation de carburants.<sup>46</sup> Quant aux grandes concentrations de chlore mesurées sous la couche limite marine, dans les régions côtières tempérées ou dans les zones polaires, elles suggèrent l'existence de sources supplémentaires d'halogènes.



Par exemple, dans les régions polaires, les réactions hétérogènes des gaz atmosphériques de la forme HOX sur des surfaces de glace condensée et salée peuvent donner lieu à la volatilisation des halogènes<sup>47</sup>. De même, l'interaction des HOX avec des aérosols de sel marin expliquerait les concentrations de chlore atomique qui dépassent  $10^3 \text{ Cl cm}^{-3}$ . Une preuve de cette volatilisation est le déficit en chlore mesuré dans les aérosols de sel marin par l'action de réactions hétérogènes, avec des espèces réservoirs halogénés tel que les HOX de l'ordre de 35 ppt<sup>43</sup> tel que montré dans la réaction 1.16 :



De plus, les composés halogénés présents dans la couche limite ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  ;  $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) contrôlent l'abondance relative de l'ozone par un procédé auto-catalytique<sup>43,48</sup> qui explique la présence de brome ou de chlore dans la couche limite marine initié par la réaction 1.16 et mène à l'observation d'une diminution subite de  $[\text{O}_3]$  corrélée avec  $[\text{BrO}]$ .<sup>49-51</sup> Le mécanisme donnant lieu à ce phénomène est décrit dans les réactions 1.17 à 1.20 :



De plus, même si le rapport  $\text{Cl}^-/\text{Br}^- = 600$  défavorise  $\text{Br}^-$  au profit de  $\text{Cl}^-$ , pour des particules de sel marin se trouvant sous le point de déliquescence, un enrichissement en  $\text{Br}^-$  de la surface pourrait aussi faciliter la libération de composés bromés.<sup>52</sup> D'autre part, puisque la réaction 1.16 est le pas limitant aux réactions 1.17 à 1.20, il est important d'étudier les réactions hétérogènes de gaz de type HOX avec des surfaces atmosphériques contenant des sels.

## 1.6 Motivation du présent travail

Le présent travail se base sur des mesures en laboratoire effectuées sur des échantillons modèles pour l'atmosphère, afin d'étudier quelques réactions hétérogènes. Ces données expérimentales serviront de base à la compréhension des mécanismes qui découlent des mesures de la cinétique ainsi que des produits formés.

### Glaces atmosphériques

Il est connu depuis le début les années 80 que le « trou » d'ozone stratosphérique formé lors du printemps en antarctique est causé par des réactions hétérogènes qui surviennent sur les nuages de glace à des températures aussi basse que  $-85^{\circ}\text{C}$ . Ces nuages portent le nom de PSC I (Polar Stratospheric Cloud) et sont composés de glace et d'acide nitrique trihydraté. Lorsque les températures descendent sous  $-90^{\circ}\text{C}$ , les PSC II sont constitués de cristaux de glace pure.<sup>53</sup> On soupçonne que certaines réactions hétérogènes similaires pourraient se produire sur les cirrus ou sur les traînées de condensations d'avions dans la haute troposphère. Le temps de vie de ces cirrus est donc un paramètre qui pourrait être limitant du point de vue des réactions hétérogènes et une étude sur la cinétique de condensation et d'évaporation permettrait d'estimer le temps de vie de ces nuages de glace et de permettre l'amélioration de nos connaissances fondamentales.

### Glace salée et aérosol sous la couche limite

Dans les zones polaires les concentrations anormalement élevées de gaz halogénées suggèrent l'existence de sources supplémentaires d'halogène. Comme dit précédemment, la volatilisation des halogènes proviendrait des aérosols de sels marins mais aussi de l'interaction des gaz atmosphériques avec des glaces salées à des températures de la couche limite marine dans les régions polaires. Les mesures cinétiques ainsi que la mesure des produits de réaction seront utiles afin d'obtenir des données fiables pouvant être utilisées dans les modèles. Effectivement, les modèles tiennent compte d'un grand nombre de réactions en phase homogène et hétérogène afin d'expliquer l'oxydation des hydrocarbures et la diminution de la concentration d'ozone locale reliée à une augmentation subite de  $[\text{BrO}]$ .

Ce travail se sépare en trois chapitres répartis de la manière suivante :

- 1) - Expérience sur la mesure des taux d'évaporation et de condensation de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  sur différents types de glace en fonction de la température dans un réacteur à écoulement à basse pression.
  - Mesure des paramètres thermodynamiques des glaces étudiées ainsi que de la pression d'équilibre.
  - Estimation du temps de vie des particules de glace troposphérique à partir des données cinétiques.
  - Compréhension des mécanismes complexes d'interaction se produisant sur différents types de glace.
  
- 2) - Mesure de la réaction hétérogène du  $\text{HOCl}$  sur des glaces salées et congelées à des températures typiques de la basse troposphère polaire et étude des produits de réactions.
  
- 3) - Construction d'un réacteur à pression atmosphérique en régime laminaire afin d'étudier l'interaction de  $\text{HOBr}$ ,  $\text{HOCl}$  et  $\text{HNO}_3$  sur des aérosols de sel marin à température ambiante.
  - Etude de l'effet de matières organiques dans les aérosols de sel marin, concernant la cinétique de capture  $\gamma$  en fonction de l'humidité relative (hr).
  - Effet de l'acidité des aérosols de sel sur la valeur de  $\gamma$ .
  - Métrologie des sels marins.

## 1.7 Références

- (1) Seinfeld, J. H.; Pandis, S. P.: Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley & Sons, Inc, 6-8, (1998).
- (2) Kiehl, J. T.; Trenberth, K. E.: Earth's annual global mean energy budget Bulletin of the American Meteorological Society, 78, 197-208, (1997).
- (3) WMO: IPCC Second Assessment Climat Change, 63, (1995).
- (4) Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC):  
[http://www.grida.no/climate/ipcc\\_tar/](http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/)
- (5) Shaw, R. A.: Supersaturation intermittency in turbulent clouds, Journal of the Atmospheric Sciences, 57, 3452-3456, (2000).
- (6) Spichtinger, P.; Gierens, K.; Smit, H. G. J.; Ovarlez, J.; Gayet, J. F.: On the distribution of relative humidity in cirrus clouds, Atmospheric Chemistry and Physics, 4, 639-647, (2004).
- (7) Shine, K. P.; Sinha, A.: Sensitivity of Earth's climate to height-dependent changes in the water mixing ratio, Nature, 354, 382-384, (1991).
- (8) Jensen, E. J.; Toon, O. B.; Vay, S. A.; Ovarlez, J.; May, R.; Bui, T. P.; Twohy, C. H.; Gandrud, B. W.; Pueschel, R. F.; Schumann, U.: Prevalence of ice-supersaturated regions in the upper troposphere: Implications for optically thin ice cloud formation, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 106, 17253-17266, (2001).
- (9) Gierens, K.; Brinkop, S.: A model for the horizontal exchange between ice-supersaturated regions and their surrounding area, Theoretical and Applied Climatology, 71, 129-140, (2002).
- (10) Gierens, K.; Spichtinger, P.: On the size distribution of ice-supersaturated regions in the upper troposphere and lowermost stratosphere, Annales Geophysicae-Atmospheres Hydrospheres and Space Sciences, 18, 499-504, (2000).
- (11) Fahey, D. W.: Twenty questions and answers about the ozone layer, Scientific assesment of ozone depletion, World meteorological organization, United nations environment programme, National oceanic and atmsospheric administration, National aeronautics and spacee administration, European commission.
- (12) Besaratinia, A.; Synold, T. W.; Chen, H. H.; Chang, C.; Xi, B.; Riggs, A. D.; Pfeifer, G. P.: DNA lesion induced by UNA1 anb B radiation in human cells: comparative analyses in the overall genome and in the p53 tumor suppressor gene, PNAS, 102, 10 058-10 063, (2005).
- (13) Pfeifer, G. P.; You, Y. H.; Besaratinia, A.: Mutation induced by ultraviolet light, Mutation research-fundamental and molecular mechanisms of mutagenesis, 571, 19-31, (2005).

- (14) Hobbs, P. V., Introduction to Atmospheric Chemistry, Cambridge University Press, (2000).
- (15) Slaper, H.; Velders, G. J.; Daniel, J. S.; Gruijl, F. R.; van der Leun, J. C.: Estimates of ozone depletion and skin cancer incidence to examine the Vienna Convention achievements, *Nature*, 384, 256-258, (1996).
- (16) Mauzerall, D. L.; Sultan, B.; Kim, N.; Bradford, D. F.: NO<sub>x</sub> emission from large point sources: variability in ozone production, resulting health damages and economic costs, *Atmospheric Environment*, 39, 2851-2866, (2005).
- (17) Pitts, J. N.; Biermann, H. W.; Winer, A. M.; Tuazon, E. C.: Spectroscopic identification and measurement of gaseous nitrous-acid in dilute auto exhaust, *Atmospheric Environment*, 18, 847-854, (1984).
- (18) Kirchstetter, T. W.; Harley, R. A.; Littlejohn, D.: Measurement of nitrous acid in motor vehicle exhaust, *Environmental Science & Technology*, 30, 2843-2849, (1996).
- (19) Febo, A.; Perrino, C.: Measurement of high- concentration of nitrous-acid inside automobiles, *Atmospheric Environment*, 29, 345-351, (1995).
- (20) Hobbs, P. V.: Introduction to atmospheric chemistry, *Ice Physics*; Oxford University Press: Oxford; p 397, (1969).
- (21) Hinds, W. C.: *Aerosol Technology*, Wiley, (1982).
- (22) Hildemann, L. M.; Markowsky, G. R.; Jones, M. C.; Cass, G. R.: Submicrometer aerosol mass distributions of emissions from boilers, fireplaces, automobiles, diesel trucks, and meat-cooking operations, *Aerosol Sciences and Technology*, 14, 138-152, (1991a).
- (23) Hildemann, L. M.; Masurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Quantitative characterization of urban sources of organic aerosol by high-resolution gas chromatography, *Environmental Science & Technology*, 25, 1311-1325, (1991b).
- (24) Ondov, J. M.; Wexler, A. S.: Where do particulate toxins reside? An improved paradigm for the structure and dynamics of the urban mid-Atlantic aerosol *Environmental Science & Technology*, 32, 2547-2555, (1998).
- (25) Pandis, S. N.; Wexler, A. S.; Seinfeld, J. H.: Dynamic of tropospheric aerosols, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 9646-9659, (1995).
- (26) Sverdrup, G. M.; Whitby, K. T.: Determination of submicron atmospheric aerosol size distributions by use of continuous analog sensors *Environmental Science & Technology*, 11, 1171-1176, (1977).
- (27) Fitzgerald: Marine aerosols- A review, *Atmos. Env*, 25A, 533-545, (1991).

- (28) Groblicki, P. J.; Wolff, G. T.; Countess, R. J.: Visibility Reducing Species in the Denver Brown Cloud I, *Atmospheric Environment*, 15, 2473-2484, (1981).
- (29) Climate Change 2001: Working Group I,
- (30) Blanchard, D. C.: Sea-to-air transport of surface active material, *Science*, 146, 396, (1964).
- (31) Frew, N. M.; Goldman, J. C.; Dennett, M. R.; Johson, A. S.: Impact of phytoplankton-generated surfactants on air-sea gas-exchange, *Journal of Geophysical Research Oceans*, 95, 3337-3352, (1990).
- (32) Brimblecombe, P.; Latif, M. T.: Rediscovering atmospheric surfactants, *Environmental Chemistry* 1, 11-12, (2004).
- (33) Hearn, J. D.; Smith, G. D.: Measuring rates of reaction in supercooled organic particles with implications for atmospheric aerosol, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 2549-2551, (2005).
- (34) Glotfelty, D. E.; Seiber, J. N.; Liljedahl, A.: Pesticides in fog, *Nature*, 325, 602 - 605, (1987).
- (35) Zhang, Q. I.; Anastasio, C.: Chemistry of fog waters in California's Central Valley—Part 3: concentrations and speciation of organic and inorganic nitrogen *Atmospheric Environment* 35, 5629-5643, (2001).
- (36) Vejrup, K. V.; Wolkoff, P.: Linear alkylbenzene sulfonates in indoor floor dust, *Science of Total Environment*, 300, 51-58, (2002).
- (37) Saxena, P.; Hildemann, L. M.; McMurry, P. H.; Seinfeld, J. H.: Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 100, 18755-18770, (1995).
- (38) Shulman, M. L.; Charlson, R. J.; Davis, E. J.: The effects of atmospheric organics on aqueous droplet evaporation, *Journal of Aerosol Science*, 28, 737-752, (1997).
- (39) Kiss, G.; Varga, B.; Gelencser, A.; Krivacsy, Z.; Molnar, A.; Alsberg, T.; Persson, L.; C., H. H.; Facchini, M. C.: Characterization of polar organic compounds in fog water, *Atmospheric Environment*, 35, 2193-2200, (2001).
- (40) Yokouchi, Y.; Noijiri, Y.; Barrie, L. A.; Toom-Sautry, D.; Machida, T.; Inuzuka, Y.; Akimoto, H.; Li, H. J.; Fujinuma, Y.; Aoki, S.: A strong source of methyl chloride to the atmosphere from tropical coastal land, *Nature*, 403, 295-298, (2000).
- (41) Murphy, D. M.; Thomson, D. S.; Mahoney, T. M. J.: In situ measurements of organics, meteoritic material, mercury, and other elements in aerosols at 5 to 19 kilometers, *Science*, 282, 1664-1669 (1998).

- 
- (42) Lyman, J.; Fleming, R. H.: Composition of sea water, Scripps Institution of Oceanography, 93, 134-146, (1939).
- (43) Vogt, R.; Crutzen, P. J.; Sander, R.: A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer, *Nature*, 383, 327-330, (1996).
- (44) Wingenter, O. W.; Kubo, M. K.; Blake, N. J.; Smith Jr, T. W.; Blake, D. R.; Rowland, F. S.: Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights, *Journal of Geophysical Research*, 101, 4331-4340, (1996).
- (45) Yokochi, Y.; Nojiri, Y.; Barrie, L. A.; Toom-Sautry, D.; Machida, T.; Inuzuka, Y.; Akimoto, H.; Li, H. J.; Fujinuma, Y.; Aoki, S.: A strong source of methyl chloride to the atmosphere from tropical coastal land, *Nature*, 403, 295-298, (2000).
- (46) Santschi, C.: Heterogeneous reactions of tropospheric trace-gases on solid model aerosol surface: a laboratory study, Thèse 2746, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- (47) Barrie, L.; Platt, U.: Arctic tropospheric chemistry: an overview., *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology.*, 49, 450-454, (1997).
- (48) Mozurkewich, M.: Mechanisms for the release of halogens for sea-salt particles by the free radical reactions, *Journal of Geophysical Research*, 100, 14199, (1995).
- (49) Hebestreit, K.; Stutz, J.; Rosen, D.; Matveiv, V.; Peleg, M.; Luria, M.; Platt, U.: DOAS measurements of tropospheric bromine oxide in mid-latitudes, *Science*, 283, 55-57, (1999).
- (50) Nagao, I.; Matsumoto, K.; Tanaka, H.: Sunrise ozone destruction found in the subtropical marine boundary layer *Geophysical Research Letters* 26, 3377-3380 (1999).
- (51) Galbally, I.; Bentley, S.; Meyer, C.: Mid-latitude marine boundary-layer ozone destruction at visible sunrise observed at Cape Grim, Tasmania, 41 degrees 5. , *Geophysical Research Letters*, 27, 3841-3844 (2000).
- (52) Ghosal, S.; Shbeeb, A.; Himminger, J. C.: Implication for the seasonal variations in Arctic ozone, *Geophysical Research Letters*, 27, 1879-1882, (2000).
- (53) Zondlo, M. A.; Hudson, P. K.; Prenni, A. J.; Tolbert, M. A.: Chemistry and microphysics of polar stratospheric clouds and cirrus clouds *Annual Review of Physical Chemistry* 51, 473, (2000).





## Chapitre 2

### 2. Montage expérimental

#### 2.1. Réacteur à écoulement en régime moléculaire

Un réacteur à écoulement basse pression est utilisé afin de mesurer les réactions hétérogènes de gaz atmosphériques sur des surfaces réactives. A très basses pressions, c'est-à-dire à moins de  $10^{-3}$  Torr, les chocs moléculaires sur les parois du réacteur sont prédominants tandis que les collisions molécule-molécule sont négligeables et l'on dit du système qu'il se trouve en régime moléculaire. Dans ce cas précis, la loi de Maxwell-Boltzmann de la distributions des vitesses peut-être utilisée.

Le principe de base est d'effectuer des mesures en présence et en absence de substrats solides afin de mesurer la cinétique de disparition de gaz atmosphériques. Deux types de mesures peuvent être effectués : les mesures en régime stationnaire ainsi que les expériences en régime transitoire.

### Expérience en régime stationnaire

Les expériences en régime stationnaire sont utilisées lorsqu'il est possible de mesurer des réactions relativement lentes. Lorsqu'un flux est introduit dans le réacteur, après un temps transitoire, le flux sortant  $F_{out}$  en absence de substrat devient égal au flux entrant  $F_{in}$ . Lorsqu'une surface solide  $S$  est subitement exposée au gaz trace  $G$  (2.1a), une partie du gaz est perdue de la phase gazeuse vers la surface (2.1b) tandis qu'un produit de réaction  $R$  est formé (2.1c). Lorsque la surface n'est plus exposée au gaz, le flux initial  $F_{in}$  est restauré (2.1d) tandis que la production de  $R$  revient à zéro (2.1e). En plus de la cinétique, il est possible d'extraire de ces expériences le bilan de masse entre les produits perdus et formés sur la surface.

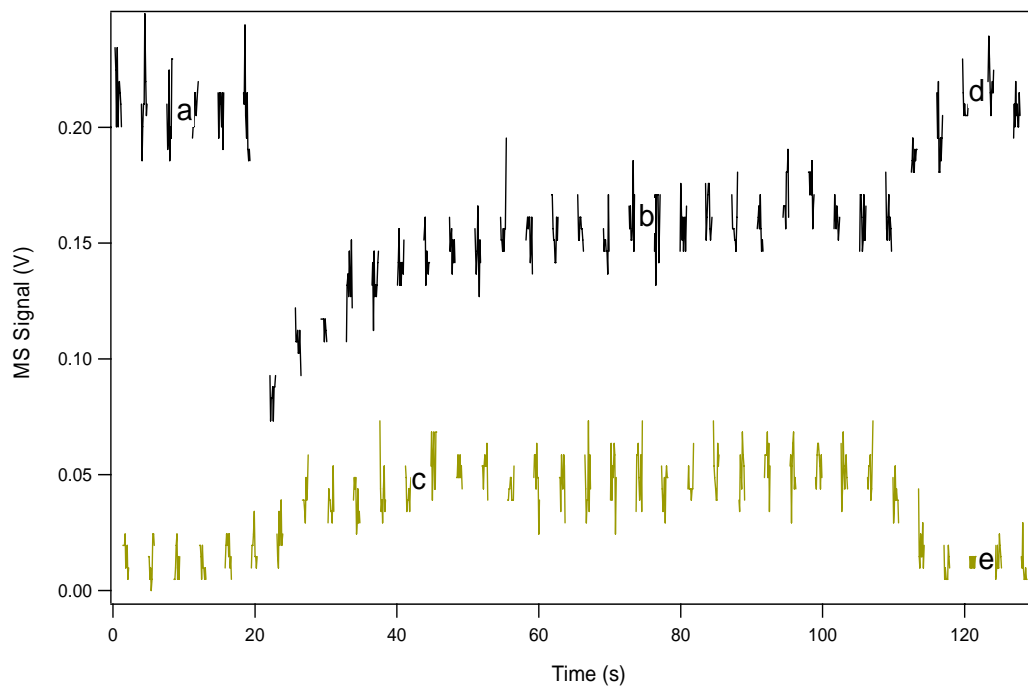


Figure 2.1: Expérience cinétique en régime stationnaire utilisant un orifice de fuite de 14 mm. a) et d) correspondent aux flux de gaz en absence de surface réactive tandis que b) est le flux en présence d'une surface réactive. Le signal c) indique la formation d'un produit due à la réaction hétérogène du gaz avec le substrat. Lorsque le substrat est à nouveau isolé du réacteur, la formation du produit c) cesse en e).

### Expérience en régime transitoire

Ce mode est désigné pour mesurer la cinétique de capture pour des temps d'interaction plus petits que la seconde ou si l'utilisation de petites doses est souhaitée.

Un pulse de gaz est admis dans le réacteur en absence de surface solide comme illustré sur la Figure 2.2a. Un second pulse de gaz contenant le même nombre de molécule est introduit dans le réacteur en présence d'une surface solide réactive (Figure 2b). Ce qui provoque une décroissance plus rapide du pulse par la capture du gaz sur la surface. L'avantage principal de cette méthode est la résolution en temps élevée ainsi que la simplicité des bilans de masse.

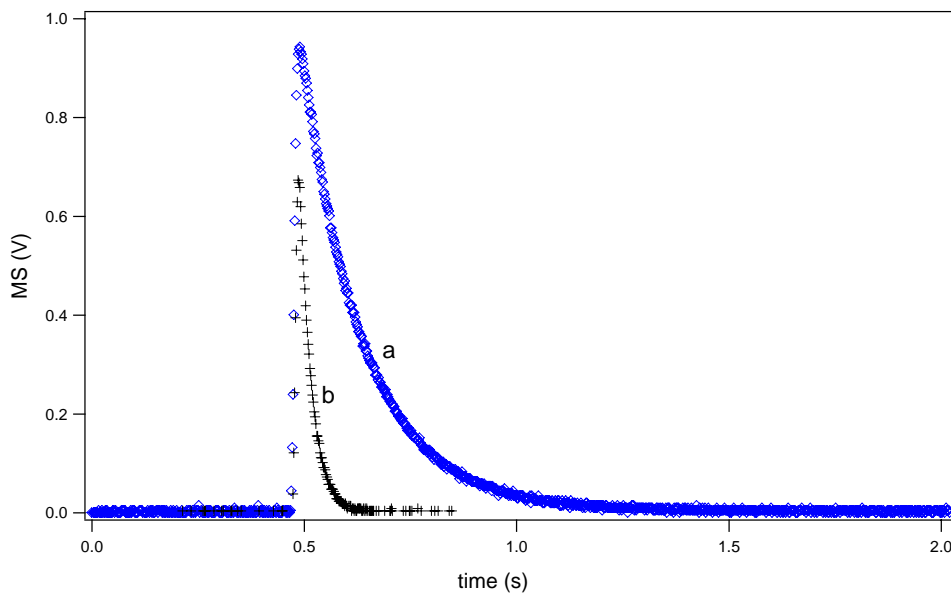


Figure 2.2 : Flux de gaz s'échappant du réacteur en fonction du temps pour des expériences typiques en régime transitoire. Le pulse de référence est admis dans le réacteur lorsque la surface est respectivement non-exposée (a) et exposée au gaz (b).

### 2.1.1 Principe général de fonctionnement : réacteur à écoulement en regime moléculaire

Les expériences ont été effectuées dans un réacteur à écoulement à basse pression teflonné (Teflon, Dupont FEP 120 suspension). Une description détaillée de cette technique est décrite par Caloz et al.<sup>6</sup> Cette section rapellera brièvement les caractéristiques principales de l'appareillage comme illustré sur la Figure 2.3 :

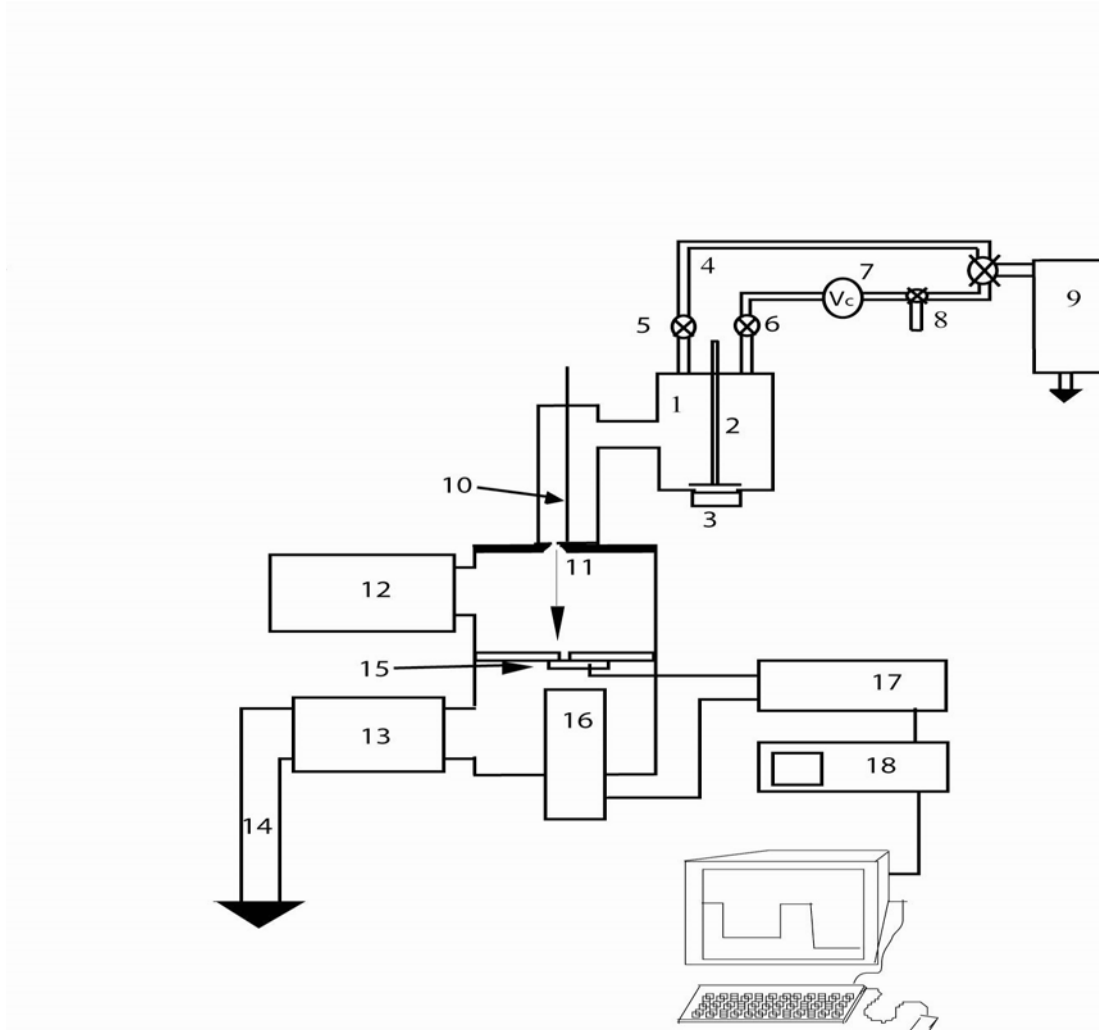


Figure 2.3 : Plan schématique du réacteur à écoulement à basse pression. 1) réacteur à écoulement, 2) bouchon, 3) porte échantillon, 4) ligne d'injection, 5) vanne d'injection, 6) vanne pulsée, 7) volume calibré, 8) admission des gaz, 9) pompe primaire, 10) sélection des orifices, 11) chambre supérieure, 12) pompe cryogénique, 13) pompe turbomoléculaire, 14) pompe primaire, 15) interrupteur du faisceau moléculaire, 16) spectromètre de masse, 17) lock-in amplifieur, 18) oscilloscope.

Cet appareil est composé d'une ligne d'injection en verre (4) relié à un volume calibré (7) utilisé pour les calibrations. La ligne d'injection est remplie avec un gaz dont la pression est comprise entre 0.5 et 10 Torr et mesurée par une jauge de pression Baratron (MKS Baratron 122AA-00010AB). Le gaz contenu dans la ligne d'injection est ensuite admis dans le réacteur en ouvrant une vanne sur un capillaire de 0.2 mm ou en utilisant une vanne pulsée qui s'ouvre pour quelques millisecondes. Le flux entrant dans le réacteur est généralement compris entre  $10^{13}$  à  $10^{16}$  molécule  $s^{-1}$  ce qui correspond respectivement à  $10^{10}$  et  $10^{12}$  molécule  $cm^{-3}$ . Le temps de résidence moyen des molécules dépend de leur masse, de la température du réacteur, du flux de gaz admis dans le réacteur et du diamètre de l'orifice de fuite qui peut être choisi en tournant un plateau mobile (10) percé de quatre orifices circulaires (14, 8, 4 et 1 mm).

Les espèces gazeuses qui s'échappent du réacteur à écoulement par l'orifice (10) sont mesurées par un spectromètre de masse (Balzers QMA 421). Le spectromètre (16) de masse est monté dans la partie inférieure de la chambre d'analyse pompée différentiellement par une pompe cryogénique (12) et turbomoléculaire (13). Ce système de pompage différentiel est utilisé afin de réduire au maximum la pression contenue dans la chambre d'analyse et permet la formation d'un faisceau moléculaire effusif au niveau de l'orifice de fuite (10). De plus, avant d'atteindre la tête du spectromètre de masse, le flux moléculaire est modulé par une roue sectionnée qui tourne à une fréquence de 225 Hz (15). Le spectromètre de masse mesure l'intensité du faisceau moléculaire modulé tandis qu'un « lock-in amplifieur » (17) (Stanford Research SRS 830 DSP) permet de séparer les contributions provenant du réacteur et de la chambre d'analyse. Afin de réduire au maximum le bruit de fond, un tore d'acier rempli d'azote liquide entoure la tête du spectromètre de masse et agit comme une pompe cryogénique, ce qui diminue la pression d'un facteur de dix au minimum.

### **2.1.2 Principe de mesures en régime stationnaire**

Afin d'étudier les propriétés cinétiques de substrats maintenus à basse température, un support cryogénique a été utilisé. Le support cryogénique est placé sous le réacteur à écoulement à l'emplacement du porte échantillon (3) illustré sur la Figure 2.3 et initialement isolé par un bouchon (2). Ce support sera décrit plus en détail un peu plus loin. Sous conditions d'écoulement moléculaire, les molécules admises dans le réacteur subissent de nombreuses collisions avec les parois avant de s'échapper par l'orifice de fuite. De façon quantitative on

exprime le nombre de collisions moyennes  $Z_1$  d'une molécule avec les parois du réacteur par  $\text{cm}^2$  et par seconde :

$$Z_1 = \frac{\bar{c}}{4V} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{1}{4V} \quad (2.1)$$

où  $T$  est la température du réacteur,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $M$  la masse molaire en  $\text{kg}$  et  $V$  le volume du réacteur en  $\text{cm}^3$ . De plus, les molécules s'échappent par l'orifice de fuite dans un temps moyen  $\tau$  qui est inversement proportionnel à la constante  $k_{\text{esc}} = 1/\tau$ . En effet, si on multiplie  $Z_1$  de l'équation 2.1 par la surface géométrique de l'orifice de sortie  $A_{\text{esc}}$  en  $\text{cm}^2$ , nous calculons la constante  $k_{\text{esc}}$  exprimé en  $\text{s}^{-1}$ :

$$k_{\text{esc}} = Z_1 A_{\text{esc}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{A_{\text{esc}}}{4V} \quad (2.2)$$

où chaque collision que subit une molécule avec la surface  $A_{\text{esc}}$  conduit à sa disparition du réacteur. Lorsque le système atteint l'état stationnaire, le flux entrant  $F_{\text{in}}$  est égal au flux sortant  $F_{\text{out}}$ . Lorsque la surface à étudier est exposée au gaz, on définit la fréquence de collision moyenne  $\omega$ , par seconde et par molécule sur la surface  $A_S$  (en  $\text{cm}^2$ ) :

$$\omega = Z_1 A_S \quad (2.3)$$

Le coefficient de capture  $\gamma$ , quant à lui, exprime la probabilité pour qu'une molécule soit perdue de la phase gazeuse après une collision avec la surface géométrique  $A_S$  :

$$k_c = \gamma \omega \quad (2.4)$$

où  $k_c$  est la constante de condensation (ou  $k_{\text{ads}}$  pour adsorption), en  $\text{s}^{-1}$  sur la surface  $A_S$ , mesurée pour des réactions de premier ordre :

$$k_c = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} \quad (2.5)$$

Puisque  $k_{\text{esc}}$  est compétitif avec  $k_c$  on obtient le bilan de masse suivant :

$$\frac{dN}{dt} = F_{\text{in}} - F_{\text{out}} - k_c N = 0 \quad (2.6)$$

où  $N$  est le nombre de molécules dans le réacteur en régime stationnaire,  $F_{\text{out}} = k_{\text{esc}}N$  et  $F_c = k_c N$  est le taux de réaction des molécules, en molécule  $\text{s}^{-1}$ , sur la surface réactive  $A_S$ . En réarrangeant les termes de l'équation 2.6, il apparaît que

$$\gamma = \frac{k_{\text{esc}}}{\omega} \left( \frac{F_{\text{in}}}{F_{\text{out}}} - 1 \right) \quad (2.7)$$

ce qui implique que la probabilité de réaction  $\gamma$  est fonction de la décroissance relative du flux sortant  $F_{\text{out}}$  lorsque l'échantillon est exposé au gaz par rapport à  $F_{\text{in}}$ , en compétition avec  $k_{\text{esc}}$ .

### 2.1.3 Expériences des vannes pulsées

Les expériences des vannes pulsées consistent à introduire dans le réacteur un pulse d'un gaz pour étudier sa décroissance exponentielle lorsque l'échantillon est exposé ou non au gaz. Lorsque l'échantillon est isolé du réacteur (expérience de référence), le pulse décroît exponentiellement de sorte que  $N = N_0 \exp(-k_{\text{esc}}t)$ . Ce pulse est tracé sur une échelle semi-logarithmique afin d'extraire  $k_{\text{esc}}$ . Lorsque l'échantillon est exposé au pulse de gaz, la désorption et l'adsorption d'un gaz  $G$  sont compétitives avec la constante  $k_{\text{esc}}$  comme illustré par la réaction 2.8 :



En présence d'un échantillon, la mesure de la constante de décroissance  $k_{\text{dec}}$  est la somme de la constante de condensation  $k_c$  et de la constante  $k_{\text{esc}}$ , c'est-à-dire que  $k_{\text{dec}} = k_c + k_{\text{esc}}$ . En mesurant la constante de décroissance  $k_{\text{dec}}$ , on déduit  $k_c$  en utilisant les valeurs mesurées de  $k_{\text{esc}}$ . Ainsi le calcul de  $\gamma$  sur la base des vannes pulsées est donné dans l'équation 2.9 :

$$\gamma = \frac{k_{\text{dec}} - k_{\text{esc}}}{\omega} \quad (2.9)$$

### 2.1.4 Fabrication de glace pure dans un réacteur à écoulement à basse pression

Les échantillons ont été préparés in situ dans un support cryogénique dans l'intervalle 130 à 210 K en utilisant un régulateur de température Series 900 EUROTHERM.

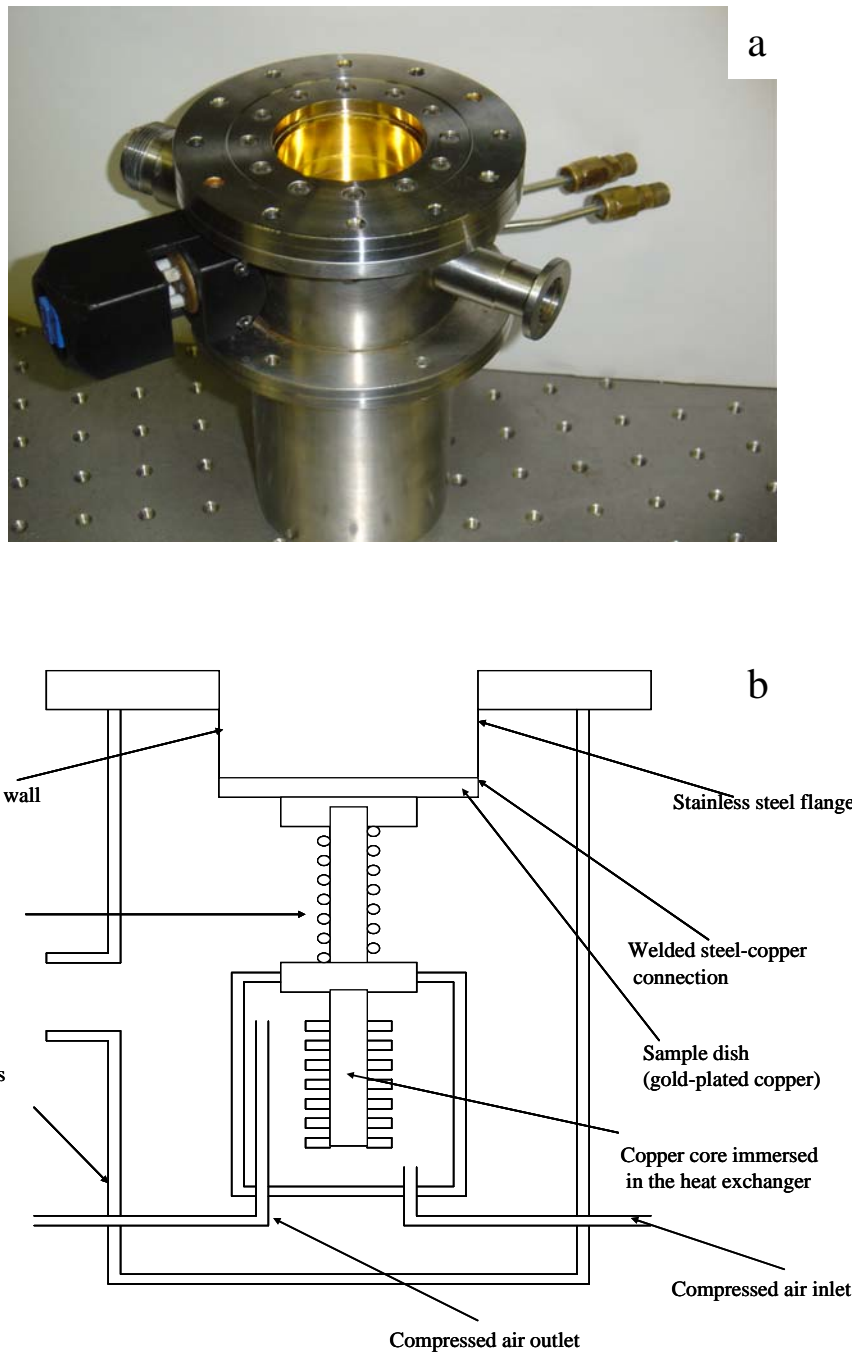


Figure 2.4 : a) Photographie du support cryogénique, b) plan de coupe du support cryogénique.



Cinq différents types de glace ont été étudiés afin de mesurer la cinétique de condensation de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  en fonction de la température pour différentes doses de vapeur d'eau. Chaque échantillon a été préparé en utilisant de l'eau bidistillée dégazée (18.2 M $\Omega$ ).

La glace massique ou Bulk (B) a été préparée en versant 5 mL d'eau bidistillée et pompée, dans le support cryogénique ensuite refroidi à un taux de 0.2 K s<sup>-1</sup>. La glace est maintenue à 240 K pendant 20 minutes afin d'éviter la croissance de tension dans l'échantillon. Ensuite, elle est refroidie à une température comprise dans l'intervalle 160 et 210 K à un taux de 0.2 K s<sup>-1</sup>. Comme illustré sur la Figure 2.5a, un échantillon typique de glace B apparaît blanc du à la rugosité qui diffuse la lumière.

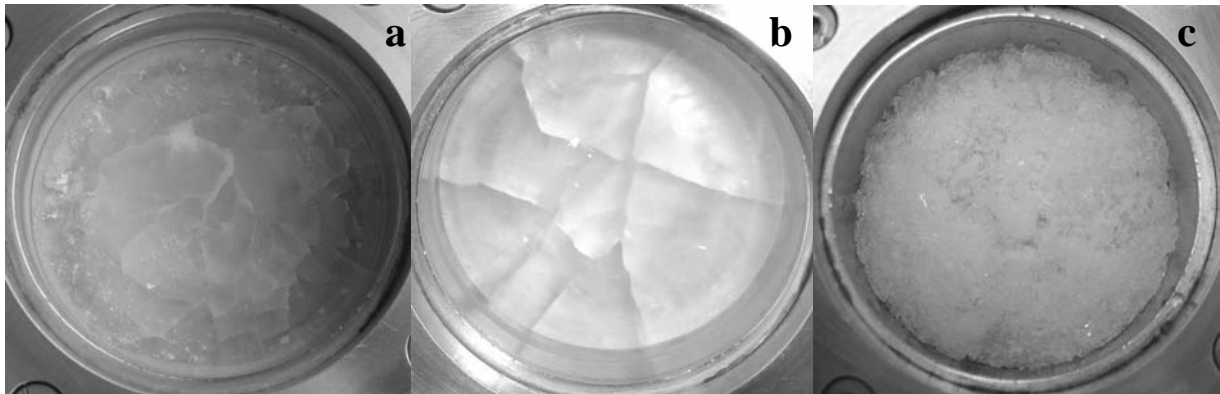


Figure 2.5: Echantillon de glace B (a); glace SC (b) et glace S (c) préparée dans le support cryogénique dont le diamètre est de 4.74 cm. La photographie a été prise à température ambiante.

La glace condensée (C) a été préparée par condensation de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  sur le support cryogénique maintenu à 180 K afin de former de la glace hexagonale.<sup>2</sup> Plusieurs paramètres comme le taux d'admission de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , le temps de résidence et la température de dépôt, peuvent être ajustés pour préparer la glace C. Dans le présent travail, nous avons fait varier le taux d'admission ainsi que le temps de résidence de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  pour changer  $[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$  dans le réacteur. Trois différentes concentrations ont été utilisées afin de former la glace C menant aux glaces C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>. Par exemple, pour former une glace C<sub>2</sub>, un orifice de 8 mm et un taux de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  de  $3.9 \times 10^{17}$  molécule s<sup>-1</sup> ont été utilisés pour obtenir  $[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = (7.1 \pm 0.5) \times 10^{13}$  molécule cm<sup>-3</sup>. Dans ce cas, 75% de la valeur initiale de  $F_{\text{in}}$  de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  disparaît de la phase gazeuse pour former une glace C<sub>2</sub> à 180 K. La déposition a été effectuée pendant 10 minutes afin de former un film de glace C<sub>2</sub> de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur  $(0.75 \times 3.9 \times 10^{17} \text{ molécule s}^{-1} \times 600 \text{ s}) / (1.0 \times 10^{15}$

molecule  $\text{cm}^{-2} \times 17.65 \text{ cm}^2$ ). Les paramètres utilisés pour former les glaces de type C sont résumés dans la Table 2.1.

Table 2.1: Paramètres de déposition de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  pour les glaces de type C.

Type de glace C	Temps de déposition (min)	Temperature de déposition (K)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	$[\text{H}_2\text{O}]$ (molecule $\text{cm}^{-3}$ )	Orifice de fuite (mm)	Taux de condensation $F_{\text{in}} - F_{\text{out}}$ ( $\pm 5 \times 10^{13} \# \text{s}^{-1}$ )	Taux initial d'admission $F_{\text{in}}$ ( $\pm 5 \times 10^{13} \# \text{s}^{-1}$ )
$\text{C}_1$	50	180	2	$(7.1 \pm 0.5) \times 10^{12}$	8	$3 \times 10^{16}$	$4.1 \times 10^{16}$
$\text{C}_2$	10	180	4	$(7.1 \pm 0.5) \times 10^{13}$	8	$3 \times 10^{17}$	$3.9 \times 10^{17}$
$\text{C}_3$	10	180	5	$(4.4 \pm 0.9) \times 10^{15}$	1	$4 \times 10^{17}$	$4.0 \times 10^{17}$
K (cubic)	10	130	5	$(4.4 \pm 0.9) \times 10^{15}$	1	$4 \times 10^{17}$	$4.2 \times 10^{17}$

Les paramètres de déposition utilisés pour générer la glace cubique (K) sont les mêmes que pour la glace  $\text{C}_3$  exceptés pour la température (Table 2.1). Dans ce cas, la température du support cryogénique est réduite à 130 K tandis que la glace K est formée par l'admission de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  dans le réacteur pendant 10 minutes comme indiqué dans la Table 2.1. La cinétique de capture de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  est mesurée à 130 K en utilisant la technique des vannes pulsées (VP). Ensuite, l'échantillon préalablement généré à 130 K a été recuit à 150 K pendant 10 minutes et refroidi à nouveau à 130 K pour des expériences supplémentaires sur la cinétique de condensation. La même procédure a été répétée pour différentes températures de recuit sur le même échantillon afin de vérifier un changement de structure qui pourrait affecter  $k_c$ . Dans nos conditions expérimentales la glace K fraîchement formée est présumée être un mélange de glace cubique et hexagonale.<sup>2</sup>

La glace monocristalline ou communément appelée « Single Crystal » (SC) est obtenue par le refroidissement de 5 mL d'eau liquide (bidistillée et pompée) à un taux de  $1/3 \text{ K min}^{-1}$  jusqu'à une température de 240 K afin d'éviter les contraintes structurelles pendant la croissance du cristal.<sup>3</sup> La glace est ensuite refroidie à un taux de  $0.2 \text{ K s}^{-1}$  à une température choisie. Nous admettons que la glace SC possède une densité de défaut minimum en accord avec la littérature.<sup>2,4</sup> La Figure 2.5b montre un échantillon de glace SC typique qui est visiblement transparent. L'observation des Figure 2.5a et 2.5b suggère que la rugosité de la glace B et SC est significativement différente. Par conséquent, un test qualitatif à été réalisé pour caractériser la rugosité de la glace B et SC en utilisant la réflexion d'un faisceau laser He-Ne (UNIPHASE, 10 mW) orienté à  $10^\circ$  par rapport à la normale de la surface du support cryogénique. Les signaux  $S_B$ ,  $S_{SC}$  and  $S_{\text{ref}}$  ont été mesurés respectivement sur les glaces B et

SC ainsi que sur le revêtement d'or. Il vient que  $1 - S_B/S_{ref} = 64 \pm 18 \%$  and  $1 - S_{SC}/S_{ref} = 13 \pm 1 \%$  ce qui montre l'efficacité de la glace B à diffuser la lumière et suggère que cette dernière est plus rugueuse que la glace SC.

La glace (S) ou plus communément « Snow » est fabriquée *ex situ* dans une atmosphère humidifiée de  $N_2$  (RH = 90% at 296 K) à un débit de  $1 \text{ L min}^{-1}$ . Afin de couvrir entièrement la surface du support cryogénique ( $17.65 \text{ cm}^2$ ) avec 2 mm de neige compactée, une déposition d'au moins une heure est nécessaire. Un exemple typique de glace S est montré sur la Figure 2.5c.

### 2.1.5 Préparation des glaces salées

Les solutions de KCl ou NaCl (Fluka, pureté > 99.5%), de sel de Guérande DIEPAL-NSA (NSS) ou sel de Hawaii Honolulu PA AKAI INC recristallisé (RSS) sont préparées en incorporant 35g dans un litre d'eau bidistillée afin d'imiter la concentration en sel de la mer (35g/L).<sup>5</sup> Les solutions salines ont été congelées à 253 K avant d'être pompées. Par la suite, on laisse les solutions fondre lentement pendant le pompage afin d'évacuer l'air. Ce cycle à été effectué deux fois avant de verser 5 mL de la solution dans la cuvette du support cryogénique décrit précédemment et dans la littérature.<sup>6</sup> La température de la solution est diminuée à un taux de  $0.2 \text{ K s}^{-1}$  afin d'atteindre des températures de 200 et 215 K afin de produire des glaces massives.<sup>7</sup> Dans certains cas, une solution de KCl a été acidifiée avec un tampon commercial contenant 0.068 M de NaOH, 0.056 M d'acide citrique et 0.044 M de NaCl afin de stabiliser le pH de la solution à 4 et d'étudier l'effet de l'acidité sur le taux de formation de  $Cl_2$  comme il sera discuté dans le chapitre 4.

## 2.2. Expérience dans un réacteur à pression atmosphérique

Des expériences de capture de gaz halogénés sur des aérosols de sel acidifiés ont été effectuées dans un réacteur tubulaire de 70 cm de long pourvu d'un revêtement de Téflon. Le diamètre intérieur du réacteur est de  $3.80 \pm 0.05$  cm ( $11.34 \pm 0.60$  cm<sup>2</sup> de section). Comme illustré sur la Figure 2.6, trois entrées sont positionnées au sommet du réacteur. Deux ouvertures de 6 mm (3 mm de diamètre interne) utilisés comme entrée (c et d) permettent l'admission de gaz et d'aérosols à un débit  $F_v$  régulé par des débitmètres massiques (Bronkhorst Hi-Tec). Les débitmètres sont calibrés en utilisant un Gilibrator 2, avec une incertitude maximum de 5% sur  $F_v$ . L'entrée (e) permet aussi l'insertion d'un tube de 6 mm de diamètre externe afin de mesurer des particules générées par un atomiseur TSI 3076. La distribution en taille de particules ou « particle size distribution » (PSD) est déterminée par le couple TSI Electrostatic Classifier 3071A / TSI Condensation Particle Counter 3022A (DMA/CNC).

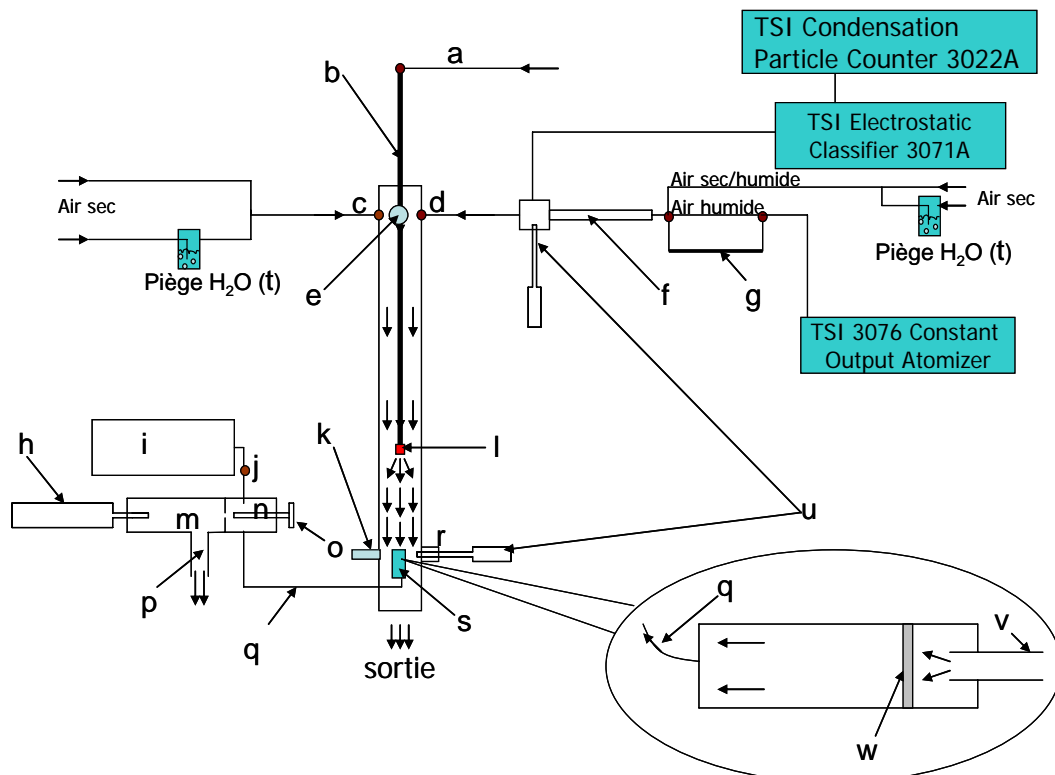


Figure 2.6: Réacteur à écoulement et appareils d'échantillonnages. a) entrée du gaz trace (HOCl, HOBr, HNO<sub>3</sub>), b) injecteur mobile, c-d) entrée 6 mm externe, e) entrée 6 mm interne, f) tube de conditionnement en Pyrex de 70 cm de long et 0.9 cm de diamètre interne, avec revêtement de Téflon, g) sécheur pour aérosols, h) spectromètre de masse, i) pompe primaire, j) vanne fine, k) sortie 6 mm de diamètre interne, l) bec d'injection en Téflon, m) chambre d'analyse, n) chambre différentielle, o) vanne différentielle, p) pompe turbomoléculaire, q) tube capillaire en Téflon de 0.0762 mm de diamètre intérieur, r) compartiment pour hygromètres, s) porte-filtre, t) bulleur pour l'eau, u) Hygromètres, v) sortie 6 mm de diamètre externe, w) membrane en Téflon.

A l'intérieur du réacteur, un injecteur en Pyrex mobile de 75 cm de long (DE: 6 mm, DI: 3 mm) est placé le long de l'axe central du réacteur. De plus, la surface intérieure de l'injecteur est traitée avec une cire (Halocarbon Wax, SERIES 1500, SC-98-151). Le bec (l) de l'injecteur mobile (b) est fabriqué en Téflon et est perforé par six ouvertures de 1 mm de diamètre afin de faciliter le mélange des gaz à étudier avec le gaz tampon (air). Sur la partie inférieure du réacteur, une sortie de 6 mm DE (v) est connectée au porte filtre (s) pour l'échantillonnage des gaz dans le réacteur. La seconde sortie (k) permet l'introduction d'un tube de 6 mm DE pour la collecte des particules. Il est également possible en utilisant la sortie (k) de vérifier si la concentration des gaz est homogène en fonction de la position radiale comme illustré sur la Figure 2.7 pour Ar:

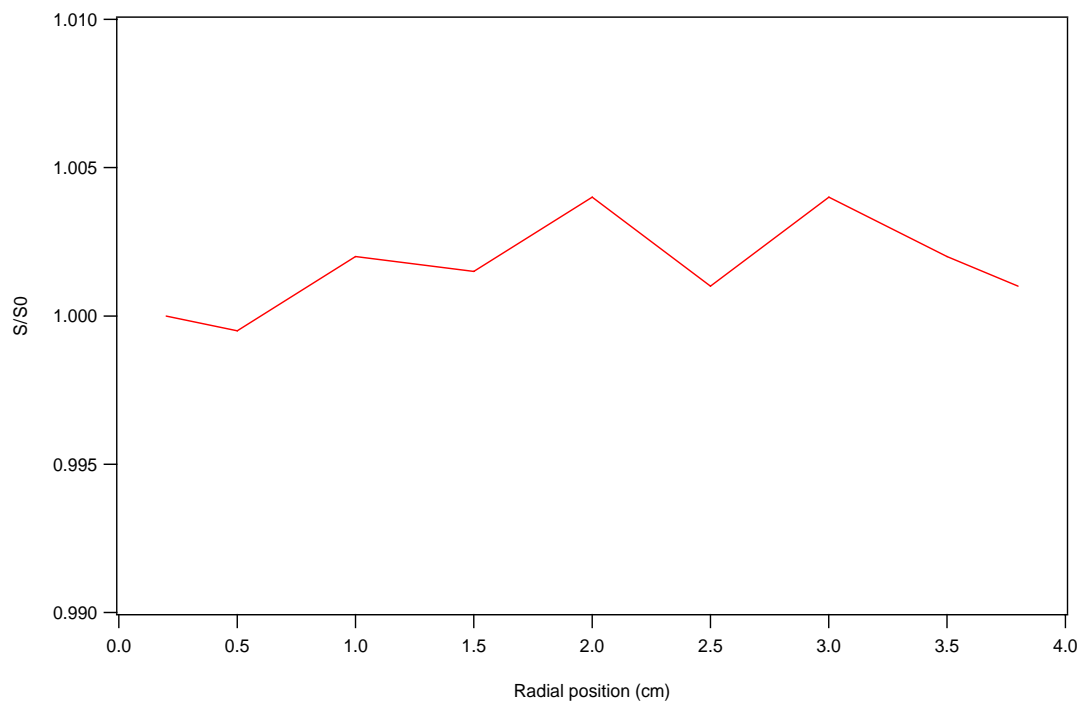


Figure 2.7: Signal MS mesuré à  $m/e$  40 pour  $[Ar] = 10^{16}$  molécule  $cm^{-3}$  dans une atmosphère d'air à un débit  $F_v$  de  $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

Sur la figure 2.7, on constate que la concentration varie au maximum de 0.5% par rapport à une valeur de référence  $S_0$  mesurée à 0.2 cm de la paroi du réacteur.

Afin de mesurer l'humidité relative (hr) dans le réacteur, le compartiment (r) contient un hygromètre (Rotronic AM3 hygrometer). A la base du réacteur les gaz sont évacués par une ouverture de 23 mm diamètre vers un rejet.

A  $T = 296\text{K}$  un mélange d'air sec (hr = 2.8%) et humide (hr = 99%), filtré, est utilisé comme gaz tampon pour les gaz étudiés le long du tube. Une corrélation a été trouvée entre le taux d'humidité calculé et mesuré en sachant que l'air provenant du bulleur (t) est humidifié à 99%. La débit d'air total  $F_v^0$  utilisé comme gaz tampon se situe entre  $340 \pm 17$  et  $900 \pm 45$   $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$  et correspond respectivement à une vitesse linéaire  $\bar{v}$  de  $0.50 \pm 0.05$  et  $1.32 \pm 0.13$   $\text{cm s}^{-1}$ . Le nombre de Reynolds  $Re$  est calculé en utilisant la relation  $Re = \frac{2\bar{v}r\rho}{\eta}$ , où  $r$  est le rayon du réacteur (1.9 cm),  $\rho$  la densité ( $1.29 \text{ kg cm}^{-3}$ ) est  $\eta$  la viscosité du gaz tampon ( $1.8 \times 10^{-5} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ).  $Re$  se trouve entre 13.6 et 35.9 respectivement pour  $\bar{v} = 0.50$  et  $1.32 \text{ cm s}^{-1}$ . Ce qui correspond aux conditions d'un flux laminaire puisque  $Re < 2000$ .

Afin d'échantillonner la concentration des gaz dans le réacteur, un capillaire (q) de PTFE (Téflon) de 15 cm de long avec un diamètre interne de 0.0762 mm est connecté au porte-filtre (s), lui-même fixé à une sortie 6 mm DE (v). Comme montré sur la Figure 2.6, le capillaire (q) pompe les gaz du réacteur vers la chambre pompée différentiellement (n) par une pompe primaire (i) et une pompe turbomoléculaire Varian V-70 (p). La pression totale dans la chambre (n) est comprise généralement entre 1 et 5 mTorr. De plus, lorsque la vanne différentielle (o) (Balzers type GEV 010) est en position ouverte, le taux de pompage de la pompe primaire (i) est réglé à l'aide d'une vanne fine (Balzers EVN 010 H1) (j) et la pression dans la chambre d'analyse (m) qui abrite le spectromètre de masse (Balzers QMA 200) (h) augmente de 3 à  $50 \times 10^{-7}$  mbar. Afin d'éviter de contaminer la chambre (n) avec des particules d'aérosols, une membrane de Téflon (MILLIPORE; type Fluoropore, pores de 0.2  $\mu\text{m}$  de diamètre) (w) est placée entre le capillaire (q) et la sortie 6 mm DE (v).

Le temps de transit des molécules dans le capillaire de Téflon (q) vers la chambre (n) a été

estimé en utilisant la loi de Poiseuille  $F_v = \frac{\pi r_{\text{capillaire}}^4 \Delta P}{8\eta L}$ .  $\Delta P \approx 101325 \text{ Pa}$ , est la différence

de pression sur la longueur  $L$  du capillaire (15 cm de long) et caractérisé par un diamètre  $d_{\text{capillaire}} = 2 \times r_{\text{capillaire}} = 0.0762 \text{ mm}$ . La viscosité de l'air  $\eta = 1.8 \times 10^{-5} \text{ Kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

Nous obtenons  $F_v = 3.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  et calculons la vitesse linéaire  $\bar{v} = 680 \text{ cm s}^{-1}$ . Le temps de séjour moyen des molécules dans le capillaire est alors estimé à 22 ms.

### Temps de réaction t et constante de fuite $k_{\text{esc}}$

Le temps de résidence t des gaz dans le réacteur à pression atmosphérique est une fonction du débit total  $F_v$  du gaz tampon et donné par  $t = V/F_v = 1/k_{\text{esc}}$  dont les valeurs sont comprises entre 15 et 90 s. V est le volume situé entre le bec (l) de l'injecteur mobile (b) et le point de détection. Il faut noter qu'en régime laminaire, le temps de résidence des gaz étudiés et du gaz tampon est le même. A une atmosphère,  $k_{\text{esc}}$  est une fonction de la vitesse linéaire  $\bar{v} = \frac{F_v}{A}$  et du débit total  $F_v$  comme exprimé dans l'équation 2.10 :

$$k_{\text{esc}} = \frac{1}{\tau} = \frac{\bar{v}}{L(x)} = \frac{F_v}{AL(x)} = \frac{F_v}{V(x)} \quad (2.10)$$

où A est la section du réacteur ( $11.34 \pm 0.60 \text{ cm}^2$ ),  $L = L(x)$  et  $V = V(x)$  sont respectivement la longueur et le volume de réaction variant avec la position x de l'injecteur mobile par rapport au point de détection. De plus, la concentration des gaz [G] dans le réacteur est proportionnelle à leur flux  $F_{\text{out}}$  en molécule  $\text{s}^{-1}$  selon l'équation 2.11:

$$F_{\text{out}} = V(x)[G]k_{\text{esc}} \quad (2.11)$$

En combinant les équations 2.10 et 2.11 on obtient la concentration [G] dans l'équation 2.12 :

$$[G] = \frac{F_{\text{out}}}{F_v} \quad [\text{molécule cm}^{-3}] \quad (2.12)$$

Le temps de résidence calculé a été vérifié expérimentalement en mesurant m/e 40 après avoir introduit une atmosphère d'argon par l'injecteur mobile à un débit donné  $F_v(\text{Ar})$  et en remplaçant Ar par  $\text{N}_2$  afin de conserver le débit total. La décroissance exponentielle du signal

MS,  $k_{\text{esc}}^*$ , à m/e 40 est comparée à des valeurs calculées de  $k_{\text{esc}}$  pour plusieurs valeurs de  $F_v(\text{Ar})$  et résulte en un désaccord maximum de 5 %.

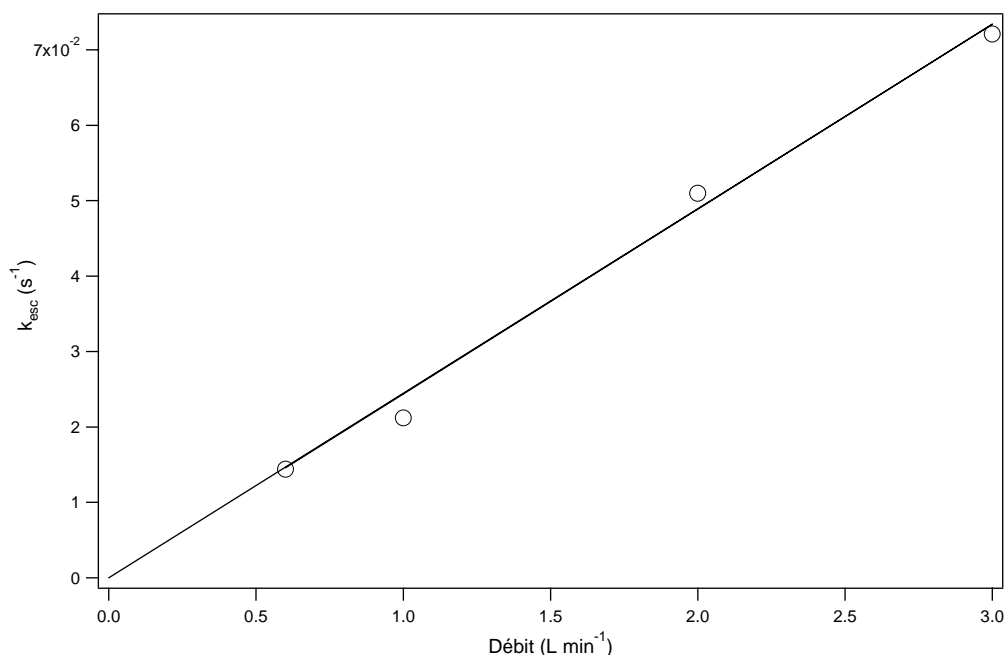


Figure 2.8 :  $k_{\text{esc}}$  mesuré pour Ar (○) et calculé (ligne pleine) en fonction du débit d'un gaz tampon (N<sub>2</sub>).

### Aérosols et temps de mélange des gaz traces

Les expériences aérosols ont été réalisées sous des conditions de régime laminaire à une atmosphère. Par conséquent, des précautions ont été prises afin que le temps nécessaire à l'obtention d'un flux laminaire soit plus petit que le temps de séjour des aérosols avant d'entrer dans la partie réactive du réacteur, où le gaz est admis. Le temps  $\tau_L$  nécessaire à l'établissement d'un flux laminaire après l'admission des aérosols dans le réacteur dépend de

$Re$  et est donné par  $\tau_L = \frac{0.1 r Re}{\bar{v}} = 5.2 \pm 0.7$  s ( $r = 1.9$  cm,  $Re = 27.2$  pour  $\bar{v} = 1$  cm s<sup>-1</sup>).<sup>8</sup>

Nous avons utilisé un temps minimum de mélange pour les aérosols de 15 s afin d'être certain que les aérosols qui pénètrent dans la zone réactive soient en régime laminaire au niveau du bec de l'injecteur mobile.

De plus, le temps de mélange des gaz étudiés<sup>8</sup> avec le tampon (air) en aval du bec d'injection a été calculé en utilisant  $\tau_{\text{mix}} = r^2/5D_g$ , où  $D_g(\text{HOBr})$  est le coefficient de diffusion de HOBr à 300 K ce qui conduit à  $\tau_{\text{mix}}^{\text{HOBr}} = 5.8 \pm 0.3$  s avec  $r = 1.9$  cm.<sup>9</sup> Nous avons choisi un temps minimum de mélange de 10 s afin d'être assurés que le gaz à étudier est bien mélangé avec le gaz tampon contenant l'aérosol.



## 2.2.1 Préparation des aérosols de sel

### Solution réservoir et composition des aérosols

Une solution réservoir de sel acidifié par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec un pH de 1 a été préparée afin de générer des aérosols de sel à  $hr = 99\%$ . La solution contient  $0.0340 \pm 0.0005$  M de sel et  $0.0500 \pm 0.0005$  M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  préparée en diluant 25 ml d'une solution commerciale de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M) et 1g de NaCl avec de l'eau distillée afin d'obtenir 500 mL de solution. Par conséquent, le rapport des fractions molaires  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  donne 1.45. Dans le présent travail, trois types d'aérosols acidifiés ont été générés : NaCl (Fluka, pureté > 99.5%), RSS (sel de Hawaii purifié, Honolulu, PA AKAI INC.) et NSS (sel de Guérande, DIEPAL-NSA) qui est le sel naturel (Natural Sea Salt) incluant une partie organique. Afin d'éviter les bouchons de sel à l'intérieur du générateur d'aérosol, la solution réservoir de NSS a été préalablement filtrée deux fois (Papier filtre, Schleicher & Schuell AG, Ø 9 cm) afin d'enlever la matière organique non-solubilisée. L'aérosol de NaCl acidifié est utilisé comme référence afin de calculer la composition des aérosols en fonction de l'humidité relative lorsque l'équilibre est atteint. Dans le réacteur, on impose un taux d'humidité donné aux aérosols en supposant que le rapport des fractions molaires  $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.45$  est indépendant de la taille des particules sous-microniques.<sup>10</sup> En imposant un taux d'humidité dans le réacteur, on calcule  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  provenant de la mesure de l'humidité relative dans le réacteur.<sup>11</sup> La Table 2.2 résume les compositions calculées d'un aérosol de NaCl acidifié en fonction de l'humidité relative :

Table 2.2: Composition estimée d'aérosols de NaCl acidifié avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en fonction de l'humidité relative à 296 K en pourcentage massique (wt%), en concentration molaire (M) et en fraction molaire ( $\chi$ ). Cette même Table est utilisée pour estimer la composition des aérosols de RSS et de NSS.

		hr (%)	40	50	60	70	80	90
Concentration	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	wt (%)	40.7	37.8	33.9	30.4	26.4	20.2
		M	6.4	5.7	4.9	4.2	3.5	2.5
		$\chi$	0.14	0.12	0.10	0.08	0.07	0.05
	NaCl	wt (%)	16.6	15.3	14.0	12.4	10.7	8.2
		(M)	4.4	3.9	3.4	2.9	2.4	1.7
		$\chi$	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05	0.03
	H <sub>2</sub> O	wt (%)	42.7	46.9	52.1	57.2	62.9	71.6
		(M)	36.5	38.8	40.9	43.1	45.3	48.1
		$\chi$	0.77	0.80	0.83	0.86	0.88	0.92

### Génération de particules

Les aérosols ont été générés par atomisation d'une solution réservoir en utilisant un atomiseur de type TSI 3076 à une pression de 1.5 à 2 bar d'air sec afin d'obtenir un débit  $F_v(99\% \text{ hr})$  maximum de 2.25 L min<sup>-1</sup>. En utilisant un couple DMA/CNC, des concentrations de surface  $S_c$  et de volume  $V_c$  sont respectivement comprises entre 1.7 à 11.0 x 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup> cm<sup>-3</sup> et 1.0 à 7.1 x 10<sup>-9</sup> cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup> dans l'intervalle 18 à 965 nm (hr = 2.8-99%). La mesure de la distribution en taille (PSD) à été réalisée en utilisant le DMA pour des diamètres de particules  $d < 700$  nm tandis que le spectromètre optique (High Sensitivity Laser Aerosol spectrometer PMS HS-LAS 32) a été utilisé dans l'intervalle 700 à 100 nm comme illustré sur la Figure 2.9 :

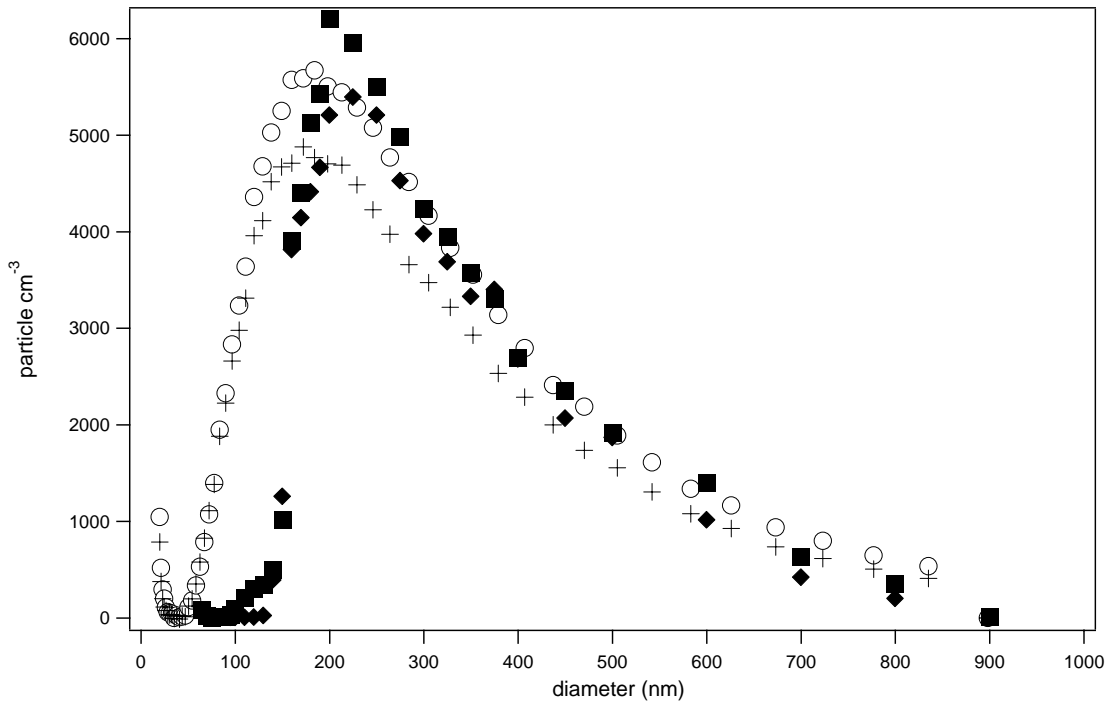


Figure 2.9: Caractérisation de la distribution en taille des aérosols acidifiés de NaCl en utilisant respectivement un DMA (○: hr = 60%, +: hr = 25%) et un spectromètre optique (■: hr = 60%, ◆: hr = 25%). La concentration de surface  $S_c$  obtenue est de  $2.00 \times 10^{-4}$  et  $1.50 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$  pour des humidités relatives respectivement de 60 et 25%.

Comme illustré sur la Figure 2.6, les aérosols générés par l'atomiseur sont à un taux d'humidité de 99% avant de passer par un sécheur (g) ou par un « bypass » de même géométrie qui résulte en hr comprise entre  $2.8 \pm 0.5$  et  $99 \pm 1\%$ . Afin d'ajuster l'humidité relative des aérosols à des valeurs inférieures à 75%, le débit d'aérosols humidifiés (hr = 99%) traverse le sécheur ce qui a pour effet de diminuer l'humidité relative à 30-35%. Ce même débit est ensuite mélangé avec de l'air humide filtré (hr = 99%) dans un tube de Pyrex (f) de 70 cm de long (0.9 cm DI) dont les parois intérieures sont revêtues de Téflon. Au contraire, pour des particules de sel à hr > 75%, le débit d'aérosols humidifiés (hr = 99%) contourne le sécheur et est mélangé avec un débit d'air sec  $F_v$  (hr = 2.8%) dans des proportions choisies. Avant d'admettre les aérosols dans le réacteur, un mélange d'air sec et humide s'écoule dans le réacteur en passant par une entrée de 6 mm DE (c) pour un débit donné  $F_v = F_v^0$  afin d'ajuster l'humidité relative. Le gaz est ensuite injecté par l'injecteur mobile en utilisant un débit qui correspond à moins de 2% de  $F_v^0$ . Les aérosols sont finalement admis dans le réacteur par l'entrée (d) à la même humidité relative que  $F_v$ . Pour éviter de perturber le flux laminaire, les aérosols sont admis avec un débit équivalent à 50% de  $F_v^0$  tandis que  $F_v$  est diminué de façon à maintenir le débit total  $F_v^0$  constant.

### 2.2.2 Principe de mesure de la constante pseudo premier ordre $k^I$

Afin de déterminer le coefficient de capture  $\gamma$  pour des gaz tels que HOBr et HOCl en contact avec plusieurs types d'aérosols de sel, la constante pseudo premier ordre  $k^I$  a été mesurée en absence et en présence d'aérosols en mesurant les concentrations de HOX (X = Br, Cl) en fonction du temps de réaction  $t$  selon la loi de vitesse illustrée par l'équation 2.13 :

$$[\text{HOX}] = [\text{HOX}]_0 \exp(-k^I t) \quad (2.13)$$

Dans l'équation 2.13,  $[\text{HOX}]$  et  $[\text{HOX}]_0$  sont respectivement, la concentration d'un gaz trace avec et sans aérosol. Ces valeurs sont extraites d'expériences cinétiques comme celle illustrée sur la Figure 2.10 pour une expérience de capture de HOBr sur des aérosols de NaCl acidifié à  $hr = 80\%$  en fonction du temps :

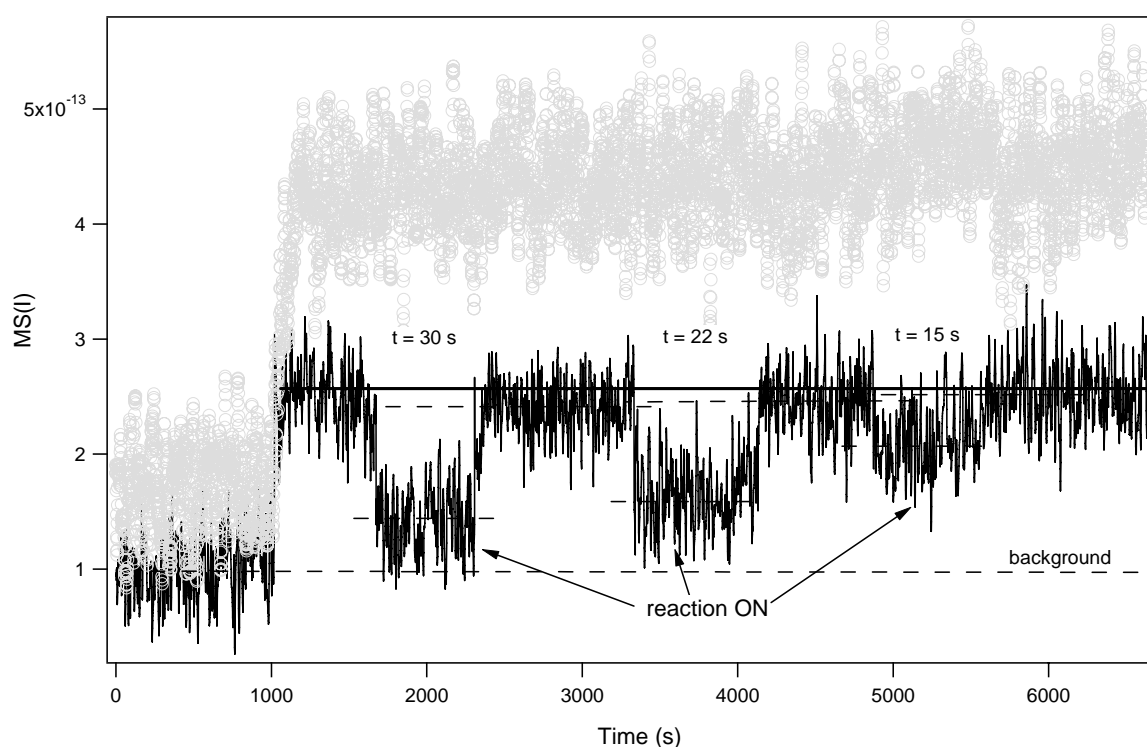


Figure 2.10: Capture du HOBr mesuré à m/e 96 (ligne pleine) sur des aérosols acidifiés de NaCl à  $hr = 80\%$ . La courbe constituée de cercles vides correspond au  $\text{Br}_2\text{O}$  (m/e 176) qui est une impureté.

En traçant  $\ln\left(\frac{[HOX]}{[HOX]_0}\right)$  en fonction du temps  $t$ , on obtient  $k^I$  de la pente de la droite pour des expériences de capture de HOBr sur des aérosols acidifiés de sel comme illustré sur la Figure 2.11 :

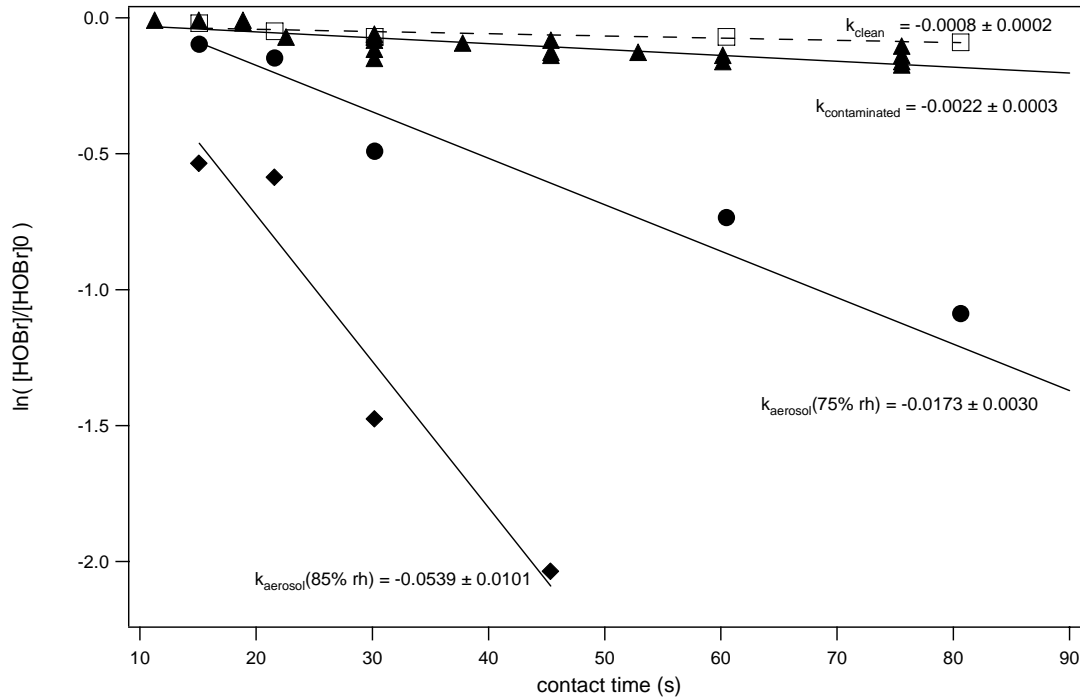


Figure 2.11: Taux de décroissance de premier ordre pour HOBr en présence d'aérosols acidifiés de NaCl. Les symboles ( $\square$ ) et ( $\blacktriangle$ ) correspondent, respectivement, à des expériences réalisées sur les parois du réacteur non-contaminées et contaminée par le NaCl acidifié. Les données ( $\bullet$ ) et ( $\blacklozenge$ ) décrivent la décroissance de HOBr sur des aérosols acidifiés de NaCl respectivement à  $hr = 75$  et  $85\%$ .

Après une expérience, le tube à écoulement est possiblement contaminé par un dépôt de particules de sel sur ses parois. Effectivement, une capture non négligeable de HOBr existe sur les parois du réacteur est due à la présence de sel. Ceci résulte en un  $k^I$  sept fois plus petit comparé à des expériences de capture conduites sur des aérosols acidifiés de NaCl à  $hr = 75\%$ . Les expériences de capture de HOCl et HOBr ont été réalisées en prenant en compte la contamination des parois du réacteur. Par exemple, des expériences typiques pour HOBr ont été effectuées respectivement sur les parois non-contaminées ( $\square$ ) et contaminées ( $\blacktriangle$ ) du réacteur à  $hr = 75$  et  $85\%$  comme montrées sur la Figure 2.11 avec  $k^I(\text{contaminated})/k^I(\text{clean}) = 2.75$ . La correction pour la diffusion radiale selon les valeurs mesurées de Brown<sup>12</sup> est inférieure à 1% pour nos conditions expérimentales. De plus, aucune perte de HOCl en phase gazeuse n'a été observée sur les parois du réacteur, contaminées ou non par le sel.

Malheureusement, les expériences réalisées ne sont pas sensibles à la détection de produits. Par conséquent, nous avons orienté nos efforts sur la mesure de  $\gamma$  dans les Chapitres 5 et 6. Il faut spécifier que les impuretés de  $\text{Cl}_2\text{O}$  et  $\text{Br}_2\text{O}$  ne sont pas réactives sur les aérosols de sel acidifiés étudiés. Effectivement, comme illustré sur la Figure 2.10, le signal MS de  $\text{Br}_2\text{O}$  (m/e 176) demeure inchangé en présence d'aérosols de  $\text{NaCl}$  acidifiés à  $hr = 80\%$ . Puisque les sources de  $\text{HOCl}$  et  $\text{HOBr}$  contiennent respectivement des concentrations non négligeables de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Br}_2$ , des expériences de référence ont montré que  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Br}_2$  ne sont pas réactifs sur les aérosols de sel acidifiés.

### 2.3 Réacteur photochimique

Afin de former une source de  $\text{HOCl}$  et  $\text{HOBr}$  sans impureté de  $\text{Cl}_2\text{O}$  et  $\text{Br}_2\text{O}$ , un réacteur en Pyrex de  $650\text{ cm}^3$  couplé à une lampe UV a été utilisé. Comme nous le verrons dans le chapitre 7, il s'agissait de former une source de  $\text{HOCl}$  en faisant réagir du  $\text{Cl}_2$  et des radicaux  $\text{OH}$  dans la phase gazeuse. Le montage expérimental est montré sur la Figure 2.12 :

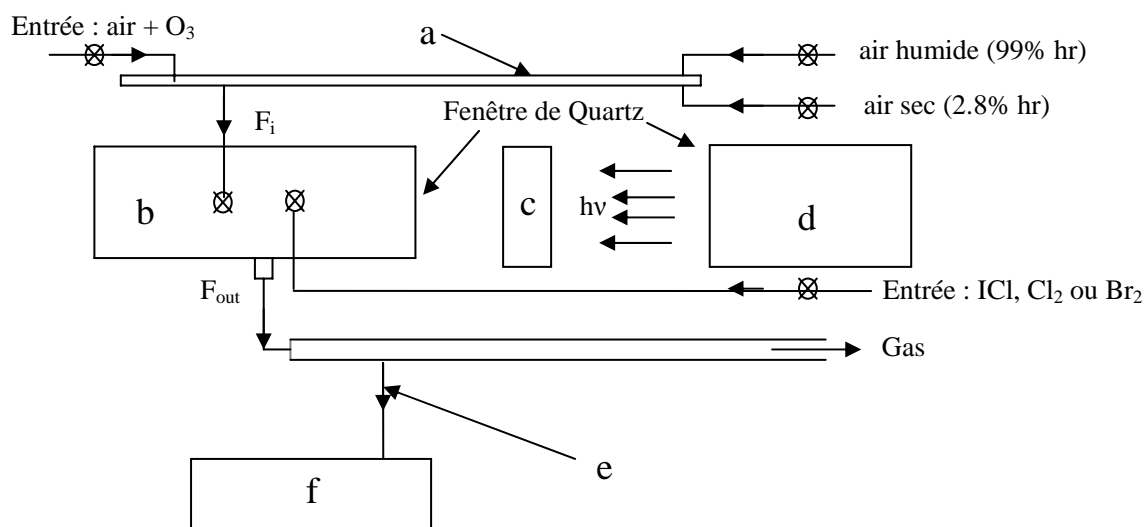


Figure 2.12 : Configuration du réacteur photochimique. a) Ligne d'injection, b) réacteur de Pyrex Téflonné de  $650\text{ cm}^3$ , c) réservoir d'eau purgé en continu, d) lampe UV, Hg-Xe, 150 W, e) capillaire en quartz de  $100\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre, f) système d'échantillonnage (voir section 2.2).

Afin de détecter la présence éventuelle de  $\text{HOCl}$  et  $\text{HOBr}$ , un capillaire de quartz de  $100\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre permet d'échantillonner les gaz vers un système d'analyse (f) afin de mesurer leurs concentrations dans le réacteur photochimique. Cette méthode d'échantillonnage est

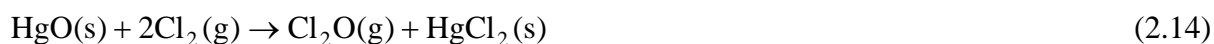
identique à celle utilisée dans le réacteur à écoulement laminaire discuté dans la section 2.2. Afin de déterminer le temps de résidence  $t$  des gaz dans le réacteur ainsi que leur concentration, on utilise simplement les expressions 2.10 et 2.12.

Dans un premier temps, il est nécessaire d'estimer la concentration des radicaux OH pouvant être générés. De l'air à une certaine humidité relative et de l'ozone sont admis dans la ligne d'injection (a) illustré sur la Figure 2.12. Le mélange est ensuite introduit dans le réacteur photochimique (b). La lampe UV (d) est enclenchée tandis que les rayons UV passent successivement au travers d'un réservoir d'eau (c), qui absorbe les rayons infrarouges indésirables, et par une lame de quartz transparente aux UV. La concentration de ces radicaux OH sera estimée pour des temps de réaction ainsi que des taux d'humidités variables afin d'optimiser leurs nombres et éventuellement de former des sources de HOCl et HOBr stables exempts d'impuretés de Cl<sub>2</sub>O et de Br<sub>2</sub>O.

## 2.4 Synthèse des gaz

### Cl<sub>2</sub>O

Cl<sub>2</sub> est admis dans un réservoir de Pyrex contenant une poudre de HgO (Fluka, pureté > 99.0%) maintenu à 77 K. Le mélange est ensuite gardé pendant 24 heures à 190 K pour que la réaction 2.14 soit achevée :



Ce qui conduit après distillation, à une source pure de Cl<sub>2</sub>O mesuré à m/e 51.

### HOCl

Afin de produire du HOCl, du Cl<sub>2</sub>O (réaction 2.14) est transféré dans un réservoir de Pyrex qui contient approximativement 2 mL d'eau bidistillée et congelée à 77 K. Le réservoir est ensuite réchauffé dans un bain d'eau à température ambiante. Le Cl<sub>2</sub>O devient liquide et réagit avec l'eau bidistillée, produisant du HOCl par l'hydrolyse de Cl<sub>2</sub>O selon la réaction 2.15 étudiée par Knauth et al.<sup>13</sup>



Le HOCl résultant est alors mesuré à m/e 52 moyennant la spectrométrie de masse.

### HOBr

La source de HOBr a été réalisée *in situ* et consiste à faire passer de la vapeur de Br<sub>2</sub> dans un tube de 30 cm de long (DI 0.9 cm) contenant du HgO humidifié à hr = 50%. Environ 50% du Br<sub>2</sub> est capturé par la poudre de HgO ce qui conduit aux réactions suivantes :



Br<sub>2</sub>O(g) et HOBr(g) sont respectivement mesurés à m/e 176 et 97.

### HNO<sub>3</sub>

La source de HNO<sub>3</sub> est préparée simplement en mélangeant une mesure d'une solution aqueuse de HNO<sub>3</sub> à 65% à deux mesures de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 98%. Ceci permet de stabiliser HNO<sub>3</sub> en capturant H<sub>2</sub>O(g) et la solution résultante est conservée dans un bulleur. De l'air sec (hr = 2.8%) fait ensuite buller le mélange, ce qui entraîne des vapeurs de HNO<sub>3</sub> vers le réacteur à pression atmosphérique. HNO<sub>3</sub> est mesuré à m/e 46 puisque m/e 63 n'est pas mesurable sous ces conditions.

### HCl

Le HCl est produit par la réaction de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré sur des grains de NaCl. On laisse H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> couler goutte-à-goutte sur le NaCl qui se trouve sous un vide primaire. La réaction est instantanée et le HCl formé est récupéré dans un ballon de 5 L pour utilisation ultérieure. HCl est mesuré à m/e 36.



## 2.5. Calibrations

### 2.5.1 Calibration du signal MS pour H<sub>2</sub>O(g) dans un réacteur à écoulement à basse pression.

La calibration MS du signal m/e 18 a été effectuée en congelant une gouttelette d'eau de  $9.00 \pm 0.05$  mg (Mettler Toledo, AE 240 balance) déposée préalablement avec une micro-pipette sur le support cryogénique décrit précédemment. La masse de la gouttelette a été déterminée de façon gravimétrique et la température du support cryogénique a été rapidement réduite à 160 K. Graduellement, la température de la gouttelette est augmentée tandis que le flux de H<sub>2</sub>O(g) est enregistré à m/e 18 en fonction du temps. Après 30 minutes et à 230 K, le signal MS retourne à la ligne de base après l'évaporation complète de la gouttelette congelée. L'intégrale du signal MS à m/e 18 en fonction du temps est proportionnelle au nombre de molécules qui composaient la gouttelette et conduit au facteur de calibration de H<sub>2</sub>O(g), reproductible avec un écart type de 5%. Comme référence, le support cryogénique a été refroidi à 160 K en absence de gouttelette d'eau, puis réchauffé graduellement afin de mesurer m/e 18. Il en résulte qu'une quantité de 0.1% de la masse de la gouttelette est mesurée, ce qui est négligeable dans le contexte.

### 2.5.2 Calibration des signaux MS dans un réacteur à écoulement à basse pression pour les autres gaz

Pour réaliser une calibration MS de composés tels que Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>O, le volume calibré de la Figure 2.3 est rempli avec l'un des gaz énumérés précédemment. La ligne d'injection est reliée au volume calibré par une vanne et peuvent être remplis avec une pression comprise entre 1 et 10 Torr. La vanne isolant le volume calibré du réacteur à écoulement est ouverte et le gaz s'y écoule en passant par un capillaire de verre de 0.2 mm. En même temps, on mesure le signal MS du gaz à calibrer ainsi que la pression contenue dans la ligne d'injection/volume calibré en fonction du temps. Le volume total du volume calibré et de la ligne est suffisamment grand pour qu'un flux initial entrant dans le réacteur soit diminué de moins de 5% sur une période de 10 minutes, causé par la diminution de la pression totale. Lorsque le volume calibré est isolé de la ligne d'injection, la pression dans le volume calibré diminue rapidement étant donné son petit volume (44 cm<sup>3</sup>) comparé à la ligne d'injection qui est environ dix fois plus volumineuse. Le signal MS ainsi que le flux (molécule s<sup>-1</sup>) de gaz qui s'échappe du volume calibré, décroissent exponentiellement en fonction du temps :

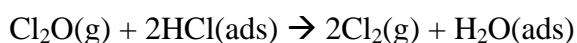
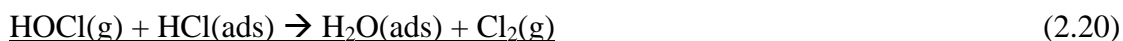
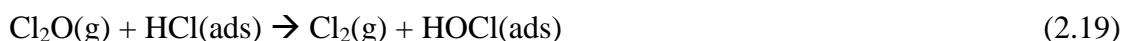
$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = - \frac{\Delta N}{\Delta t} \frac{RT}{V} \quad (2.18)$$

Il est donc possible en tout instant de faire correspondre  $\frac{\Delta p}{\Delta t}$  (ou  $\frac{\Delta N}{\Delta t}$ ) avec le signal MS et l'on obtient la constante de calibration tel que  $\frac{\Delta N}{\Delta t} = K \times MS$ , où K est la constante de calibration.

### 2.5.3 Calibration des signaux MS pour HOCl dans un réacteur à écoulement à basse pression

Puisque HOCl est en équilibre (équilibre 2.15) avec Cl<sub>2</sub>O, une concentration trop grande de HOCl fait tendre l'équilibre vers Cl<sub>2</sub>O. Afin d'éviter cela, on applique un pompage différentiel afin de limiter la formation de Cl<sub>2</sub>O. Même sous pompage différentiel, 25% de l'échantillon est composé de Cl<sub>2</sub>O. Dans ces conditions, la calibration ne peut être effectuée en mesurant  $\frac{\Delta p}{\Delta t}$  puisque la pression dans la ligne est inférieure à 50 mTorr, ce qui représente une valeur trop faible pour une calibration absolue avec la jauge Baratron. Par conséquent, une titration a été effectuée afin de calibrer HOCl. Puisque Cl<sub>2</sub>O est indissociable de HOCl, la calibration de Cl<sub>2</sub>O a été préalablement effectuée en utilisant la procédure de la section 2.5.2.

Une glace B est formée à 200 K en utilisant le support cryogénique. HCl est déposé en excès sur la glace. Le bouchon isolant le substrat de glace du réacteur est ensuite rabattu. La source de HOCl/Cl<sub>2</sub>O est maintenue à  $197 \pm 1$  K tandis que des vapeurs de HOCl/Cl<sub>2</sub>O sont introduites dans le réacteur sous pompage différentiel de la ligne d'injection/volume calibré. En régime stationnaire, le bouchon est relevé tandis que HOCl/Cl<sub>2</sub>O réagit avec HCl(ads) et produit du Cl<sub>2</sub> par les réactions suivantes :



La même procédure de titration est suivie pour le  $\text{Cl}_2\text{O}$  pur, ce qui a permis de conclure que pour un  $\text{Cl}_2\text{O}(\text{g})$  capturé sur la surface, deux  $\text{Cl}_2(\text{g})$  étaient produits. Nous supposons donc que le  $\text{HOCl}(\text{ads})$  formé selon la réaction 2.19 sera converti à son tour en  $\text{Cl}_2(\text{g})$  par la réaction 2.20. En appliquant ceci pour le mélange  $\text{HOCl}/\text{Cl}_2\text{O}$ , la constante de calibration pour le  $\text{HOCl}$  est donnée par l'équation 2.21.

$$K_{\text{cal}}^{(\text{HOCl})} = \frac{K_{\text{cal}}^{(\text{Cl}_2)} \text{MS}^{(\text{Cl}_2)} - 2K_{\text{cal}}^{(\text{Cl}_2\text{O})} \text{MS}^{(\text{Cl}_2\text{O})}}{\text{MS}^{(\text{HOCl})}} \quad (2.21)$$

où  $\text{MS}^{(\text{x})}$  et  $K_{\text{cal}}^{(\text{x})}$  sont respectivement la signal MS mesuré et la constante de calibration pour la molécule X ( $X = \text{Cl}_2, \text{Cl}_2\text{O}, \text{HOCl}$ ).

## 2.5.4 Calibration de $\text{Cl}_2$ , $\text{Cl}_2\text{O}$ , $\text{HOCl}$ et $\text{HOBr}$ dans le réacteur à écoulement à pression atmosphérique

### $\text{Cl}_2$ et $\text{Cl}_2\text{O}$

La calibration de  $\text{Cl}_2$  a été obtenue en faisant passer un débit d'air sec au-dessus de  $\text{Cl}_2$  liquide à 210 K afin d'introduire des vapeurs dans le réacteur par l'injecteur mobile. La concentration de  $\text{Cl}_2$  est maîtrisée dans le réacteur par un simple ajustement du débit d'air sec passant au-dessus du  $\text{Cl}_2$  liquide et en mesurant le signal MS à m/e 70. La même procédure a été suivie afin de calibrer  $\text{Cl}_2\text{O}$  à m/e 51 en soustrayant la contribution du  $\text{Cl}_2$  provenant de la décomposition thermique de  $\text{Cl}_2\text{O}$  en supposant que  $\text{Cl}_2\text{O}$  est initialement pur:  $[\text{Cl}_2\text{O}](\text{mesuré à m/e 51}) = [\text{Cl}_2\text{O}]_0(\text{calculé}) - [\text{Cl}_2](\text{mesuré à m/e 70})$ .

### HOCl

Un débit maximum de  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  d'air sec traverse un réservoir contenant des vapeurs saturées de  $\text{HOCl}/\text{Cl}_2\text{O}$  au dessus d'un substrat de glace maintenu à 210 K. De cette manière, les vapeurs de  $\text{HOCl}/\text{Cl}_2\text{O}$  sont introduites par l'injecteur mobile dans le réacteur à écoulement à pression atmosphérique. Puisque  $\text{Cl}_2\text{O}$  est indissociable de  $\text{HOCl}$ , il est tout d'abord nécessaire de calibrer  $\text{Cl}_2\text{O}$  séparément afin d'estimer  $[\text{HOCl}]$  par soustraction. En général, des concentrations mesurée de  $\text{Cl}_2\text{O}$  provenant du mélange  $\text{HOCl}/\text{Cl}_2\text{O}$  sont comprises entre  $0.5$  et  $1 \times 10^{14}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ . En utilisant la constante d'équilibre  $K_{\text{eq}}$  à 296 K pour l'équilibre 2.15, on obtient  $[\text{HOCl}]$  compris entre  $3$  et  $5 \times 10^{13}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  en supposant une pression partielle d'eau de 0.006 Torr ce qui correspond à la pression de vapeur

de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  au dessus de la glace à 210 K. Le temps typique de conditionnement pour le mélange  $\text{HOCl}/\text{Cl}_2\text{O}$  à  $P_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 0.006$  Torr est de 400 s, ce qui est plus grand que le temps de séjour maximum de 60 s utilisé dans le réacteur à écoulement pour  $\text{HOCl}/\text{Cl}_2\text{O}$ .

### HOBr

Puisque le nombre de  $\text{Cl}^-$  disponible dans les aérosols étudiés est limité, une limite supérieure  $[\text{HOBr}]_{\text{max}}$  doit être utilisée afin d'éviter des phénomènes de saturation. La Table 2.2 montre que des aérosols acidifiés de  $\text{NaCl}$  à  $hr = 80\%$  sont composés de  $[\text{NaCl}] = 2.4$  M et  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3.5$  M. En multipliant  $[\text{NaCl}]N_L$  et  $[\text{H}_2\text{SO}_4]N_L$  par  $V_c$  (volume d'une particule d'aérosol/ $\text{cm}^3$  du gaz tampon) (voir chapitre 5) on estime qu'il y a  $7 \times 10^{12}$   $\text{Cl}^-$  et  $2 \times 10^{13}$   $\text{H}^+$  par  $\text{cm}^3$  de gaz tampon. Sur la Figure 2.11, pour un aérosol acidifié de  $\text{NaCl}$  à  $hr = 85\%$ , on observe une décroissance correspondant à 90% du signal ( $\ln([\text{HOBr}]/[\text{HOBr}]_0) = -2$ ) pour un temps de contact d'environ 45 s. Cette consommation importante de  $\text{HOBr}(\text{g})$  indique que  $[\text{HOBr}] < 1 \times 10^{13}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  puisqu'il y a moins de  $1 \times 10^{13}$   $\text{Cl}^- \text{cm}^{-3}$  dans le réacteur.

## 2.6 Références

- (1) Fenter, F. F.; Caloz, F.; Rossi, M. J.: Paper II: Simulation of flow conditions in low-pressure flow reactors (Knudsen cells) using a Monte Carlo technique, *Review of Scientific Instruments*, 68, 3180-3186, (1997).
- (2) Kumai, M.: Hexagonal and cubic ice at low temperature, *Journal of Glaciology*, 7, 95-109, (1967).
- (3) Knight, C. A.: A simple technique for growing large, optically "perfect" ice crystals, *Journal of Glaciology*, 42, 585, (1996).
- (4) Hobbs, P. V.: Introduction to atmospheric chemistry, *Ice Physics*, Oxford University Press: Oxford, p 397, (1969).
- (5) J. Lyman; R. Fleming: Composition of sea water, *Sears Foundation*, 93, 143-146, (1939).
- (6) Caloz, F.; Fenter, F. F.; Tabor, K. D.; Rossi, M. J.: Paper I: Design and construction of a Knudsen-cell reactor for the study of heterogeneous reactions over the temperature range 130-750 K: Performances and limitations, *Review of Scientific Instruments*, 68, 3172-3179, (1997).
- (7) Pratte, P.; Rossi, M. J.: The kinetic of H<sub>2</sub>O vapor condensation and evaporation on different types of ice in the range 130-210 K, *Journal of Physical Chemistry*, 109, (2005).
- (8) Hanson, D.; Kosciuch, E.: The NH<sub>3</sub> mass accommodation coefficient for uptake onto sulfuric acid solutions, *Journal of Physical Chemistry A*, 107, 2199-2208, (2003).
- (9) Abbatt, J. P. D.; Waschewsky, G. C. G.: Heterogeneous interaction of HOBr, HNO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> with deliquescent NaCl aerosols at room temperature, *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 3719-3725, (1998).
- (10) Tolocka, M. P.; Saul, T. D.; Johnston, M. V.: Reactive uptake of nitric acid into aqueous sodium chloride droplets using real-time single-particle mass spectrometry, *Journal of Physical Chemistry A*, 108, 2659-2665, (2004).
- (11) Gmitro J. I., Vermeulen T.: Vapor-liquid equilibria for aqueous sulfuric acid, *AICHE*, 10, 740-746, (1964).
- (12) Brown, R. L.: Tubular flow reactors with first-order kinetics, *Journal of Research*, 83, 1-8, (1978).
- (13) Knauth, H. D.; Alberti, H.; Clausen, H.: Equilibrium-constant of the gas reaction Cl<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O = 2HOCl and the ultraviolet-spectrum of HOCl, *Journal of Physical Chemistry*, 83, 1604-1612, (1979).



## Chapitre 3

### 3. Cinétique de condensation et d'évaporation de H<sub>2</sub>O en phase vapeur sur différents types de glace

#### 3.1 Introduction

Ce chapitre traitera de la cinétique de condensation et d'évaporation de H<sub>2</sub>O sur la glace à des températures caractéristiques de la tropopause, c'est-à-dire celles que l'on trouve dans la haute troposphère (HT) ainsi que dans la basse stratosphère (BS). La glace formée à ces altitudes entre dans la composition des Cirrus ainsi que des trainées de condensation laissées par l'aviation, contribuant de cette façon au réchauffement global. Au contraire, les nuages chauds situés à des altitudes plus basses sont constitués en majorité d'eau liquide et sont approximativement neutres par rapport au réchauffement global.<sup>1</sup> Environ un quart de tous les Cirrus sont visibles à l'oeil nu puisque leur densité optique est suffisante tandis que 75% ne le sont pas.<sup>2</sup> La taille moyenne des particules de glace composant les Cirrus est comprise entre 10 et 20  $\mu\text{m}^{3-5}$  dans les tropiques (en HT), et donne lieu à un réchauffement local de l'atmosphère.<sup>6</sup> Les Cirrus se forment spécifiquement dans les zone froides des tropiques et couvrent jusqu'à 50% de la tropopause, alors que leur couverture n'est plus que de 25% dans les latitudes moyennes.<sup>7</sup>

En plus de leurs effets sur le climat, les Cirrus et les trainées de condensation composées de particules de glace, ont des effets sur la composition des strates atmosphériques correspondantes. En effet, les particules de glace ne sont pas caractérisées uniquement par des processus de désorption et d'absorption de H<sub>2</sub>O(g) mais sont aussi le siège de réactions hétérogènes impliquant des gaz atmosphériques.

Sur la base de modèles tenant compte de la chimie hétérogène à des altitudes moyennes de la HT, les particules ayant un temps de vie d'au moins 20 minutes pourraient changer considérablement la composition de la HT.<sup>7,8</sup> Par conséquent, si l'on postule qu'il existe des particules ayant un temps de vie du même ordre, elles pourraient alors être l'origine d'importantes réactions hétérogènes. Une des caractéristiques les plus importantes des particules de glace atmosphérique est le temps d'évaporation lorsque l'atmosphère est sous-saturée en H<sub>2</sub>O(g). Ce temps d'évaporation peut être calculé pour toutes les humidités relatives si la cinétique chimique de l'équilibre (3.1) comprenant la constante de condensation ( $k_c/s^{-1}$ ) et le taux d'évaporation ( $R_{ev}/\text{molecule s}^{-1}\text{cm}^{-3}$ ) sont connus :



Si le coefficient de capture  $\gamma$  de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace provenant de la mesure de  $k_c$  est égal à l'unité comme il a été trouvé dans un travail précédent<sup>9</sup>, le temps de vie des particules de glace est limité à 10 minutes pour des températures et des humidités relatives de la HT. Dans ces conditions, les réactions hétérogènes ne peuvent être très importantes. Au contraire, pour des valeurs de  $\gamma$  plus petites obtenues dans ce travail, les réactions hétérogènes pourraient perturber suffisamment la composition de l'atmosphère puisque le temps de vie des particules s'accroît suffisamment. Par conséquent, il est crucial d'obtenir des paramètres cinétiques fiables pour la constante de condensation ( $k_c$ ) et pour le taux d'évaporation  $R_{ev}$  en fonction de la température.

La morphologie de la glace Ih thermodynamiquement stable, peut dépendre d'un grand nombre de paramètres qui contrôlent la croissance de la glace atmosphérique.<sup>10</sup> Bien que la cinétique pourrait dépendre de la morphologie de la glace, très peu d'informations provenant de campagnes de mesures sont disponibles en rapport avec le type de glace contenu dans les Cirrus. Des mesures en laboratoire ont révélé que des gouttelettes liquides congelées à  $T > 180$  K sont constituées de glace hexagonale Ih.<sup>11,12</sup> Plus récemment, des rapports expérimentaux ont estimé la probabilité de trouver de la glace métastable cubique (Ic) dans l'atmosphère comme cela a été suspecté par le passé.<sup>13-15</sup>



La plupart des groupes de recherche se sont concentrés sur la cinétique de H<sub>2</sub>O(g) pour la glace formée par la condensation de la phase gazeuse (condensée ou glace C). Le présent chapitre s'intéresse particulièrement à ce type de glace afin de fournir une base solide pour des comparaisons quantitatives. La stratégie adoptée dans ce chapitre est l'étude de la cinétique de condensation et d'évaporation de H<sub>2</sub>O(g) sur différents types de glace pouvant être générés en laboratoire sous des conditions bien définies, reproductibles, afin d'en apprendre davantage sur la variabilité des résultats cinétiques ainsi que sur les mécanismes moléculaires.

Plusieurs groupes de recherche ont orienté leurs efforts sur la mesure de la cinétique de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace et sur l'eau liquide afin de déterminer  $\gamma$  ainsi que le taux d'évaporation  $R_{ev}$  ou flux d'évaporation  $J_{ev}$  en fonction de  $T$ .<sup>16-20</sup> Les valeurs mesurées de  $\gamma$  sont comprises entre 0.03 et 1.0 par l'utilisation de différentes techniques, telles que la mesure de la masse, de la croissance de cristaux, de la croissance radiale de gouttelettes, de perte en phase gazeuse, de croissance de film liquide et par absorption infrarouge dans l'intervalle 138 -293 K.<sup>1,16-19,21-23</sup> Cette grande variabilité de  $\gamma$  pour différentes températures s'explique par les divers paramètres de croissance utilisés ainsi que par de possibles artefacts. Ce chapitre porte sur la cinétique fondamentale de H<sub>2</sub>O(g) interagissant avec différents types de glace produits sous des conditions reproductibles, en utilisant la méthode des vannes pulsées et de quelques méthodes en régime stationnaire. Celles-ci permettent de séparer les procédés de condensation et d'évaporation illustrés par l'équilibre 3.1. De plus, la séparation de ces deux procédés permet de mesurer la pression d'équilibre  $P_{eq}$  qui sert de contrainte thermodynamique afin de vérifier la consistance des mesures cinétiques effectuées.

### 3.2 Expériences sur la glace en utilisant les vannes pulsées (VP)

Deux types de mesures ont été effectués : l'admission de flux continus et de pulses de H<sub>2</sub>O(g). Les expériences de vannes pulsées VP correspondent à une supersaturation transitoire de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace en utilisant une vanne actionnée par un solénoïde qui envoie de courts pulses de H<sub>2</sub>O(g) de quelques millisecondes dans le réacteur. Chaque expérience a été menée en deux parties : une expérience de référence et une autre réactive. L'expérience de référence mesure la décroissance du signal MS de H<sub>2</sub>O(g) lorsque l'échantillon n'est pas exposé ( $k_{esc}$ ) au pulse tandis que l'expérience réactive permet de mesurer la condensation de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace ( $k_c$ ) en compétition avec ( $k_{esc}$ ) et  $k_{dec} = k_c + k_{esc}$ . La mesure de  $k_{esc}$  a été répétée dix fois

pour chaque orifice afin d'obtenir l'écart type. Les principaux paramètres expérimentaux utilisés dans ce chapitre sont résumés dans la Table 3.1.

Table 3.1: Paramètres expérimentaux pour H<sub>2</sub>O(g).

Paramètres	Valeurs			
Volume du réacteur (V)	1830 cm <sup>3</sup>			
Surface géométrique du support cryogénique (A <sub>S</sub> )	17.65 cm <sup>2</sup>			
Fréquence de collision de H <sub>2</sub> O (ω) à 300 K sur la surface A <sub>S</sub> (17.65 cm <sup>2</sup> )	143 s <sup>-1</sup>			
Orifice de fuite (mm) :	14	8	4	1
Taux de fuite (s <sup>-1</sup> ) :	7.1 ± 0.2	3.1 ± 0.3	0.8 ± 0.1	0.05 ± 0.01

L'orifice de fuite de 14 mm a été utilisée afin de mesurer des constantes de condensation  $k_c$  rapide pour H<sub>2</sub>O(g) sur la glace. Des doses typiques de H<sub>2</sub>O(g) dans l'intervalle 10<sup>15</sup>-10<sup>17</sup> (± 4 x 10<sup>14</sup> molécule/pulse) ont été utilisées et correspondent respectivement à la formation de 0.05 et 5 monocouches de glace. Une température limite de 205 K pour l'évaporation de H<sub>2</sub>O(g) mène à une pression partielle sortant des conditions de flux moléculaires. Ce qui a pour effet de diminuer la valeur mesurée de  $k_{esc}$  par rapport au régime moléculaire. Cependant, les valeurs de  $k_c$  obtenues dans l'intervalle 205 à 210 K sont mesurées en utilisant les  $k_{esc}$  correspondants.

Nous avons mesuré simultanément la constante de condensation  $k_c$  ainsi que le taux de fuite stationnaire  $F_{ss}$  (molécule s<sup>-1</sup>) de H<sub>2</sub>O(g) s'échappant du réacteur afin d'évaluer le taux d'évaporation  $R_{ev} = F_{ev}/V$  ainsi que le flux d'évaporation  $J_{ev} = R_{ev}(S/V)^{-1}$ , où V est le volume du réacteur. Une expérience typique est illustrée sur la Figure 3.1 où le pulse de référence de H<sub>2</sub>O(g) est admis dans le réacteur lorsque le compartiment de l'échantillon est isolé (Figure 3.1a, bouchon rabattu) tandis que le pulse réactif est mesuré lorsque l'échantillon de glace est exposé (Figure 3.1b, bouchon soulevé).

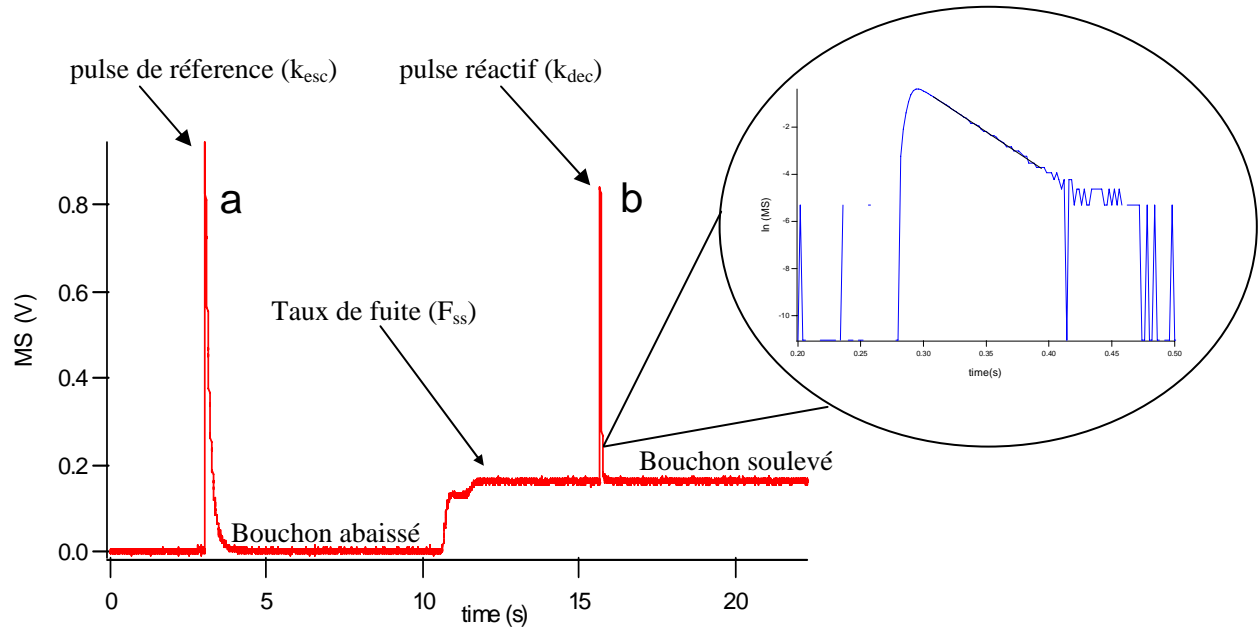


Figure 3.1: Expérience typique de vannes pulsées de H<sub>2</sub>O(g) interagissant avec la glace bulk (B) à 200 K. Les doses de H<sub>2</sub>O(g) étaient de  $5.0 \times 10^{16}$  molécules et correspondent approximativement à 2.5 monocouches. Le pulse a et b représentent respectivement le pulse de référence et de réaction. L'agrandissement sur la Figure montre le pulse de réaction  $k_{dec}$  illustré sur une échelle semi-logarithmique.

Dans les conditions de régime stationnaire lorsque le compartiment de l'échantillon est exposé, le taux d'évaporation ( $F_{ev}$ ), de condensation  $k_c[\text{H}_2\text{O}(g)]V$  et de fuite  $k_{esc}[\text{H}_2\text{O}(g)]V$  de H<sub>2</sub>O(g) sont compétitifs comme exprimés par le bilan suivant:

$$\frac{dN}{dt} = F_{ev} - k_c N - k_{esc} N = 0 \quad [\text{molécule s}^{-1}] \quad (3.2)$$

où  $N$  est le nombre total de H<sub>2</sub>O(g) se trouvant à l'intérieur du réacteur et donné par  $[\text{H}_2\text{O}(g)]V$ .

La disparition nette de H<sub>2</sub>O(g) sur la surface est exprimée par le coefficient de capture  $\gamma$  en utilisant l'équation 2.4 du chapitre 2, où  $\omega$  (s<sup>-1</sup>) est la fréquence de collision moyenne de H<sub>2</sub>O(g) sur la surface géométrique  $S$  à 300 K et affiché dans la Table 3.1. L'équation 3.2 devient après réarrangement:

$$F_{ev} = F_{SS} \left( 1 + \frac{k_c}{k_{esc}} \right) \quad [\text{molécule s}^{-1}] \quad (3.3)$$

L'équation 3.3 met en relation le taux de fuite de H<sub>2</sub>O(g) en régime stationnaire  $F_{ss}$  quittant le réacteur, proportionnel au signal MS mesuré à m/e 18, illustré sur la Figure 3.1 avec la valeur mesurée du rapport  $k_c/k_{esc}$ . Comme il a été discuté plus haut,  $k_c$  a été obtenu par la mesure de la décroissance exponentielle du pulse réactif de H<sub>2</sub>O(g) sur une échelle semi-logarithmique montré dans la Figure 3.1. Les expériences effectuées dans ce travail se basent sur la mesure de cinq pulses introduits séparément dans le réacteur, interagissant avec une surface de glace afin d'obtenir une valeur moyenne de  $F_{ev}$ . La différence de température entre les parois du réacteur ( $T_{ambiant}$ ) et de l'échantillon de glace (basse température) affecte la valeur mesurée de  $k_c$  et une correction pour cet effet thermique doit être appliquée. Cependant, cette correction s'annule<sup>24</sup> dans le rapport  $k_c/k_{esc}$  de l'équation 3.3 ; il en résulte que  $F_{ev}$  dépend uniquement de la température du substrat. De plus, le présent travail a montré qu'une supersaturation transitoire de la glace ou des expériences en régime stationnaire donnent lieu à des résultats identiques inhérents à la cinétique. De plus amples informations sur les expériences en régime stationnaire sont données dans la section 3.12.

#### Correction pour la diffusion moléculaire

Les expériences des vannes pulsées tendent à sous-estimer la valeur de  $k_c$  pour des réactions rapides comparées aux expériences en régime stationnaire.<sup>25</sup> En effet, pour des réactions rapides mesurées en temps réel, une erreur systématique est introduite lorsque la densité de H<sub>2</sub>O(g) proche de la surface réactive est réduite sur une échelle de temps plus courte que le temps de transit de H<sub>2</sub>O(g) en régime moléculaire. Afin de corriger  $k_c$  pour cette limitation de la diffusion, la courbe de Fenter et al.<sup>25</sup> a été interpolée afin de corréliser les valeurs mesurées de  $k_c$  pour les expériences VP avec les valeurs véritables de  $k_c$ , mesurées en régime stationnaire. Cette correction est importante pour les valeurs de  $k_c$  plus grandes que  $20 \text{ s}^{-1}$  pour la présente géométrie du réacteur, ce qui amène à une correction de  $< 5\%$ . La correction pour  $k_c$  obtenue avec les VP devient de plus en plus importante lorsque  $k_c$  tend vers  $\omega$  (Table 3.1).

### 3.3 Loi de vitesse pour la condensation de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace

Afin de déterminer si le taux de condensation de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace B suit une loi de vitesse de premier ordre en [H<sub>2</sub>O(g)], la dépendance de  $k_c$  ou  $\gamma$  doit être examinée en fonction de la dose de H<sub>2</sub>O utilisée. Sur la figure 3.2, on note que  $\gamma$  est indépendant de la dose de H<sub>2</sub>O utilisée dans une gamme de température comprise entre 140 et 210 K. Dans ce cas de figure, il est certain que la cinétique de condensation est indépendante de [H<sub>2</sub>O(g)] et confirme la loi de vitesse premier ordre dans une gamme de dose comprise entre  $10^{15}$  et  $3 \times 10^{17}$  molécules.

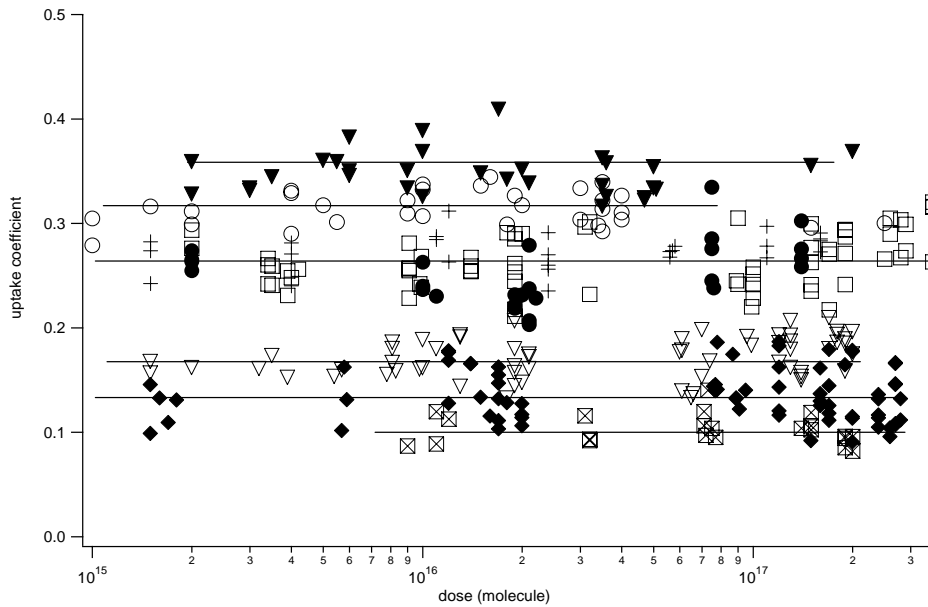


Figure 3.2: Coefficient de capture  $\gamma$  de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace B en fonction de la température et de la dose de H<sub>2</sub>O(g): (▼) 140 K, (○) 150 K, (+) 160 K, (●) 170 K, (□) 180 K, (▽) 190 K, (◆) 200 K, (⊠) 210 K.

Des expériences similaires ont été réalisées afin de tester la loi de vitesse de la capture de H<sub>2</sub>O(g) sur des glaces de type C, SC, S et K. Sur la Figure 3.3, les données montrent les  $\gamma(T)$  mesurés sur la glace C<sub>2</sub> pour de petites ( $5.0 \times 10^{15}$  molecule/pulse) et grandes doses ( $2.0 \times 10^{17}$  molecule/pulse) en comparaison avec les  $\gamma(T)$  mesurés sur la glace B en fonction de la température.

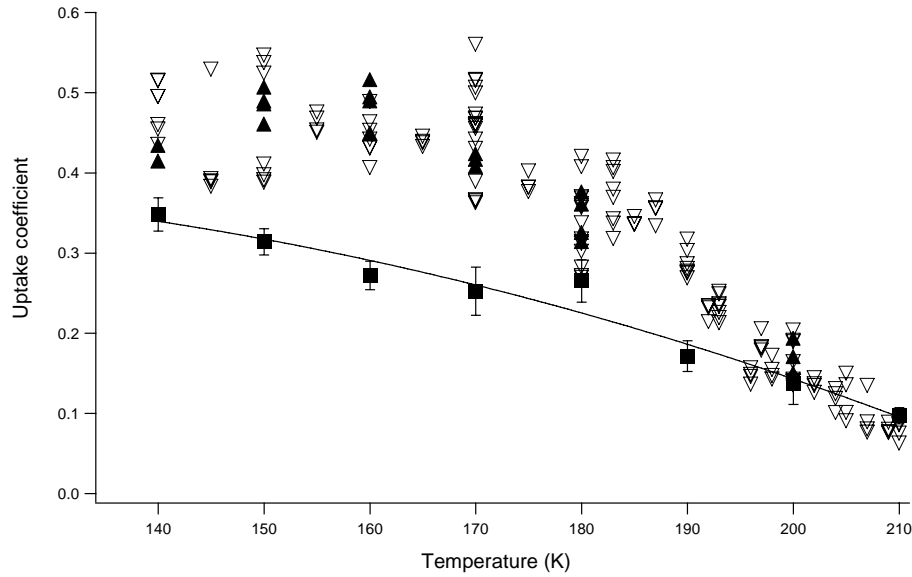


Figure 3.3: Coefficient de capture  $\gamma$  pour la glace C<sub>2</sub> tracé pour deux différentes doses provenant d'expériences VP: le triangle plein (▲) et vide (▽) correspondent respectivement à une dose de  $5.0 \times 10^{15}$  et de  $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse.  $\gamma$  est tracé pour la glace B (■) comme référence.

Encore une fois, il est possible de conclure qu'il n'y a pas de différence significative dans la mesure de  $\gamma(T)$  entre de petites (▲) et grandes doses (▽) de H<sub>2</sub>O(g) et confirme que la condensation de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace C<sub>2</sub> suit une loi de vitesse premier ordre comme c'est le cas pour la glace B.

En changeant les conditions de préparation des échantillons de glace, la formation d'une structure SC avec un minimum de défauts de surface peut modifier  $\gamma(T)$ . Si le taux auquel la glace B est refroidie est ralenti, une glace possédant un minimum de défauts se forme (glace SC) avec des propriétés cinétiques différentes comparées à la glace B<sup>26</sup>. Sur la Figure 3.4, des mesures de  $\gamma(T)$  ont été effectuées en utilisant trois doses significativement différentes sur la glace SC.

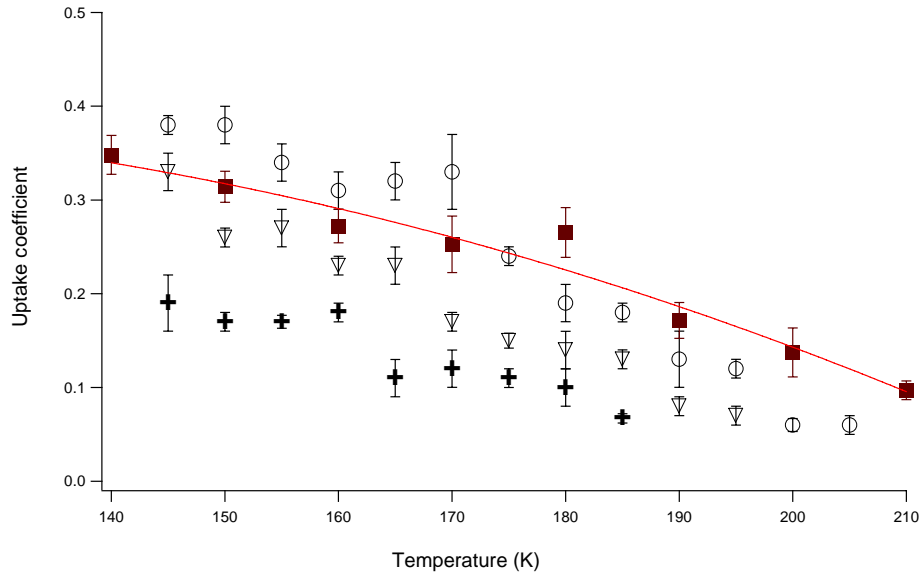


Figure 3.4: Coefficient de capture  $\gamma$  pour la glace SC tracé en fonction de la température pour trois différentes doses, c'est-à-dire  $1.0 \times 10^{15}$  (+),  $9.0 \times 10^{15}$  ( $\nabla$ ) et  $5.0 \times 10^{16}$  ( $\circ$ ) molécule/pulse. Les données pour la glace B ( $\blacksquare$ ) sont présentées comme référence.

En fait, par l'utilisation d'une grande ( $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse) et d'une petite dose ( $1.0 \times 10^{15}$  molécule/pulse), il existe un facteur de deux dans la valeur de  $\gamma$  pour la glace SC. Ce type de glace est un cas où la cinétique de condensation de H<sub>2</sub>O(g) ne suit pas une loi de vitesse premier ordre lorsque les concentrations utilisées sont différentes d'un facteur de 50 dans l'intervalle 140 à 210 K.

La glace cubique K est formée de la même manière que la glace condensée C<sub>3</sub> excepté pour la température de déposition qui est significativement plus basse comme l'indique la Table 2.1 du chapitre 2. En utilisant trois différentes doses de H<sub>2</sub>O(g) qui diffèrent d'un facteur 50, on observe sur la Figure 3.5 que le coefficient de capture  $\gamma$  est indépendant de la dose utilisée et par conséquent, la glace K suit une loi de vitesse premier ordre.

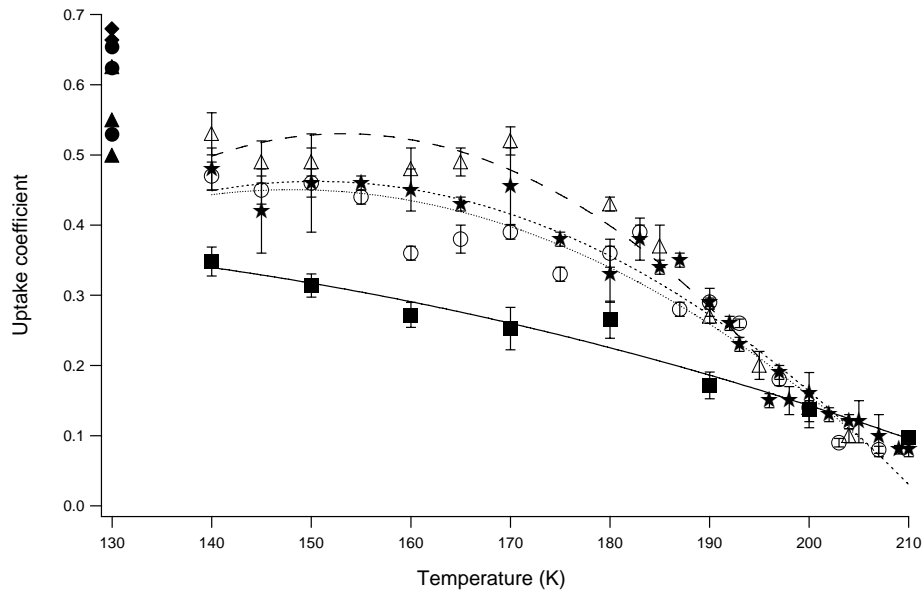


Figure 3.5: Coefficient de capture  $\gamma$  tracé en fonction de la température pour trois différents types de glace C, nommées C<sub>1</sub> (○), C<sub>2</sub> (★), C<sub>3</sub> (△) et utilisant une dose de H<sub>2</sub>O(g) de  $5 \times 10^{16}$  molécule/pulse. Les paramètres de déposition pour les glaces de type C<sub>x</sub> sont décrits dans la Table 2.1; les valeurs de  $\gamma$  pour la glace B (■) et K sont tracées comme référence. Trois différentes doses ont été utilisées pour mesurer  $\gamma$  sur la glace K:  $1.5 \times 10^{15}$  (●),  $9.0 \times 10^{15}$  (◆) et  $8.0 \times 10^{16}$  (▲) molécule/pulse. Les doses utilisées sur la glace B sont comprises dans l'intervalle  $10^{15}$  à  $3 \times 10^{17}$  molécule et la mesure de la cinétique de condensation a été moyennée sur les doses (Figure 3.2).

En final, la glace S (neige) se rapporte à la formation lente de cristaux de glace sous une atmosphère de N<sub>2</sub>. La cinétique de condensation de H<sub>2</sub>O(g) sur la neige S à été mesurée dans l'intervalle 136-200 K en utilisant trois doses qui varient d'un facteur 30. Les données affichées sur la Figure 3.6 montrent qu'il n'existe pas de différence du coefficient de capture  $\gamma$  pour les grandes ( $8.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse) et petites doses ( $3.0 \times 10^{15}$  molécule/pulse). En conséquence, la cinétique de condensation de H<sub>2</sub>O(g) sur la neige S suit une loi de vitesse premier ordre.



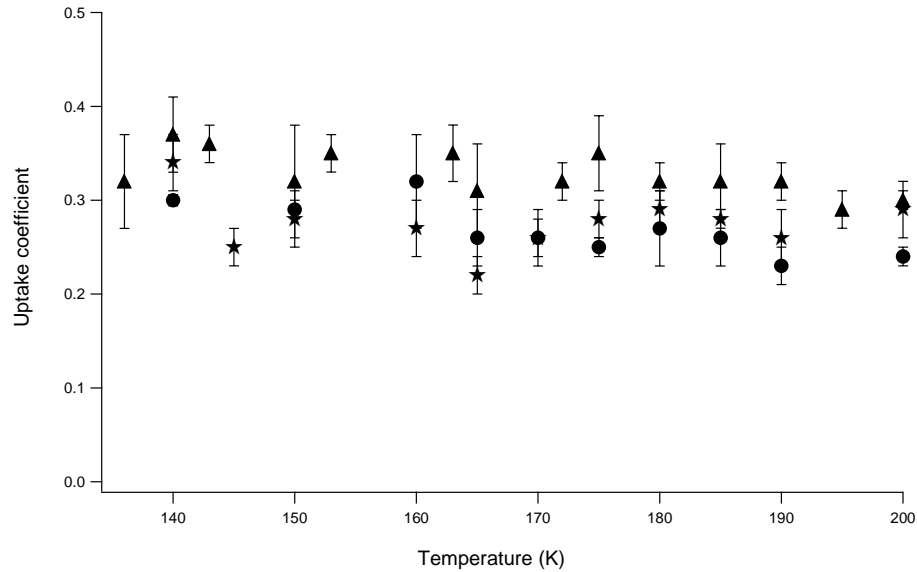


Figure 3.6: Coefficient de capture  $\gamma$  pour la glace S (neige) en fonction de T. Les différents symboles permettent de comparer les  $\gamma$  obtenus pour différentes doses de H<sub>2</sub>O(g):  $3.0 \times 10^{15}$  (★),  $9.0 \times 10^{15}$  (●) et  $8.0 \times 10^{16}$  (▲) molécule/pulse.

En résumé, la condensation de H<sub>2</sub>O(g) sur les glaces C, B, K, S suit une loi de vitesse premier ordre tandis qu'une dépendance de  $\gamma$  existe pour la glace SC avec [H<sub>2</sub>O(g)]. Il en résulte qu'en fonction du protocole de dépôt/formation de la glace, la loi de vitesse doit être connue afin d'extrapoler pour des phénomènes de faible supersaturation se produisant dans l'atmosphère. Excepté pour la glace SC, l'utilisation de  $\gamma$  est justifiée comme paramètre transférable pour la croissance de la glace, caractéristique des températures de la HT et de la BS.

### 3.4 Dépendance de $\gamma$ avec la température et taux de dépôt de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace C

Typiquement, les valeurs limites du coefficient de capture  $\gamma$  de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace C<sub>2</sub> se situent respectivement entre  $(0.48 \pm 0.04)$  et  $(0.08 \pm 0.03)$  à 140 et 210 K (Table 3.2). Les données complètes sont tracées en fonction de T sur la Figure 3.5. Les données montrent clairement que  $\gamma$  pour la glace C<sub>2</sub> présente une dépendance négative avec la température ce qui est en accord avec le mécanisme complexe impliquant l'existence de un ou de plusieurs précurseurs comme cela a été découvert auparavant.<sup>27,28</sup> Ce résultat est également en accord avec Haynes et al.<sup>29</sup> qui ont confirmé l'existence d'une dépendance négative en température, découverte dans un premier temps par Davy et Somorjai<sup>30</sup> dans l'intervalle 183-233 K avec  $\gamma < 1.0$  à  $T > 130$  K. Cependant, Haynes et al.<sup>29</sup> ont malheureusement révisé leurs résultats en

choisissant  $\gamma = 1$  sur tout l'intervalle de température compris entre 20 et 185 K, afin de déterminer les constantes optiques sur leurs films de glace.<sup>9</sup>

La manière avec laquelle la glace C est formée peut potentiellement changer les propriétés cinétiques des surfaces de glace. Pour cette raison,  $k_c$  a été mesuré pour trois différentes concentrations [H<sub>2</sub>O(g)] ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ) qui diffèrent par un facteur 600 et sont résumées dans la Table 2.1. Les résultats cinétiques sont décrits sur la Figure 3.5 où  $\gamma$  est tracé en fonction de T pour la glace  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ . Il en résulte que  $\gamma$  s'accroît avec [H<sub>2</sub>O(g)] variant d'un facteur 600. En prenant les deux cas extrêmes  $C_3$  et  $C_1$ , le premier cas montre des valeurs de  $\gamma$  de 10 à 30 % plus grandes à  $T < 190$  K comparées à la glace  $C_1$ . Cependant, il n'est pas possible de trouver une dépendance significative de  $\gamma$  avec le taux de déposition de H<sub>2</sub>O(g) pour former la glace  $C_x$  à  $T > 190$  K puisque toutes les valeurs semblent converger vers une valeur commune comme l'indique la Figure 3.5. Cela peut indiquer que le mécanisme de H<sub>2</sub>O(g) change autour de 190 K, comme cela sera discuté plus bas.

Haynes et al.<sup>29</sup> ont réalisé des mesures de  $\gamma$  par évaporation isotherme de la glace C dans l'intervalle 20-185 K. Ils ont obtenu  $\gamma = 0.75$  et  $0.69$  respectivement à 160 et 185 K, contrairement aux présentes valeurs pour la glace  $C_1$  qui sont comprises entre  $\gamma = 0.36 \pm 0.04$  à 160 K et  $\gamma = 0.32 \pm 0.06$  à 185 K. Il semble donc que les conditions de déposition de H<sub>2</sub>O(g) utilisées par Haynes et al.<sup>29</sup> soient plus proches de la glace  $C_1$  que de  $C_3$  (Table 2.1). La différence en terme de coefficient de capture  $\gamma$  est d'environ un facteur deux et cela peut être expliqué par le fait qu'il change en fonction du procédé de formation de la glace. En fait, ils ont mesuré des  $\gamma$ , pour T compris entre 20 et 185 K, sur des glaces condensées fabriquées à partir d'une pression totale de vapeur d'eau comprise entre  $3.3 \times 10^{-6}$  to  $6.6 \times 10^{-5}$  Torr. En revanche, dans le présent travail, la glace  $C_1$  a été déposée à 180 K à une pression de  $(2.20 \pm 0.15) \times 10^{-4}$  Torr, soit un facteur de 3 à 66 fois plus grand. La différence de température et de pression de déposition conduisent à une différence de structure qui change la réactivité de H<sub>2</sub>O(g). Delval et Rossi<sup>31</sup> ont mesuré des valeurs de  $\gamma$  entre 0.38 et 0.12 respectivement pour  $T = 185$  K et 207 K sur une glace condensée à 190 K avec un flux de H<sub>2</sub>O(g) de  $1.0 \times 10^{17}$  molécule s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> comparé à  $1.7 \times 10^{15}$  molécule s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> dans le présent travail. En considérant l'erreur expérimentale, les  $\gamma$  mesurés dans ce travail ( $\gamma = 0.32 \pm 0.06$  et  $0.08 \pm 0.05$  respectivement pour  $T = 185$  et 207 K) sont en accord avec Delval et al.<sup>31</sup>

De plus, cet accord s'améliore encore pour la glace C<sub>3</sub> avec  $\gamma = 0.37 \pm 0.06$  et  $0.10 \pm 0.04$  respectivement à 185 et 207 K pour un flux de déposition de  $2.3 \times 10^{16}$  molécule s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> qui s'approche de celui utilisé par Delval et al.<sup>31</sup>

### 3.5 Flux d'évaporation (J<sub>ev</sub>) pour la glace C

Le taux d'évaporation F<sub>ev</sub>, en molécule s<sup>-1</sup>, est obtenu en utilisant l'équation 3.3 en mesurant préalablement k<sub>c</sub> et F<sub>ss</sub> lors de la même expérience comme affiché sur la Figure 3.1. Par exemple, le flux d'évaporation J<sub>ev</sub> pour la glace C<sub>2</sub>, en molécule s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, est décrit dans la Figure 3.7 et dans la Table A-1 de l'annexe A.

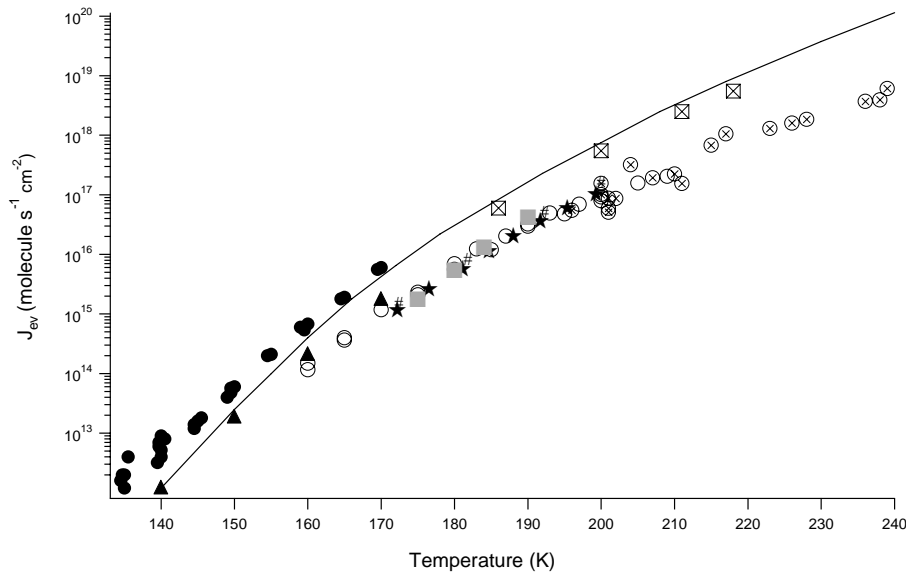


Figure 3.7: Le flux d'évaporation J<sub>ev</sub> de H<sub>2</sub>O(g) pour la glace C<sub>2</sub> en fonction de T comparé aux valeurs de la littérature dans l'intervalle 136-240 K. (x) Davy et al.<sup>30</sup>; (#) Haynes et al.<sup>29</sup>; (▲) Fraser et al.<sup>32</sup>; (■) Smith et al.<sup>33</sup>; (●) Sack et al.<sup>34</sup>; (★) Delval and Rossi.<sup>31</sup> (expérience de microbalance); (x) Delval et al.<sup>24</sup> (réacteur statique). Ce travail: (○) expérience VP sur la glace C<sub>2</sub> avec une dose de  $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse.

La ligne pleine correspond au maximum théorique, J<sub>ev</sub><sup>max</sup>, obtenu en choisissant un  $\gamma$  de un et en utilisant la pression de vapeur d'équilibre P<sub>eq</sub> mesurée par Marti et Mauersberger<sup>35</sup> et extrapolée pour T < 165 K. Récemment, Delval et Rossi ont utilisé une microbalance dans un réacteur statique à des températures comprises entre 172 et 203 K.<sup>31</sup> Leurs résultats concordent avec nos valeurs de J<sub>ev</sub> mesurées pour la glace C<sub>2</sub> dans cet intervalle à 25 % près. Ils ont aussi mesuré J<sub>ev</sub> à T > 196 K en utilisant un cryostat dans un réacteur statique<sup>24</sup>, en accord avec les présentes données à 10 % près.

De plus, les résultats de Smith et al.<sup>33</sup> et de Haynes et al.<sup>29</sup> sont en accord avec les présentes mesures de  $J_{ev}$  pour la glace C<sub>2</sub> ainsi qu'avec les données de Delval et Rossi<sup>31</sup>, obtenues au moyen d'une microbalance avec une erreur expérimentale ne dépassant pas 35 % (Figure 3.7). Cela est remarquable étant donné les différentes techniques expérimentales utilisées. Cependant, les valeurs de  $J_{ev}$  mesurées à 170 K par Fraser et al.<sup>32</sup> sont plus grandes d'un facteur de deux comparées aux résultats pour la glace C<sub>2</sub>. Plus grand encore est l'écart en terme de  $J_{ev}$  entre les données de Davy et Somorjai<sup>30</sup> et les présentes données par un facteur de dix dans l'intervalle 186-218 K. Par contre, le  $J_{ev}$  mesuré par Sack et Baragiola<sup>34</sup> excède le flux d'évaporation maximum théorique  $J_{ev}^{max}$  entre 135-170 K. Par exemple, à 150 et 170 K  $J_{ev}$  excède  $J_{ev}^{max}$  respectivement par 250 et 30 % sans raison apparente. En résumé, bien que les  $J_{ev}$  ou les  $\gamma$  mesurés pour la glace C dépendent des conditions de déposition de H<sub>2</sub>O(g) (Figure 3.7), les valeurs de  $J_{ev}$  sont significativement plus petites comparées au  $J_{ev}^{max}$ , ce qui implique des valeurs de  $\gamma$  plus petites que l'unité entre 130 et 240 K. De plus, cette différence entre  $J_{ev}^{max}$  et  $J_{ev}$  s'accroît avec T.

### 3.6 Dépendance de $\gamma$ avec la température pour différents types de glace

Les valeurs de  $\gamma$  pour la glace B sont comprises entre  $(0.35 \pm 0.02)$  et  $(0.10 \pm 0.02)$  dans l'intervalle 140-210 K comme indiqué dans la Table 3.2 :

Table 3.2: Valeurs limites de  $\gamma$  pour les différents types de glace étudiés.

Type de glace	$\gamma$	Température (K)
B	$(0.35 \pm 0.02)$ à $(0.10 \pm 0.02)$	140-210
C <sub>2</sub>	$(0.48 \pm 0.04)$ à $(0.08 \pm 0.03)$	140-210
SC (L)	$(0.38 \pm 0.01)$ à $(0.06 \pm 0.01)$	145-205
SC (M)	$(0.33 \pm 0.02)$ à $(0.08 \pm 0.01)$	145-195
SC (S)	$(0.20 \pm 0.03)$ à $(0.10 \pm 0.02)$	145-185
S	$(0.32 \pm 0.05)$ à $(0.29 \pm 0.02)$	136-200
K	$0.64 \pm 0.05$	130

L, M, S correspondent à des doses "large", "medium" et "small" de  $5.0 \times 10^{16}$ ,  $9.0 \times 10^{15}$  et  $1.0 \times 10^{15}$  molécule/pulse, respectivement.

Comme pour la glace C<sub>2</sub>, les  $\gamma$  mesurés pour H<sub>2</sub>O(g) interagissant avec la glace B sont significativement plus petits que l'unité pour différentes températures comme cela est illustré sur la Figure 3.2. En ce qui concerne la glace S,  $\gamma$  ne change pas de façon significative en fonction de T comme illustré sur la Figure 3.6 pour trois différentes doses. La Table 3.2 montre que  $\gamma$  s'étend entre  $(0.32 \pm 0.05)$  et  $(0.29 \pm 0.02)$  dans l'intervalle 136-200 K en accord avec Chaix et al.<sup>27</sup> qui ont observé une faible variation de  $k_c$  avec T dans l'intervalle 140-220 K. En dernier lieu, la glace SC est un cas particulier puisque  $k_c$  ne suit pas une loi de vitesse de premier ordre comme discuté précédemment (Figure 3.4). La valeur de  $\gamma$  change de  $(0.38 \pm 0.01)$  à  $(0.057 \pm 0.007)$  pour de grandes doses de  $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse pour T allant de 145 to 205 K. Pour de petites doses de  $1.0 \times 10^{15}$  molécule/pulse,  $\gamma$  change de  $(0.20 \pm 0.03)$  à  $(0.10 \pm 0.02)$  entre 145 et 185 K comme illustré sur la Figure 3.4, où  $\gamma$  est tracé en fonction de T pour trois doses qui s'étendent sur un facteur 50. On note sur cette même Figure que  $\gamma$  sur la glace B semble plus grand à  $T > 180$  K et plus petit à  $T < 180$  K comparé à la glace SC pour de grandes doses de  $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse interagissant avec la surface. En contrepartie, le  $\gamma$  mesuré sur la glace SC semble plus petit comparé à la glace B pour des doses moyennes ( $9.0 \times 10^{15}$  molécule/pulse) et petites ( $1.0 \times 10^{15}$  molécule/pulse).

Le cas particulier de la glace K a été étudié à  $T = 130$  K où  $k_c$  est significativement plus grand comparativement aux glaces étudiées jusqu'ici. La structure de surface de la glace cubique Ic semble plus réactive pour la condensation de H<sub>2</sub>O(g) où l'on mesure un  $\gamma$  moyen de  $0.64 \pm 0.05$  à 130 K comme illustré sur la Figure 3.5, comparée à la structure hexagonale Ih de la glace. Les résultats sur la glace K confirment que les expériences de condensation de H<sub>2</sub>O(g) avec les VP pour tous les types de glace excepté pour la glace K, ne sont pas limitées par des paramètres expérimentaux. Pour illustrer la différence de réactivité sur différents types de glace en fonction de T, plusieurs pulses ont été représentés sur une échelle semi-logarithmique en fonction du temps sur la Figure 3.8. Par exemple, la décroissance du pulse sur la glace K à 130 K est plus grande d'un facteur quatre comparé à la glace C<sub>2</sub> à 200 K.

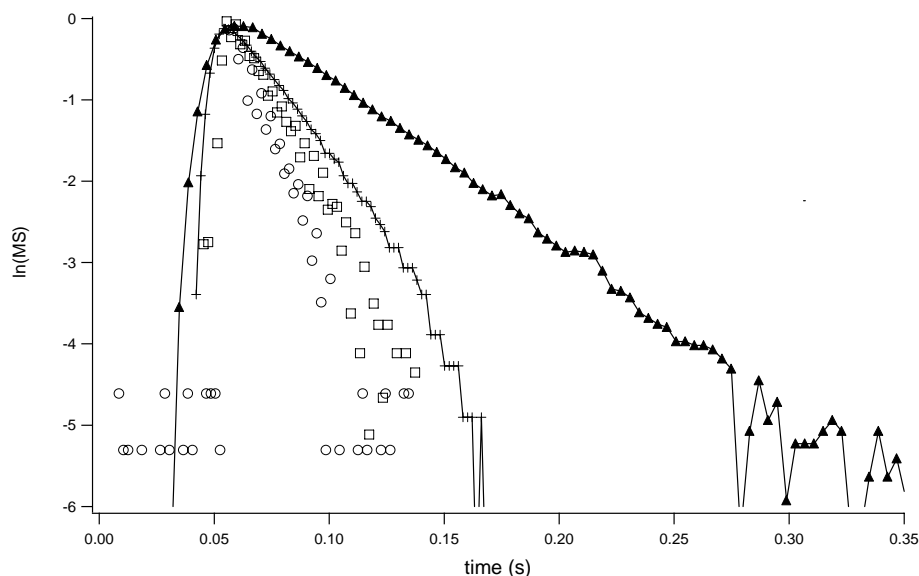


Figure 3.8: Décroissance typique de pulses mesurés pour différents types de glace de H<sub>2</sub>O(g) sur une échelle semi-logarithmique. Une dose de  $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse a été utilisée pour chacun des quatre pulses. Les triangles (▲) correspondent à  $k_c = 20 \text{ s}^{-1}$  pour la glace C<sub>2</sub> à 207 K, le symbole (+) à  $k_c = 38 \text{ s}^{-1}$  pour la glace B à 200 K; les cercles (○) et les carrés (□) sont la décroissance de pulses respectivement sur de la glace cubique fraîche ( $68 \text{ s}^{-1}$ ) à 130 K et pour le même échantillon de glace K recuit à 170 K et mesuré à 130 K ( $51 \text{ s}^{-1}$ ).

En résumé,  $\gamma$  est significativement différent pour les différents types de glace. Pour  $T < 185$  K, nous obtenons la séquence suivante :  $\gamma(\text{K}) > \gamma(\text{C}_2) > \gamma(\text{SC,L}) > \gamma(\text{B}) \approx \gamma(\text{S})$ . Pour  $T > 185$  K,  $\gamma(\text{S}) > \gamma(\text{C}_2) \approx \gamma(\text{B}) > \gamma(\text{SC,L})$ , où L représente une grande dose de  $5 \times 10^{16}$  comparée à S qui représente une petite dose typique de  $1.0 \times 10^{15}$  molécule/pulse.

### 3.7 Flux d'évaporation $J_{\text{ev}}$ pour les autres types de glace

En plus d'avoir déterminé  $J_{\text{ev}}$  pour la glace C<sub>2</sub> traitée plus haut,  $J_{\text{ev}}$  a été mesuré sur les autres types de glace (B, SC et S) et tracé en fonction de T sur la Figure 3.9, ainsi que résumé dans les Tables A-2 à A-5 de l'annexe A.

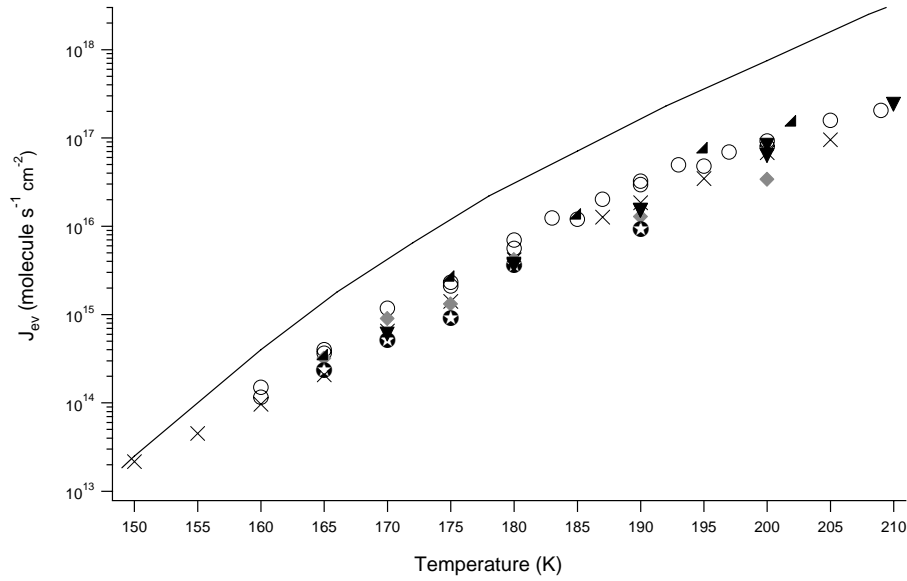


Figure 3.9:  $J_{ev}$  de H<sub>2</sub>O(g) en fonction de T pour différents types de glace entre 150 et 210 K. (▼) expériences CFM (section 3.10) sur la glace B ; (×) expériences VP sur la glace B; (○) expériences VP sur la glace C<sub>2</sub>; (◆) expériences VP sur la glace SC (dose « large »:  $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse); (⊗) expériences VP sur la glace SC (dose « medium »:  $9.0 \times 10^{15}$  molécule/pulse); (▲) expériences VP sur la glace S (neige). La dose pour la glace B, C<sub>2</sub> et S était  $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse. La ligne pleine représente  $J_{ev}^{max}$  en utilisant  $P_{eq}$  de la littérature.<sup>35</sup> Les valeurs de  $P_{eq}$  sous 165 K ont été extrapolées .

Excepté pour la glace K, nous concluons que la glace C<sub>2</sub> est caractérisée par des valeurs de  $J_{ev}$  et  $k_c$  plus grandes que les autres types de glace étudiés. En contrepartie, les plus basses valeurs mesurées de  $J_{ev}$  et de  $k_c$  ont été trouvées sur la glace SC en utilisant des doses moyennes de  $9.0 \times 10^{15}$  molécule/pulse (Figure 3.4 et 3.9). De plus, le flux d'évaporation  $J_{ev}$  de la glace B est de 40 à 80% plus bas comparé à la glace C<sub>2</sub> qui n'est pas compris dans l'incertitude de mesure de la glace B. Pour la glace SC, une grande dose de  $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse mène à une valeur de  $J_{ev}$  plus petite par un facteur de deux à  $T = 200$  K et approximativement de 10% plus grand à  $T = 175$  K comparé à la glace B. En utilisant différentes doses de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace SC, le flux d'évaporation change comme illustré sur la Figure 3.9. La glace S semble être caractérisée par un  $J_{ev}$  qui est en accord avec la glace C<sub>2</sub> avec une erreur expérimentale comprise entre 20 et 50% dans l'intervalle 165-202 K selon la Figure 3.9. En résumé, la séquence des flux d'évaporation est la suivante entre 150 et 210 K :  $J_{ev}(C_2) > J_{ev}(B) \approx J_{ev}(S) > J_{ev}(SC)$ .

Il est à noter que Chaix et al.<sup>27</sup> ont obtenu des valeurs de  $\gamma$  (ou  $J_{ev}$ ) pour la glace C qui sont plus petites comparées à la glace B en contradiction avec nos résultats. Cette différence de  $\gamma$  peut être attribuée aux conditions de déposition de H<sub>2</sub>O(g) en terme de pression partielle et à la température de condensation. Cependant, nous concluons en accord avec Chaix et al.<sup>27</sup> que la glace SC est moins réactive comparé à la glace B et C, probablement dû à une faible densité de défauts de surface. A l'exception de Chaix et al.<sup>27</sup>, aucun autre travail systématique n'a été effectué sur la mesure de  $J_{ev}$  et  $\gamma$  pour différents types de glace. Par conséquent, la comparaison avec d'autres groupes de recherche est difficile. En accord avec la conclusion de Chaix et al.<sup>27</sup>, les présents résultats soutiennent la conclusion que les fissures de contrainte ainsi que les joints de grain mènent à des valeurs de  $J_{ev}$  et  $k_c$  plus élevées.<sup>12</sup> Par contre, la pression d'équilibre  $P_{eq}$  demeure indépendante du type de glace comme il en sera discuté plus tard.



### 3.8 Effet de recuits de la glace K

A  $T > 130$  K la structure cubique de la glace K (Ic) devrait progressivement être convertie en glace hexagonale Ih.<sup>27</sup> Comme il a été discuté dans la littérature par Davy et Somorjai<sup>30</sup> ainsi que par Kumai<sup>26</sup>, la glace K est complètement transformée en glace Ih à  $T > 173$  K après seulement 75 minutes. Dans les expériences suivantes, nous avons mesuré  $\gamma$  sur la glace K à 130 K, en utilisant des pulses de H<sub>2</sub>O(g) avec des doses comprises entre  $(0.15 \text{ et } 8.0) \times 10^{16}$  molécule/pulse. Par la suite, la glace K a été recuite à 150 K pendant 10 minutes avant d'être refroidie de nouveau à 130 K afin de mesurer encore une fois  $\gamma$ . Cette situation est illustrée sur la Figure 3.10 où  $\gamma$  a été mesuré à 130 K en fonction de la température de recuit.

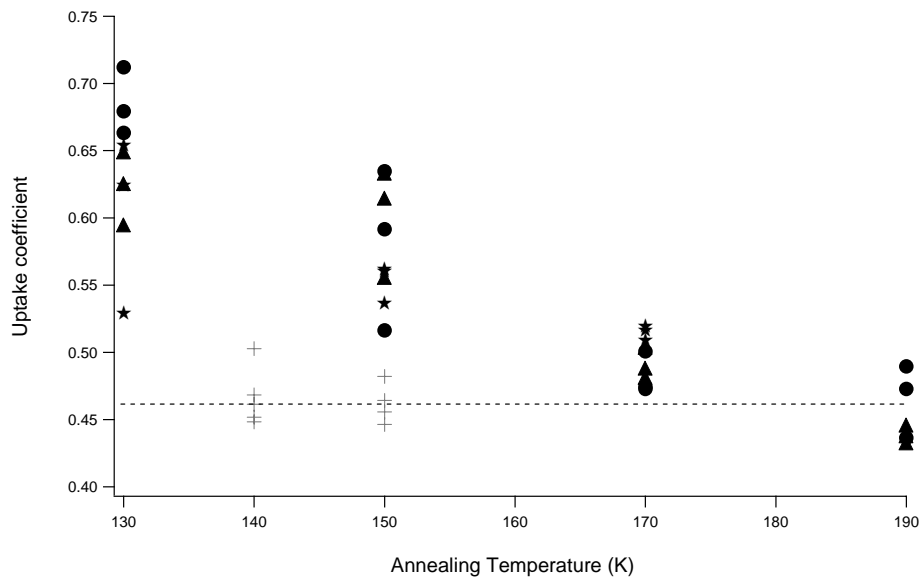


Figure 3.10:  $\gamma$  mesuré sur la glace K en fonction de la température de recuit comparé à  $\gamma$  sur la glace C<sub>3</sub> (+). Trois différentes doses sont utilisées pour sonder la cinétique de condensation de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace K, c'est-à-dire  $1.5 \times 10^{15}$  (★),  $9.0 \times 10^{15}$  (●) et  $5.0 \times 10^{16}$  (▲) molécule/pulse. Les mesures cinétiques ont été effectuées à 130 K pour tous les substrats.

On peut noter que pour une température de recuit de 150 K,  $\gamma$  diminue de 10% comparé à une glace K n'ayant pas subi de recuit. Sur la Figure on observe une décroissance de  $\gamma$  à mesure que la température de recuit augmente. Pour une température de recuit de 190 K,  $\gamma$  mesuré à 130 K décroît de 40% comparé à la glace cubique n'ayant pas subi de recuit. Des résultats similaires ont été obtenus par Chaix et al.<sup>27</sup> pour des glaces de D<sub>2</sub>O, ce qui confirme nos résultats bien que les  $J_{ev}$  de Chaix et al.<sup>27</sup> soient légèrement plus grands. Pour  $T_{recuit} = 190$  K, les  $\gamma$  mesurés sur la glace K sont identiques à ceux obtenus pour la glace C<sub>3</sub> mesurés à 140 et 150 K. De plus, une expérience de référence a été réalisée par déposition de glace C<sub>3</sub> à 180 K et traité de la même manière que la glace K pour confirmer la stabilité thermodynamique de

Ih sous nos conditions expérimentales (voir plus bas). On conclut que la glace cubique Ic est formée de domaines métastables qui sont irréversiblement convertis en glace Ih pendant le processus de recuit et mène aux mêmes propriétés que la glace C<sub>3</sub>.

#### Stabilité thermodynamique de la glace C<sub>1</sub>

Afin d'être assurés que la glace C conserve la structure hexagonale Ih sous l'effet de recuits, nous avons déposé une glace C<sub>1</sub> à T = 180 K correspondant à la formation de la structure Ih, ensuite refroidie à 140 K pour mesurer k<sub>c</sub> en utilisant la technique des VP. En augmentant successivement la température de recuit et en mesurant  $\gamma$  à T<sub>recuit</sub>, on obtient les données cinétiques de la Figure 3.11 (×). Par la suite, la surface de glace est recuite à 220 K pendant 10 minutes avant d'être refroidie à 195 K afin de réaliser une nouvelle série de mesures jusqu'à 140 K, labellisées par (●).

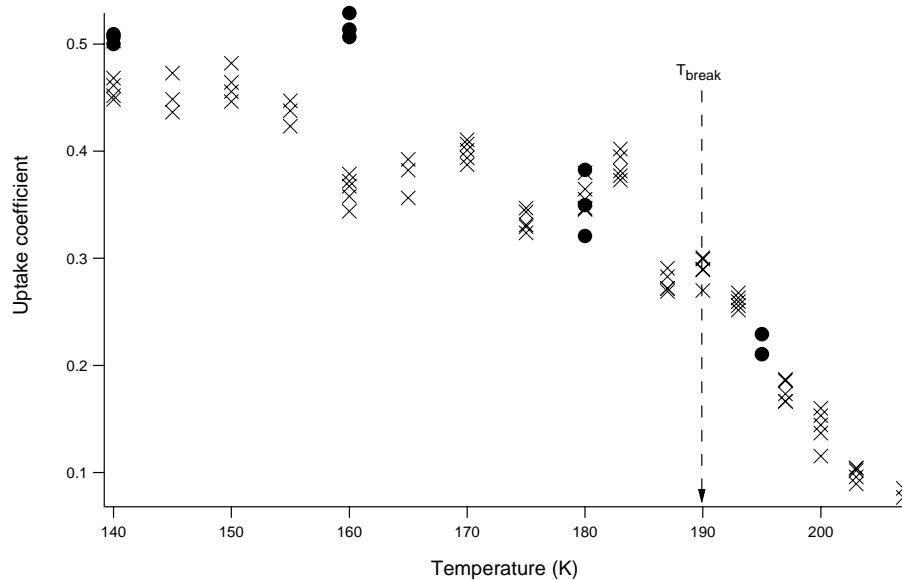


Figure 3.11: Coefficient de capture  $\gamma$  sur la glace fraîche C<sub>1</sub> (×) et recuite (●) en fonction de la température mesurée. La surface de glace a été recuite à 220 K pendant dix minutes avant d'effectuer des expériences VP supplémentaires.

Avant chaque changement de T, la glace est maintenue dix minutes à cette température pour que T soit répartie de façon homogène sur la surface avant d'effectuer les mesures. Il en résulte pour un cycle complet : c'est-à-dire pour un aller et retour de 140 à 209 K et successivement de 209 à 140 K, l'expérience se déroule sur une période de temps de 200 minutes. Par conséquent, pour une expérience se déroulant sur une aussi longue période de temps, on ne remarque pas de différence entre les  $k_c$  obtenus avant et après le recuit à 220 K comme illustré sur la Figure 3.11.<sup>26,27</sup> Nous concluons que la glace Ih est thermodynamiquement stable sur une échelle de temps de 200 minutes. De plus, nous affirmons que  $T_{\text{break}}$  observé sur la Figure 3.11 résulte d'un mécanisme cinétique-chimique qui sera représenté plus loin, en opposition avec une possible transition de phase. En effet, si la glace C<sub>1</sub> était caractérisée par une phase métastable, on observerait une dépendance de  $k_c$  avec le temps de recuit, ce qui n'est pas le cas ici.

### 3.9 Paramètres thermodynamiques pour la Glace C<sub>2</sub>

Sur la Figure 3.12, on présente les valeurs de  $k_c$  sur une représentation Arrhenius et l'on note qu'il existe deux régimes de température de part et d'autre de  $T_{\text{break}} = (190 \pm 3)$  K, qui correspond à un changement de mécanisme.

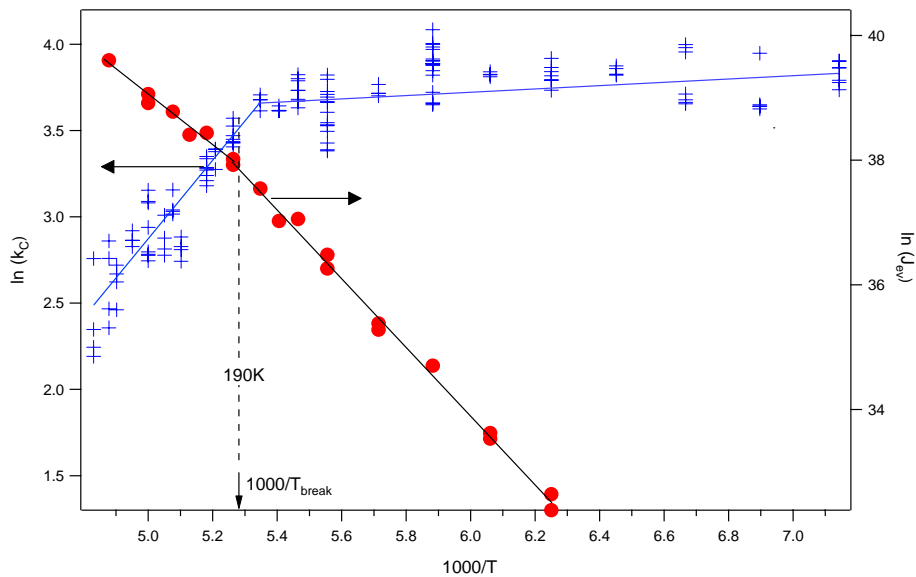


Figure 3.12: Représentation Arrhenius de  $k_c$  et  $J_{ev}$  pour la glace C<sub>2</sub> pour lesquels les valeurs sont résumées dans la Table A1 de l'appendice. Deux régimes de température sont apparents de part et d'autre de la discontinuité à  $T_{\text{break}} = 190$  K. L'énergie d'activation pour  $k_c$  à  $T < 190$  K est  $E_a^c = -(0.18 \pm 0.14)$  et  $-(4.1 \pm 2.1)$  kcal mol<sup>-1</sup> pour  $T > 190$  K. Pour  $J_{ev}$ ,  $E_a^{ev} = (11.9 \pm 1.3)$  kcal mol<sup>-1</sup> à  $T < 190$  K et  $(7.9 \pm 1.2)$  kcal mol<sup>-1</sup> à  $T > 190$  K (Tables 3.3 et 3.4).

Les pentes des droites illustrées sur la Figure 3.12 mènent à une énergie d'activation négative pour la condensation  $E_a^c = -(4.1 \pm 1.4)$  kcal/mol pour  $T > 190$  et  $E_a^c = -(0.18 \pm 0.14)$  kcal/mol pour  $T < 190$  K. Un changement similaire a été observé récemment pour  $\gamma(T)$  sur des glaces C à  $T_{\text{break}} = 193$  K<sup>31</sup>, ce qui est en accord avec notre valeur de  $T_{\text{break}}$ , tout en considérant l'erreur expérimentale.

De plus, Delval et Rossi<sup>31</sup> ont obtenu  $E_a^c = -(1.5 \pm 0.5)$  et  $-(0.3 \pm 0.1)$  kcal/mol respectivement pour  $T > 190$  et  $T < 190$  K. Le changement dans l'énergie d'activation  $E_a^c$  pour la glace C<sub>2</sub> à  $T > 190$  K peut être expliqué par la dérive du pas limitant avec la température croissante selon le mécanisme discuté par Flückiger et Rossi.<sup>28</sup> Comme il a été spécifié plus tôt, la convergence des valeurs de  $\gamma$  sur la glace C pour différentes doses de H<sub>2</sub>O(g) à  $T > 190$  K pourrait être reliée au fait que le pas limitant dans cette gamme de températures est indépendant du type de glace comme illustré sur la Figure 3.5.

Une manière supplémentaire de caractériser la surface de la glace d'un point de vue cinétique est de mesurer l'énergie d'activation d'évaporation  $E_a^{\text{ev}}$ . En traçant les  $J_{\text{ev}}$  de la Figure 3.9 sous forme d'Arrhénius nous obtenons  $E_a^{\text{ev}}$  pour la glace C<sub>2</sub>. Comme montré sur la Figure 3.12, le tracé des  $J_{\text{ev}}$  montre une discontinuité à  $T = (190 \pm 3)$  K qui coïncide avec celle caractérisant la courbe des  $k_c$ , comme cela est attendu. Les données montrées sur la Figure 3.12 mènent à calculer  $E_a^{\text{ev}} = (7.9 \pm 1.2)$  pour  $T > 190$  K et  $E_a^{\text{ev}} = (11.9 \pm 1.3)$  kcal/mol pour  $T < 190$  K. En comparant avec Delval et Rossi<sup>31</sup> qui ont obtenu  $E_a^{\text{ev}} = 10.2 \pm 0.5$  et  $12.0 \pm 0.5$  kcal/mol, respectivement, avant et après  $(193 \pm 3)$  K et notons un désaccord avec les présentes valeurs de  $E_a^{\text{ev}}$  pour  $T > 190$  K. Cela peut être expliqué par la différence des conditions de déposition comme il a été suggéré précédemment. Cependant, leur valeur de  $E_a^{\text{ev}} = 10.2$  kcal/mol est balancée par une plus petite énergie d'activation pour l'adsorption,  $E_a^c = -1.5$  kcal/mol. Ce qui résulte en une enthalpie de sublimation  $\Delta H_S^0$  identique à celle obtenue dans ce travail comme montré dans les Tables 3.3, 3.4 et 3.5, tout en sachant que  $\Delta H_S^0$  de H<sub>2</sub>O(ads) adsorbé est donné par la différence entre l'énergie d'évaporation et de condensation  $E_a^{\text{ev}} - E_a^c$ .

Comme montré dans la Table 3.5, la valeur de  $\Delta H_S^0$  pour la glace C<sub>2</sub> est égale à  $12.0 \pm 2.6$  et  $12.1 \pm 1.5$  kcal/mol, pour  $T > 190$  et  $T < 190$  K, respectivement, ce qui est en parfait accord avec la valeur de 12.2 kcal/mol acceptée par la littérature<sup>36</sup>. A titre de comparaison, Delval et Rossi<sup>31</sup> ont obtenu  $12.3 \pm 0.5$  et  $11.7 \pm 0.6$  kcal/mol respectivement avant et après 193 K. En comparaison, Fraser et al.<sup>32</sup> obtiennent  $\Delta H_S^0 = E_a^{\text{ev}} = 11.5$  kcal/mol pour  $T < 193$  K. Cette

dernière valeur semble être sous-évaluée et peut être expliquée par le fait que  $E_a^c$  a été choisi arbitrairement égal à zéro. Heureusement ce choix de poser  $E_a^c = 0$  n'a pas beaucoup d'effet sur  $\Delta H_S^0$  pour  $T < 190$  K puisque  $E_a^c$  est très faible. Par contre, pour  $T > 190$  K les présents résultats montrent que le fait de poser  $E_a^c = 0$  mène à la sous-évaluation de  $\Delta H_S^0$  en comparaison avec les valeurs acceptées de la littérature. De plus, ce travail est en accord avec les résultats de Delval et Rossi<sup>31</sup> qui ont affirmé que la seule mesure de  $E_a^{ev}$  n'est généralement pas suffisante pour déterminer  $\Delta H_S^0$  avec l'hypothèse que  $E_a^c = 0$ .

D'autres groupes de recherche tels que Haynes et al.<sup>29</sup> et Davy et Somorjai<sup>30</sup> ont obtenu respectivement  $11.8 \pm 0.2$  et  $12.2$  kcal/mol pour  $\Delta H_S^0$ . Chacun de ces groupes a obtenu des résultats en accord avec la valeur acceptée de Jancso et al.<sup>36</sup> Finalement, Sack et Baragiola<sup>34</sup> ont aussi fait l'hypothèse que  $E_a^c = 0$  et obtenu  $0.45$  ev/molécule correspondant à  $10.3 \pm 0.7$  kcal/mol à  $T < 190$  K ce qui est significativement plus petit que la valeur acceptée. Les paramètres thermodynamiques  $E_a^c$ ,  $E_a^{ev}$  et  $\Delta H_S^0$  sont résumés dans les Tables 3.3 à 3.5 pour faciliter la comparaison. L'entropie de sublimation pour la glace C<sub>2</sub> a aussi été calculée,  $\Delta S_S = 34.6 \pm 2.5$  cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, ce qui est en accord avec Haynes et al.<sup>29</sup>

Table 3.3 : Energie d'activation  $E_a^c$  pour la condensation de H<sub>2</sub>O(g).

Température (K)	(Delval et al. <sup>31</sup> )		(Chaix et al. <sup>27</sup> )		Ce travail		$T_{\text{break}}$ (K)
	193-223	182-193	190-220	140-190	$T \geq T_{\text{break}}$	$T < T_{\text{break}}$	
Type de glace	$E_a^c$ (kcal/mol)						$T_{\text{break}}$ (K)
C <sub>2</sub>	-1.5 ± 0.5	-0.3 ± 0.1	-4.2 ± 1	-0.24 ± 0.05	-4.1 ± 1.4	-0.18 ± 0.14	190 ± 3
B	-	-	-4.2 ± 1.7	-0.26 ± 0.13	-2.3 ± 0.9	-0.24 ± 0.11	185 ± 3
SC (L* dose)	-	-	-	-	-3.1 ± 0.6	-0.26 ± 0.15	170 ± 5
SC (M* dose)	-	-	-	-	-2.8 ± 0.8		Pas de break
S	-	-	-	-	-0.3 ± 0.2		Pas de break

\* L = dose "large" ( $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse); M = dose "moyenne" ( $9.0 \times 10^{15}$  molécule/pulse)

Table 3.4 : Energie d'activation  $E_a^{ev}$  pour l'évaporation de H<sub>2</sub>O(g).

Température (K)	(Delval et al. <sup>31</sup> )		(Chaix et al. <sup>27</sup> )		Ce travail		$T_{\text{break}}$ (K)
	193-223	173-193	190-220	140-190	$T \geq T_{\text{break}}$	$T < T_{\text{break}}$	
Type de glace	$E_a^c$ (kcal/mol)						$T_{\text{break}}$ (K)
C <sub>2</sub>	+10.2 ± 0.5	+12.0 ± 0.5	-	-	7.9 ± 1.2	11.9 ± 1.3	190 ± 3
B	-	-	+8.3 ± 1.0	+12.2 ± 0.5	9.9 ± 0.8	11.5 ± 1.0	185 ± 3
SC (L* dose)	-	-	-	-	8.5 ± 0.5	11.6 ± 0.8	170 ± 5
SC (M* dose)	-	-	-	-	9.5 ± 0.8		Pas de break
S	-	-	-	-	11.5 ± 0.6		Pas de break

\* L = dose "large" ( $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse); M = dose "moyenne" ( $9.0 \times 10^{15}$  molécule/pulse)

Table 3.5 : Enthalpie de sublimation  $\Delta H_s^0$  de H<sub>2</sub>O(g) utilisant les Tables 4 and 5.

Température (K)	(Delval et al. <sup>31</sup> )		(Chaix et al. <sup>27</sup> )		Ce travail			$T_{\text{break}}$ (K)
	193-223	182-193	190-220	140-190	$T \geq T_{\text{break}}$	$T < T_{\text{break}}$	$T > 190\text{K}$	
Type de glace	$E_a^c$ (kcal/mol)						Entropie (cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$T_{\text{break}}$ (K)
C <sub>2</sub>	11.7 ± 0.6	12.3 ± 0.5	-	-	12.0 ± 2.6	12.1 ± 1.5	34.6 ± 2.5	190 ± 3
B	-	-	12.5 ± 2.7	12.5 ± 0.6	12.2 ± 1.7	11.8 ± 1.1	29.8 ± 1.9	185 ± 3
SC (L* dose)	-	-	-	-	11.6 ± 1.1	11.9 ± 1.0	34.1 ± 2.1	170 ± 5
SC (M* dose)	-	-	-	-	12.3 ± 1.6		33.9 ± 2.4	Pas de break
S	-	-	-	-	11.8 ± 0.8		33.6 ± 1.8	Pas de break

\* L = dose "large" ( $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse); M = dose "moyenne" ( $9.0 \times 10^{15}$  molécule/pulse)

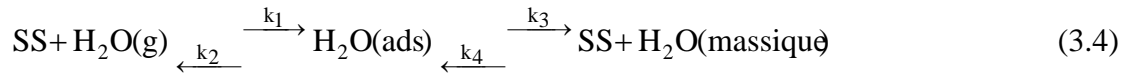
### 3.10 Paramètres thermochimiques pour les autres types de glace

L'énergie d'activation  $E_a^c$  et  $E_a^{ev}$  pour les autres types de glace étudiés est obtenue de la dépendance en température de  $J_{ev}$  et  $k_c$  et résumé dans les Table 3.3 à 3.5 avec  $T_{break}$ , la température de transition mesurée sur une représentation Arrhénius de  $\ln k_c$  ou  $\ln J_{ev}$  vs  $1000/T$ . Prenons la glace B comme exemple, nous obtenons  $E_a^c = -(2.3 \pm 0.9)$  et  $-(0.24 \pm 0.11)$  kcal/mol respectivement dans les intervalles 185-210 K et 160-185 K. L'enthalpie de sublimation  $\Delta H_S^0$  pour la glace B est identique à celle de la glace C<sub>2</sub> en considérant l'erreur expérimentale avec  $\Delta H_S^0 = 12.2 \pm 1.7$  kcal/mol à  $T > 185$  K et  $\Delta H_S^0 = 11.8 \pm 1.1$  kcal/mol à  $T < 185$  K. Il faut ajouter que Chaix et al.<sup>27</sup> ont obtenu  $12.5 \pm 2.7$  pour  $T > 190$  K et  $12.5 \pm 0.6$  kcal/mol pour  $T < 190$  K (Table 3.5) avec  $T_{break}$  mesuré à 190 K sur une glace B de D<sub>2</sub><sup>16</sup>O. Les paramètres cinétiques ( $E_a^c$ ,  $E_a^{ev}$ ) de Chaix et al.<sup>27</sup> sont remarquablement similaires aux présents résultats résumés dans les Tables 3.3 et 3.4 incluant la valeur de  $T_{break} = 190$  K pour la glace C<sub>2</sub> malgré la différence de nature de la glace (D<sub>2</sub>O contre H<sub>2</sub>O).

Par l'utilisation de grandes doses de H<sub>2</sub>O(g) interagissant avec la glace SC,  $E_a^c = -(3.1 \pm 0.6)$ ,  $E_a^{ev} = (8.5 \pm 0.5)$  kcal/mol entre 170 et 205 K tandis que  $E_a^c = -(0.26 \pm 0.15)$ ,  $E_a^{ev} = (11.6 \pm 0.8)$  kcal/mol sont mesurés entre 145 et 170 K comme indiqué par les Tables 3.3 et 3.4. Pour des doses moyennes et petites de H<sub>2</sub>O(g) interagissant avec la glace SC, l'intervalle de température n'est pas assez étendu pour établir des conclusion sur la position de  $T_{break}$ . De plus, l'énergie de sublimation  $\Delta H_S^0$  pour grandes doses de H<sub>2</sub>O(g) est égale à  $11.6 \pm 1.1$  kcal/mol à  $T > 170$  K et  $11.9 \pm 1.0$  kcal/mol à  $T < 170$  K. En outre,  $\Delta H_S^0$  a été calculé et est égal à  $12.3 \pm 1.6$  kcal/mol pour la dose moyenne interagissant sur la glace SC obtenu sur l'intervalle de température complet.

Du fait que  $E_a^c$  est proche de zéro sur la glace S, c'est-à-dire  $-(0.3 \pm 0.2)$  kcal/mol,  $E_a^{ev}$  doit être proche de  $\Delta H_S^0$  et est évalué à  $E_a^{ev} = 11.5 \pm 0.6$  ce qui mène à  $\Delta H_S^0 = 11.8 \pm 0.8$  kcal/mol. Cette dernière valeur de  $\Delta H_S^0$  est en accord avec celles mesurées pour les glaces C<sub>2</sub>, B, SC dans l'incertitude de la mesure. Les résultats de la Table 3.5 révèle que  $\Delta H_S^0$  est identique en considérant l'erreur expérimentale des données pour les différents types de glace. Nous avons aussi trouvé que les glaces C, B et SC présentent une discontinuité  $T_{break}$  de  $k_c$  ou  $\gamma$  lorsque l'Arrhénius est utilisé. Cependant,  $T_{break}$  ne survient pas à la même température pour les trois types de glace mentionnés ci-avant. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le changement de la vitesse du pas limitant dans le mécanisme du précurseur est une fonction

du type de glace. Afin d'interpréter la condensation de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace nous utilisons une approche Langmuir exprimée par la réaction 3.4:<sup>27</sup>



où SS sont les sites libres de surface. H<sub>2</sub>O(ads) correspond à l'état précurseur de l'eau qui est responsable de la dépendance négative en température de  $k_c$  et H<sub>2</sub>O(bulk) est l'état massique stable de la glace Ih.

Les résultats de modélisations<sup>27,28</sup> indiquent que  $k_1$  dépend du type de glace tandis que les valeurs de  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_4$  dépendent fortement de  $T$  mais pas du type de glace. En utilisant le diagramme de Flückiger et al.<sup>28</sup> qui illustre les niveaux d'énergies de l'état gazeux, précurseur et massique de l'adsorption de H<sub>2</sub>O(g), on observe que  $k_3$  est limitant pour la condensation de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace à  $T < T_{\text{break}}$ , c'est-à-dire que  $k_3 < k_2$ . À  $T > T_{\text{break}}$ ,  $k_2$  devient de plus en plus grand par rapport à  $k_3$  et donc la désorption de H<sub>2</sub>O(ads) de l'état précurseur ( $k_2$ ) devient plus rapide comparé au réarrangement de H<sub>2</sub>O(ads) vers H<sub>2</sub>O(massique). Inversement, pour  $T < T_{\text{break}}$ ,  $J_{\text{ev}}$  est contrôlé par  $k_4$ , c'est-à-dire que  $k_4[\text{SS}] \ll k_2$ . Le fait qu'il existe une transition pour  $k_c$  et  $J_{\text{ev}}(R_{\text{ev}})$  comme illustré sur la Figure 3.12 est dû au fait que  $k_4$  devient compétitif avec  $k_1$  lorsque la température augmente. En fait, les Tables 3.3 et 3.4 montrent que les valeurs individuelles de  $T_{\text{break}}$  pour  $J_{\text{ev}}$  et  $k_c$  coïncident en considérant l'erreur expérimentale. Ceci est une condition nécessaire et une contrainte thermodynamique pour la cinétique d'évaporation/condensation, comme il sera discuté plus tard.

### 3.11 La pression de vapeur $P_{\text{eq}}$ comme contrainte thermodynamique pour la cinétique chimique.

Nous avons calculé la pression de vapeur  $P_{\text{eq}}$  de H<sub>2</sub>O(g) en équilibre avec la glace en utilisant  $J_{\text{ev}}$  ou  $R_{\text{ev}}$  et  $k_c$  qui sont des paramètres déterminés de façon indépendante pour les différents types de glaces étudiés comme il a été expliqué dans une section précédente. La pression de vapeur  $P_{\text{eq}}$  est calculée en utilisant l'équation 3.5 pour vérifier si les différents types de glace (C, B, SC et S) sont caractérisés par des  $P_{\text{eq}}$  différents à une température donnée. Le calcul de  $P_{\text{eq}}$  utilise les valeurs de  $k_c$ ,  $F_{\text{ev}}$  et  $T_S$  ( $T_S$ : température du substrat) et sert de contrainte thermodynamique pour les paramètres cinétiques.



$$P_{eq} = \frac{F_{ev}RT_S}{k_c V} \quad [\text{Torr}] \quad (3.5)$$

Puisque la température de l'échantillon de glace et du réacteur sont différentes,  $k_c$  a été corrigé pour cette différence comme expliqué dans le chapitre 2. Par exemple, l'ampleur de cette correction donne lieu à des valeurs calculées de  $P_{eq}$  réduites de 23 et 18% respectivement à 180 et 200 K, en utilisant des valeurs corrigées de  $k_c$  dans l'équation 3.5. Afin d'observer la tendance de la pression d'équilibre pour les différents types de glace,  $P_{eq}$  a été tracée en fonction de la température  $T$  sur la Figure 3.13 et résumé dans les Tables A-1 à A-7 qui montrent aussi les données pour  $J_{ev}$  et  $k_c$ .

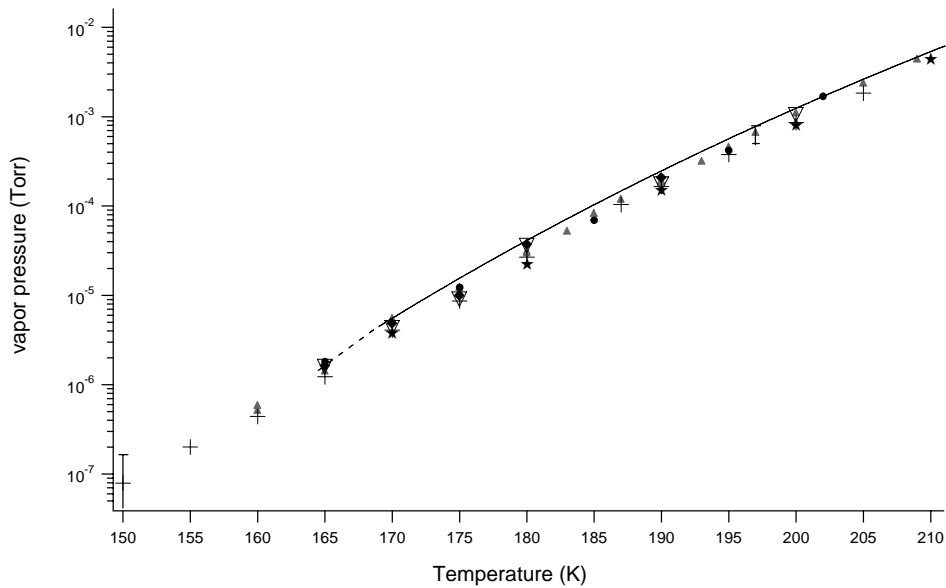


Figure 3.13: Pression d'équilibre  $P_{eq}$  de H<sub>2</sub>O(g) mesurée en utilisant  $k_c$  et  $J_{ev}$  obtenus des expériences VP pour les différents types de glace. Les données sont labellisées (▲), (+), (◆), (▽) et (●) et correspondent respectivement à la glace C, B, SC (dose « large »), SC (dose « moyenne ») et S (neige). Le symbole (★) représente  $P_{eq}$  mesuré en utilisant la méthode CFM (section 3.12). La ligne pleine et pointillée représentent respectivement les résultats de Marti et Mauersberger<sup>35</sup> et de Mauersberger et Krankowsky<sup>37</sup>. La barre d'incertitude à 197 K illustre l'erreur typique.

La plupart des valeurs de  $P_{eq}$  sont incluses dans l'incertitude typique affichée sur la Figure 3.13 à 197 K. La plus grande erreur mesurée se situe à 150 K et correspond à 100% de la valeur nominale pour la glace B. Dans notre expérimentation il est impossible de mesurer des valeurs de  $P_{eq}$  pour  $T < 150$  K puisque le taux d'évaporation devient difficilement mesurable. Nous concluons d'après la Figure 3.13 que toutes les valeurs de  $P_{eq}$  pour les différents types de glace sont identiques même si les valeurs individuelles de  $R_{ev}$  et  $k_c$  changent. En effet, ces deux paramètres vont changer au même taux afin de garder  $[H_2O(eq)]$  ou  $P_{eq}$  constant à une température  $T$  donnée pour tous les types de glace. Les présents résultats indiquent que  $P_{eq}$  est en général plus grand d'un facteur de  $1.83 \pm 0.20$  en comparaison avec les résultats de Haynes et al.<sup>29</sup> Par exemple, ce groupe de recherche a obtenu  $P_{eq} = 6.0 \times 10^{-6}$  Torr à 175 K tandis que le présent travail conduit à  $P_{eq} = 1.1 \times 10^{-5}$  Torr pour la glace C<sub>1</sub>. En se rapportant à l'équation 3.5 on constate que cela est consistant avec le fait que  $J_{ev}$  mesuré par Haynes et al.<sup>29</sup> est identique en comparaison avec les présents résultats, tandis que leur valeur de  $\gamma$  ( $\gamma = 0.67$  à 175 K) est plus grande par un facteur 1.76.

En final, le trait plein tracé sur la Figure 3.13 représente la pression d'équilibre  $P_{eq}$  mesurée par Marti et Mauersberger<sup>35</sup> entre 169 et 240 K tandis que la ligne pointillée correspond aux valeurs mesurées par Mauersberger et Krankowsky<sup>37</sup> dans l'intervalle compris entre 164.5 et 169 K. Il vient des deux précédentes références que nos valeurs de  $P_{eq}$  sont approximativement 50 % plus basses. Cette différence est comparable avec l'incertitude typique de nos résultats décrits sur la Figure 3.13. Par conséquent, nous concluons que les valeurs de  $P_{eq}$  sont identiques à celles mesurées par Mauersberger et ses collaborateurs.

### 3.12: Expériences supplémentaires

#### CFM et TASSM: deux méthodes alternatives en régime stationnaire

Afin de mesurer  $J_{ev}$  nous avons utilisé deux méthodes additionnelles, c'est-à-dire deux méthodes en régime stationnaire, nommées « Compensated Flow Method » (CFM) et « Two Aperture Steady State Method » (TASSM) afin de comparer les résultats obtenus ( $k_c$  et  $J_{ev}$ ) avec la méthode VP. La glace B a été utilisée pour confirmer les résultats obtenus ( $J_{ev}$ ) avec la méthode VP illustrée sur la Figure 3.9 et dont les résultats sont résumés dans la Table A6 de l'annexe A.

Une méthode générale pour effectuer une expérience CFM est de mesurer  $F_{ss}$  de H<sub>2</sub>O(g),  $F_{ss} = V [\text{H}_2\text{O}] k_{esc}$ , en fonction d'un flux additionnel de H<sub>2</sub>O(g), c'est-à-dire  $F_{in}$ , en présence de glace. Le bilan de masse est exprimé dans l'équation 3.6 qui mène à l'équation 3.7 après réarrangement :

$$F_{in} + F_{ev} = F_{ss} + V [\text{H}_2\text{O}(g)] k_c \quad (3.6)$$

$$F_{ss} = \frac{F_{ev}}{1 + \frac{k_c}{k_{esc}}} + \frac{F_{in}}{1 + \frac{k_c}{k_{esc}}} \quad (3.7)$$

Où  $\frac{F_{ev}}{1 + \frac{k_c}{k_{esc}}}$  et  $\frac{1}{1 + \frac{k_c}{k_{esc}}}$  sont respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite

$F_{ss}(F_{in})$ .

Pour le cas spécial  $F_{in} = F_{ss}$ ,  $J_{ev}$  peut être évalué par l'équation 3.8:

$$J_{ev} = \frac{F_{ev}}{A_S} = \frac{k_c}{k_{esc}} \frac{F_{ss}}{A_S} \quad (3.8)$$

Dans ce cas  $F_{in}$  est choisi de telle manière qu'il est exactement égal à  $F_{ss}$  en présence de la glace. Afin de calculer  $J_{ev}$  en utilisant l'équation 3.8, nous utilisons  $k_c$  mesuré sur la glace B en utilisant la méthode VP (Table A2).

Une approche plus générale est de mesurer séparément  $k_c$  et  $J_{ev}$  en traçant  $F_{ss}$  en fonction de  $F_{in}$  et de diviser l'ordonnée à l'origine par la pente de la droite exprimée dans l'équation 3.7. Une expérience effectuée en utilisant cette approche pour une glace B à 200 K est illustrée sur la Figure 3.14.

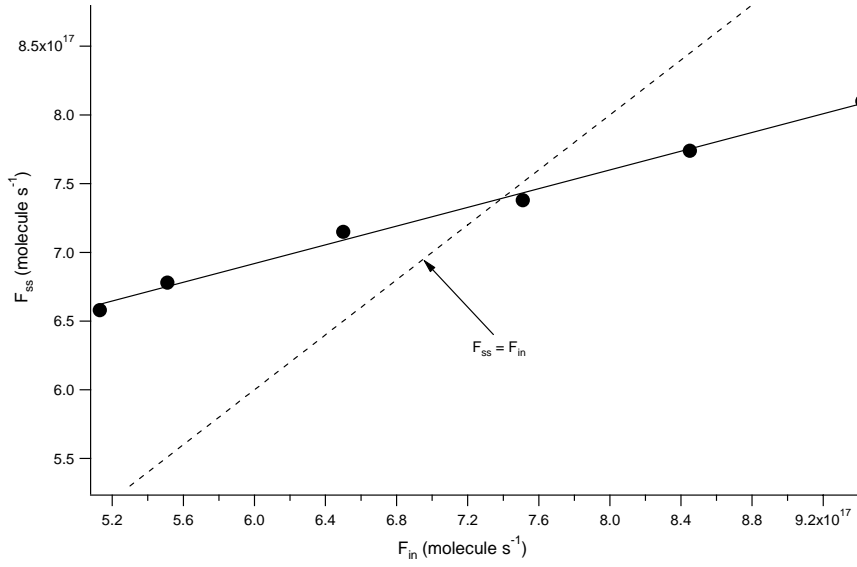


Figure 3.14:  $F_{ss}$  en fonction de  $F_{in}$  afin de mesurer  $J_{ev}$  et  $k_c$  sur la glace B à 200 K avec un orifice de fuite de 14 mm.

En utilisant la méthode VP,  $F_{ev}$  a été mesuré et donne  $1.4 \times 10^{18}$  molécule s<sup>-1</sup> et mène à  $J_{ev} = (7.9 \pm 1.1) \times 10^{16}$  molécule cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> tandis que  $k_c = (13.8 \pm 1.7) \text{ s}^{-1}$ . Par contre, en utilisant la Figure 3.14, la connaissance de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $F_{ss}(F_{in})$  mène à la détermination de  $F_{ev}$  où  $J_{ev}$  et  $k_c$ , c'est-à-dire,  $J_{ev} = (6.8 \pm 1.9) \times 10^{16}$  molécule cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> et  $k_c = (16.3 \pm 4.1) \text{ s}^{-1}$ . Nous concluons que les techniques VP et CFM donnent des résultats identiques en considérant l'erreur expérimentale. Tous les résultats cinétiques CFM sont montrés dans la Table A-6 et ont été calculés en utilisant l'équation 3.8, où  $F_{in} = F_{out}$  a été choisi par essais et erreurs pour la glace B à 200 K. La seconde technique, TASSM, utilise deux séries indépendantes de données de  $F_{ss}$  et  $k_{esc}$  en choisissant deux orifices de fuite (14 et 8 mm) pour mesurer les valeurs correspondantes de  $F_{ss}$ . En utilisant l'équation 3.3, on obtient un système d'équations indépendantes devant être résolues pour  $F_{ev}$  et  $k_c$  :

$$F_{ev} = \frac{F_{ss}(L)(k_{esc}(L) - k_{esc}(S))}{k_{esc}(L) - r k_{esc}(S)} \quad \text{et} \quad k_c = \frac{(r-1)k_{esc}(S)k_{esc}(L)}{k_{esc}(L) - r k_{esc}(S)} \quad (3.9)$$

$$\text{avec } r = \frac{F_{ss}(L)}{F_{ss}(S)}$$

où L et S signifient, respectivement, des orifices "large" (L) et "small" (S). En mesurant  $F_{ss}(L)$ ,  $F_{ss}(S)$  à des valeurs connues de  $k_{esc}(L)$  and  $k_{esc}(S)$  pour la glace B à différentes températures on obtient  $F_{ev}$  et  $k_c$ . Toutes les données expérimentales obtenues avec TASSM

sont résumées dans la Table A-7 dans l'annexe A. Malheureusement, cette méthode est plus sensible aux erreurs expérimentales du fait qu'il faut soustraire deux valeurs similaires au dénominateur dans l'équation 3.9. Cela conduit à une grande incertitude pour  $k_c$  et  $F_{ev}$ .

#### Expériences de pulses répétitifs

Afin de montrer que les expériences VP qui sondent la glace avec H<sub>2</sub>O(g) n'affectent pas  $J_{ev}$  de façon instantanée après le pulse, des expériences en régime stationnaire telles que CFM et TASSM ont été effectuées sur la glace B. Les valeurs de  $J_{ev}$  mesurées sur la glace B (▼) en utilisant la méthode CFM correspondent avec la technique VP (×), à 15% près, excepté à 175 K comme illustré sur la Figure 3.9. De plus, des expériences de pulses répétitifs de H<sub>2</sub>O(g) interagissant avec la glace C<sub>2</sub> à 170 et 210 K ont été réalisées à différentes fréquences afin de tester si  $k_c$  change sur l'échelle de temps de l'expérience et si des effets de mémoire existent sur le substrat de glace ayant été préalablement sondé par un pulse. Les résultats de cette expérience sont affichés dans la Figure 3.15 où  $\gamma$  est tracé en fonction du nombre de pulses ayant interagi avec la surface, à deux températures et fréquences différentes en utilisant des doses de  $5 \times 10^{16}$  molécule/pulse. Cette expérience nous indique que la constante de décroissance  $k_{dec}$  est indépendante du nombre de pulses ayant interagi avec la glace et n'affecte pas la cinétique de condensation aux basses et hautes températures. De plus, la fréquence de sondage de la surface n'effecte pas la mesure de  $k_c$  comme indiqué sur la Figure 3.15. De façon similaire, Haynes et al.<sup>29</sup> ont conclu qu'un flux additionnel de H<sub>2</sub>O(g) ne perturbe en aucun cas l'évaporation ni la condensation de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace.

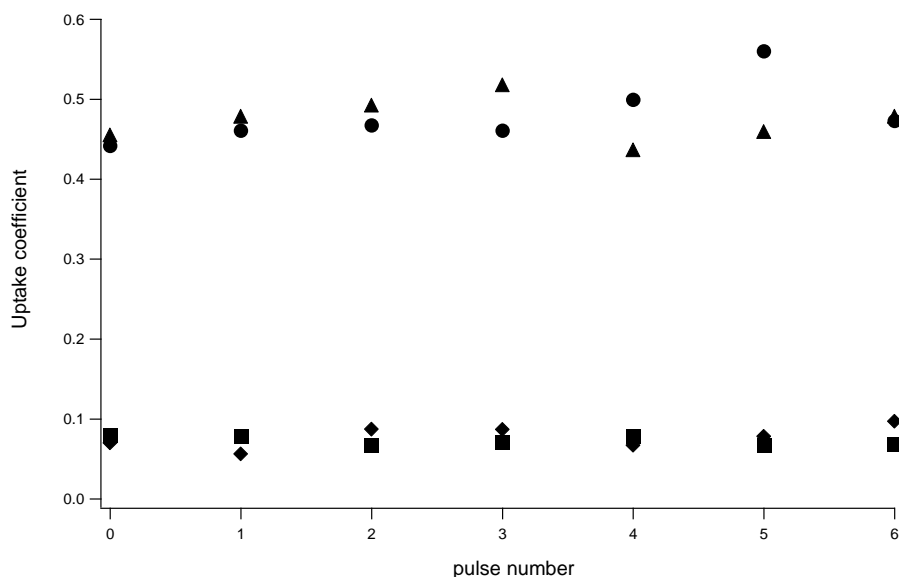


Figure 3.15: Expérience de pulses répétitifs (EPR) sur la glace C<sub>2</sub>. Le coefficient de capture  $\gamma$  est tracé en fonction du nombre de pulses. Les triangles ( $\blacktriangle$ ) et les cercles ( $\bullet$ ) sont obtenus à 170 K respectivement à une fréquence de 1 et 3 Hz. Les carrés ( $\blacksquare$ ) et les losanges ( $\blacklozenge$ ) sont obtenus à 210 K respectivement à une fréquence de 1 et 3 Hz. La dose utilisée pour mesurer  $\gamma$  était de  $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse.

### 3.13 Implications atmosphériques et conclusions

Les valeurs mesurées de  $\gamma$  pour  $T > 205$  K tracées pour la glace C sur les Figures 3.3 et 3.5 sont systématiquement plus basses comparées aux valeurs obtenues en utilisant un réacteur statique où la pression partielle de H<sub>2</sub>O(g) est plus grande en comparaison avec les résultats obtenus dans le présent travail sous régime moléculaire.<sup>31</sup>

Les valeurs de  $\gamma$  pour la vapeur D<sub>2</sub><sup>18</sup>O(g) interagissant avec la glace de D<sub>2</sub><sup>16</sup>O(bulk) obtenues par Chaix et al.<sup>27</sup> diminuent aussi de façon abrupte dans l'intervalle 205 à 219 K et montrent une erreur systématique. En contre partie, les valeurs de  $\gamma$  mesurées par Delval et Rossi<sup>31</sup> s'étendent jusqu'à 240 K sans présenter de décroissance importante. Il semble donc plausible d'attribuer la décroissance de  $\gamma$  obtenue dans la présente étude à un changement non attendu de l'évaporation, plutôt qu'au taux de condensation. Il apparaît que le taux ou le flux d'évaporation,  $R_{ev}$  ou  $J_{ev}$ , s'accroît considérablement pour  $T > 205$  K en même temps que l'on observe une chute significative de  $\gamma$  malgré notre habileté à séparer  $J_{ev}$  et  $k_c$ . Puisque ces effets se font ressentir à haute température correspondant à une réduction du temps de résidence de H<sub>2</sub>O(g) comparé aux basses températures, il est possible d'attribuer cet accroissement de  $J_{ev}$  à une possible accommodation incomplète de l'énergie des précurseurs adsorbés à la surface.

Il faut se rappeler que dans les présentes expériences, la vapeur d'eau se trouve à la température ambiante et H<sub>2</sub>O(g) entre en collision avec une surface de glace à basse température ( $T < 210$  K) et l'énergie d'accommodation doit survenir avant l'évaporation. La thermalisation incomplète du précurseur H<sub>2</sub>O(ads) sur la surface peut être comparée avec l'activation chimique pour des procédés en phase gazeuse. De plus, puisque Delval et Rossi<sup>31</sup> ont réalisé leur étude à plus grande pression correspondant à un régime statique, le degré de thermalisation du précurseur H<sub>2</sub>O(ads) devrait être plus grand dû à l'accroissement du nombre de collisions. Des expériences supplémentaires VP ont été effectuées en utilisant des orifices de fuite plus petits ( $k_{esc}$  plus petit) afin d'augmenter le nombre de collisions totales (Table A-8, Annexe A). Il s'avère d'après la Table A-8 qu'aucun changement de  $k_c$  et donc de  $\gamma$  n'a été observé. Ce qui mène à penser que le nombre de collisions n'est pas suffisant pour augmenter la température de la surface. Si cela avait été le cas,  $\gamma$  aurait diminué avec l'augmentation de la pression. Dans nos conditions expérimentales, la baisse subite de  $\gamma$  pour  $T > 190$  K illustrée sur la Figure 3.12 n'est pas un effet du réchauffement du substrat de glace.

#### Temps d'évaporation d'une particule de glace de 1 $\mu$ m

Le temps  $t_{ev}$  se rapportant à l'évaporation totale d'une particule de glace de rayon  $r$  à une humidité relative ( $hr$ ) est donné par l'équation 3.10 :

$$t_{ev} = \frac{\left(\frac{\rho N_L}{M}\right)^{2/3} \left(\frac{r}{a}\right)}{J_{ev} (1 - hr)} \quad (3.10)$$

où  $\rho$  est la densité de la glace,  $M = 18$  g mol<sup>-1</sup> pour H<sub>2</sub>O,  $r$  est le rayon d'une particule de glace et  $a$  est la distance entre deux couches de H<sub>2</sub>O(massique) sous forme de glace<sup>12</sup>. L'équation 3.10 est basée sur l'évaporation couche par couche de H<sub>2</sub>O (massique) d'une particule sphérique de glace qui suit une loi de vitesse d'ordre zéro. Pour une humidité relative de 80%,  $J_{ev} = 10^{17}$  molécule s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> et  $a = 4 \times 10^{-8}$  cm, on obtient alors  $t_{ev} = 125$  s qui est une limite inférieure du vrai temps d'évaporation dû à la compétition entre le transfert de masse et la chimie hétérogène, correspondant respectivement à  $k_{diff}$  et  $k_c$  dans les équations 3.11 et 3.12:

$$k_{diff} = 4\pi r_0 D N_0 \quad (3.11)$$

$$k_c = \frac{\bar{c}}{4} \gamma (S_c) \quad (3.12)$$

D, N et (S<sub>c</sub>) correspondent respectivement au coefficient de diffusion de H<sub>2</sub>O(g) / atm d'air (~ 0.1 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), à la densité volumétrique du nombre de particules (particules cm<sup>-3</sup>) et (S<sub>c</sub>) la densité de surface (cm<sup>2</sup> cm<sup>-3</sup>) de l'aérosol utilisant la condition  $N_0 4\pi r_0^2 = (S_c)$ .

La constante de vitesse globale  $k_{tot} = \frac{k_c k_{diff}}{k_c + k_{diff}}$  est calculée à  $7.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  avec  $k_{diff} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $k_c = 2.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  en utilisant  $(S_c) = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$  et  $r = 1\mu\text{m}$ . La contrainte thermodynamique sur la pression de vapeur requiert que  $k_c$  ainsi que  $J_{ev}$  soient ralentis au même taux dû à la diffusion. Cela mène à un facteur de  $2.4 \times 10^{-3} / 7.1 \times 10^{-4} = 3.4$  par lequel  $J_{ev}$  est ralenti à pression atmosphérique comparé aux conditions du régime moléculaire. Cela implique une augmentation du temps d'évaporation estimé pour  $t_{ev}$  à 425 s ou approximativement 7 minutes. Nous constatons que  $t_{ev}$  est entièrement caractérisé par la diffusion de H<sub>2</sub>O vers la particule de glace pour les grandes particules et par conséquent, la constante de vitesse  $k_{tot}$  est affectée de façon marginale par  $k_c$  ou  $\gamma$ .



Les points principaux résultant de ce chapitre en relation avec les applications atmosphériques sont les suivants.

- (a) Le coefficient de capture  $\gamma$  est significativement plus petit que l'unité pour  $T > 130$  K. Cette différence comparée au maximum théorique est d'environ un ordre de grandeur plus petit pour la glace C à 200 K. Cette différence s'applique également à  $J_{ev}$  correspondant en comparaison avec le flux d'évaporation maximum théorique  $J_{ev}^{max}$  dû aux contraintes thermodynamiques. La plus grande valeur de  $\gamma$  a été mesurée sur la glace cubique à 130 K et il vient que  $\gamma = 0.64 \pm 0.05$ . Pour la glace B et C,  $\gamma$  est compris respectivement entre  $(0.35 \pm 0.02)$  à  $(0.10 \pm 0.02)$  et  $(0.48 \pm 0.04)$  à  $(0.08 \pm 0.03)$  dans l'intervalle 140-210 K. Sur la glace S,  $\gamma$  se situe entre  $(0.32 \pm 0.05)$  et  $(0.29 \pm 0.02)$  pour  $136 < T < 200$  K tandis que pour la glace SC  $\gamma$  est compris entre  $(0.38 \pm 0.01)$  et  $(0.057 \pm 0.007)$  dans l'intervalle 145-205 K.
- (b) Les paramètres cinétiques ( $J_{ev}$ ,  $k_c$ ) dépendent du type de glace étudié tandis que les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H_{sub}^0$ ,  $\Delta S_{sub}$ ) sont indépendants en considérant l'incertitude expérimentale.
- (c) Le mécanisme qui régit l'adsorption et la désorption de H<sub>2</sub>O(g) sur la glace est complexe puisque  $k_c$  suit une dépendance négative avec la température. De plus, ce travail a permis de découvrir des détails en ce qui concerne le changement de pente pour  $k_c(T)$  et  $J_{ev}(T)$  lorsque ces paramètres sont représentés par un Arrhénius. Le changement de pente survient dans l'intervalle de température  $(170 - 190) \pm 5$  K dépendamment du type de glace et est relié à l'importance relative de  $k_2$  et  $k_3$  lorsque  $T$  augmente dans le modèle cinétique détaillé.
- (d) Le taux d'adsorption  $k_1$  dans le modèle détaillé dépend des défauts de structure ou plus généralement sur les paramètres structurels de la glace. Les molécules de H<sub>2</sub>O(g) qui subissent des collisions sur la surface de glace doivent se lier à un site actif pour amorcer la formation d'un précurseur en accord avec un modèle d'adsorption selon Langmuir. Par conséquent,  $k_1$  dépend du type de glace tandis que les paramètres  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_4$  sont indépendants en considérant l'incertitude expérimentale. Cependant, ces dernières constantes de vitesse dépendent fortement de  $T$  ce qui n'est pas le cas pour  $k_1$ .

- (e) En conclusion, les mesures cinétiques effectuées dans ce travail devraient encourager les chercheurs à obtenir des échantillons atmosphériques de glace bien caractérisés afin de comparer avec ceux étudiés dans cette étude.

### 3.14 Références

- (1) Sinnarwalla, A. M.; Alofs, D. J.; Carstens, J. C.: Measurement of Growth-Rate to Determine Condensation Coefficients for Water Drops Grown on Natural Cloud Nuclei, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 32, 592-599, (1975).
- (2) Gierens, K.; Schumann, U.; Helten, M.; Smit, H.; Wang, P. H.: Ice-supersaturated regions and subvisible cirrus in the northern midlatitude upper troposphere, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105, 22743-22753, (2000).
- (3) Penner, J. E.: Intergovernment Panel on Climate Change. Working Group, I.; Intergovernmental Panel on Climate Change. Working Group III. Aviation and the global atmosphere: a special report of IPCC Working Groups I and III in collaboration with the scientific Assessment Panel to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer; Cambridge University Press: Cambridge, 1999.
- (4) Eremenko, M. N.; Zasetsky, A. Y.; Boone, C. D.; Sloan, J. J.: Properties of high-altitude tropical cirrus clouds determined from ACE FTS observations, *Geophysical Research Letters*, 32, Art. No. L15S07 JUN 3 (2005).
- (5) Parungo, F.: Ice Crystals in High Clouds and Contrails, *Atmospheric Research*, 38, 249-262, (1995).
- (6) Jensen, E. J.; Kinne, S.; Toon, O. B.: Tropical cloud radiative forcing: Sensitivity studies, *Geophysical Research Letters*, 21, 2023-2026, (1994).
- (7) Borrmann, S.; Solomon, S.; Dye, J. E.; Luo, B. P.: The potential of cirrus clouds for heterogeneous chlorine activation, *Geophysical Research Letters*, 23, 2133-2136, (1996).
- (8) Solomon, S.; Garcia, R. R.; Rowland, F. S.; Wuebbles, D. J.: On the Depletion of Antarctic Ozone, *Nature*, 321, 755-758, (1986).
- (9) Brown, D. E.; George, S. M.; Huang, C.; Wong, E. K. L.; Rider, K. B.; Smith, R. S.; Kay, B. D.: H<sub>2</sub>O condensation coefficient and refractive index for vapor-deposited ice from molecular beam and optical interference measurements, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 4988-4995, (1996).
- (10) Libbrecht, K. G.: The physics of snow crystals, *Reports on Progress in Physics*, 68, 855-895, (2005).
- (11) Young K.C: *Microphysical processes in clouds*, Oxford University, Press, New York, (1993).
- (12) Hobbs, P. V.: *Ice Physics*; Oxford University Press: Oxford; p 397, (1969).
- (13) Murphy, D. M.: Dehydration in cold clouds is enhanced by a transition from cubic to hexagonal ice, *Geophys. Res. Lett.*, 30, DIO: 10.1029/2003GL018566, (2003).

- (14) Whalley, E. S.: Halo: evidence for ice Ic in the atmosphere, *Science*, 211, 389-390, (1981).
- (15) Murray, J. B.; Knopf, A. D.; Bertram, K. A.: The formation of cubic ice under conditions relevant to Earth's atmosphere, *Nature*, 434, 202-205, (2005).
- (16) Bonacci, J. C.; Myers, A. L.; Nongbri, G.; Eagleton, L. C.: Evaporation and Condensation Coefficient of Water, Ice and Carbon-Tetrachloride, *Chemical Engineering Science*, 31, 609-617, (1976).
- (17) Chodes, N.; Warner, J.; Gagin, A.: Determination of Condensation Coefficient of Water from Growth-Rate of Small Cloud Droplets, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 31, 1351-1357, (1974).
- (18) Koros, R. M.; Deckers, J. M.; Andres, R. P.; Boudart, M.: Sticking Probability of Water on Ice, *Chemical Engineering Science*, 21, 941, (1966).
- (19) Kramers, H.; Stemerding, S.: The Sublimation of Ice in Vacuum, *Applied Scientific Research Section a-Mechanics Heat Chemical Engineering Mathematical Methods*, 3, 73-82, (1951).
- (20) Nabavian, K.; Bromley, L. A.: Condensation Coefficient of Water, *Chemical Engineering Science*, 18, 651-660, (1963).
- (21) Isono, K.; Iwai, K.: Growth Mode of Ice Crystals in Air at Low Pressure, *Nature*, 223, 1149, (1969).
- (22) Leu, M.: Heterogeneous reactions of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with H<sub>2</sub>O and HCl on ice surfaces - implications for antarctic ozone depletion, *Geophysical Research Letters*, 15, 8, (1988).
- (23) Schulze, F. W.; Cammenga, H. K.: Investigation of the Phase-Transition Kinetics Liquid Reversible Vapor by a Pressure-Jump Relaxation Technique, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 84, 163-168, (1980).
- (24) Delval, C.; Flückiger, B.; Rossi, M. J.: The rate of water vapor evaporation from ice substrates in the presence of HCl and HBr: implications for the lifetime of atmospheric ice particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 1131-1145, (2003).
- (25) Fenter, F. F.; Caloz, F.; Rossi, M. J.: Paper II: Simulation of flow conditions in low-pressure flow reactors (Knudsen cells) using a Monte Carlo technique, *Review of Scientific Instruments*, 68, 3180-3186, (1997).
- (26) Kumai, M.: Hexagonal and cubic ice at low temperature, *Journal of Glaciology*, 7, 95-109, (1967).
- (27) Chaix, L.; van den Bergh, H.; Rossi, M. J.: Real-time kinetic measurements of the condensation and evaporation of D<sub>2</sub>O molecules on ice at 140K < T < 220K., *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 10300-10309, (1998).

- (28) Flückiger, B.; Rossi, M. J.: Common precursor mechanism for the heterogeneous reaction of D<sub>2</sub>O, HCl, HBr, and HOBr with water ice in the range 170-230 K: Mass accommodation coefficients on ice, *Journal of Physical Chemistry A*, 107, 4103-4115, (2003).
- (29) Haynes, D. R.; Tro, N. J.; George, S. M.: Condensation and Evaporation of H<sub>2</sub>O on Ice Surfaces, *Journal of Physical Chemistry*, 96, 8502-8509, (1992).
- (30) Davy, J. G.; Somorjai, G. A.: Studies of Vaporization Mechanism of Ice Single Crystals, *Journal of Chemical Physics*, 55, 3624, (1971).
- (31) Delval, C.; Rossi, M. J.: The kinetics of condensation and evaporation of H<sub>2</sub>O from pure ice in the range 173-223 K: a quartz crystal microbalance study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 4665-4676, (2004).
- (32) Fraser, H. J.; Collings, M. P.; McCoustra, M. R. S.; Williams, D. A.: Thermal desorption of water ice in the interstellar medium, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 327, 1165-1172, (2001).
- (33) Smith, J. A.; Livingston, F. E.; George, S. M.: Isothermal desorption kinetics of crystalline H<sub>2</sub>O, (H<sub>2</sub>O)-O-<sup>18</sup>, and D<sub>2</sub>O ice multilayers, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 3871-3877, (2003).
- (34) Sack, N. J.; Baragiola, R. A.: Sublimation of Vapor-Deposited Water Ice Below 170-K, and Its Dependence on Growth-Conditions, *Physical Review B*, 48, 9973-9978, (1993).
- (35) Marti, J.; Mauersberger, K.: A Survey and New Measurements of Ice Vapor-Pressure at Temperatures between 170 and 250 K, *Geophysical Research Letters*, 20, 363-366, (1993).
- (36) Jancso, G.; Pupezin, J.; Vanhook, W. A.: Vapor Pressure of Ice between + 10<sup>-2</sup> and - 10<sup>-2</sup> degrees, *Journal of Physical Chemistry*, 74, 2984, (1970).
- (37) Mauersberger, K.; Krankowsky, D.: Vapor pressure above ice at temperatures below 170 K, *Geophysical Research Letters*, 30, 1121, DIO: 10.1029/2002GL016183, (2003).

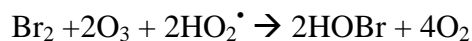
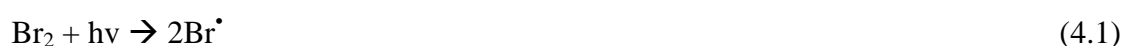


## Chapitre 4

### 4. Interaction du HOCl sur des solutions congelées de sels modèles et de sel marin naturel à 200 K

#### 4.1 Introduction

Au printemps, dans la troposphère arctique, une importante diminution de la concentration d’ozone est observée en couche limite marine lors de la période d’ensoleillement. Des mesures de terrain ont effectivement révélé que la concentration en ozone chute d’au moins un facteur de dix en quelques heures.<sup>1</sup> En fait, des mesures de satellites ont révélé que le [BrO] est élevé dans les zones où une importante diminution de l’ozone survient<sup>2,3,4</sup>. Le Br<sub>2</sub> présent dans la troposphère est photolysé et participe à la destruction massive de l’ozone pendant le printemps polaire selon les réactions suivantes :



De plus, lors de périodes où l’ozone troposphérique est détruit, on observe une augmentation des concentrations en composés chlorés<sup>5</sup> en relation et une « chlorination » importante des hydrocarbures.

Un certain nombre de réactions impliquant des réactions hétérogènes de HOBr et de HOCl sur des aérosols de sel<sup>6</sup> ou des solutions de sel congelées<sup>7</sup> en combinaison avec des processus photochimiques ont été proposés. Ceci permet d'expliquer les concentrations élevées de radicaux halogénés d'environ  $10^5 \text{ Cl}^\bullet \text{ cm}^{-3}$  dans les régions polaires ainsi que la dégradation des hydrocarbures RH.<sup>7-11</sup>



Lorsque le soleil se lève au début du printemps polaire, la majorité du  $\text{Br}_2$ , du  $\text{Cl}_2$  et du  $\text{BrCl}$  en phase gazeuse pourrait provenir de la réaction hétérogène de HOCl et de HOBr avec les sels contenus dans la glace marine ou sur la neige selon les réactions 4.4 à 4.7.<sup>10,12</sup> Les halogènes contenus dans la glace marine réagissent par conséquent avec les espèces gazeuses et conduisent à la volatilisation des halogènes de la phase condensée que l'on appelle activation des halogènes. Une étude récente de modélisation a en effet montré que la destruction de l'ozone troposphérique basée sur des mesures de terrain pourrait être expliquée, si et seulement si, la réaction hétérogène de HOBr sur la neige est incluse.<sup>13</sup> On sait d'ailleurs que le  $\text{Br}^\bullet$  se trouve en plus grande concentration que le chlore atomique dans la troposphère marine tandis que ce dernier réagit environ 50 000 fois plus rapidement avec les hydrocarbures RH. De plus, ce sont principalement les espèces chlorées qui sont responsables de l'oxydation des hydrocarbures. Le  $\text{Br}^\bullet$  quant à lui réagit principalement avec l'ozone et forme des radicaux  $\text{BrO}^\bullet$  selon la réaction 4.2. Les radicaux  $\text{BrO}^\bullet$  réagiront principalement avec eux-mêmes ou avec le  $\text{ClO}^\bullet$  présent dans la troposphère qui conduira au recyclage des halogènes sous forme de  $\text{Br}_2$ , de  $\text{BrCl}$ , de HOBr et de HOCl. Encore une fois, le HOBr et le HOCl pourront réagir avec les glaces marines et contribuer à la volatilisation des halogènes.



Cependant, très peu de mesures de laboratoire sont disponibles sur les réactions hétérogènes d'espèces halogénées telle que HOCl avec des aérosols de sel marin ou sur des solutions congelées contrairement aux expériences de capture de HOBr ou de HOCl sur des sels solides.<sup>14-16</sup>

Il est connu<sup>17</sup> que le HOCl serait un important réservoir temporaire pour le chlore dans la troposphère sous la couche limite puisqu'il réagit très lentement avec l'ozone ( $k^{\text{II}} < 4.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>18</sup> et qu'il ne réagit pas avec les hydrocarbures. Cependant, HOCl n'a jamais été mesuré pendant la période non ensoleillée de l'hiver polaire<sup>16</sup>. Dans la troposphère, HOCl serait formé par la réaction radicalaire<sup>19</sup> donnée dans l'équation 4.10 :



Le coefficient d'absorption de HOCl dans l'ultraviolet et le proche visible a été déterminé pour des longueurs d'ondes critiques<sup>20,21</sup> comprises entre 300-380 nm et le temps de vie de HOCl est de moins d'une heure. Par conséquent, HOCl est une espèce réservoir uniquement en l'absence de radiations. Des expériences menées par Huff et al.<sup>11</sup> ont suggéré que les aérosols de sel marin accumulés sur la neige dans les régions polaires peuvent contribuer à la conversion du HOCl en espèces actives<sup>10</sup> par le biais de réactions hétérogènes qui volatilisent les halogènes principalement selon les réactions 4.5 et 4.6.

Lorsque les glaces se brisent dans les zones polaires, l'eau de mer est exposée à des températures inférieures à 230 K, ce qui peut former des glaces marines ayant une salinité de  $20 \text{ g L}^{-1}$ . A l'interface de formation de la glace, une légère augmentation de la salinité survient due au rejet d'une solution concentrée de sel qui provient de la glace immergée. Cependant, en général, la gravité et la diffusion de la solution concentrée de sel préviennent un accroissement important de la salinité à l'interface.<sup>22</sup>

Huff et Abbatt<sup>11</sup> ont effectué des expériences de capture de HOCl dans un réacteur à écoulement laminaire recouvert par un film d'une solution congelée de NaCl à 233 K en utilisant  $[\text{HOCl}] = 3 \times 10^{12} \text{ HOCl cm}^{-3}$  à une pression totale d'hélium de 1 à 2 torr. Dans leurs conditions expérimentales, aucune formation de  $\text{Cl}_2$  n'a été mesurée. Cependant, en fonction de la concentration de HOCl, du temps de résidence dans le réacteur et de la température des solutions de NaCl congelées, nous suspectons qu'une formation de  $\text{Cl}_2$

pourrait avoir lieu par la réaction 4.6. Puisque la capture de HOCl sur des solutions congelées de sel de chlorure pourrait mener à la formation de  $\text{Cl}_2$ , nous avons étudié la capture de HOCl dans un réacteur à écoulement à basse pression sur différentes solutions congelées de sel.

Dans l'atmosphère, HOCl est en équilibre avec  $\text{Cl}_2\text{O}$  selon la réaction  $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HOCl}$ , régie par la constante d'équilibre  $K_{\text{eq}} = 0.092 \pm 0.011$  à 298 K<sup>19</sup>. Il en résulte que

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{HOCl}]^2}{[\text{H}_2\text{O}][\text{Cl}_2\text{O}]}. \text{ En prenant la concentration modélisée de HOCl de l'ordre de } 35 \text{ ppt}^8$$

dans l'atmosphère à 298 K, avec  $[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 7.65 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à  $h_r = 100\%$ <sup>23</sup>, il résulte que  $[\text{Cl}_2\text{O}] = 10 \text{ cm}^{-3}$ . En fait, aucun  $\text{Cl}_2\text{O}$  n'a jamais été mesuré dans la couche limite marine, fort probablement dû aux faibles concentrations dans l'atmosphère. Malheureusement dans les études en laboratoire, le  $\text{Cl}_2\text{O}$  est fréquemment associé au HOCl. En raison des impuretés de  $\text{Cl}_2\text{O}$  dans le HOCl, il est nécessaire de le prendre en considération.

Du fait des impuretés de  $\text{Cl}_2\text{O}$  présentes dans la source de HOCl, il est nécessaire de prendre en considération ces deux gaz dans les expériences. Dans le présent travail, nous allons supposer que le  $\text{Cl}_2\text{O}$  et le HOCl réagissent de façon indépendante sur les solutions congelées de sel afin de séparer les contributions individuelles relativement à la formation de  $\text{Cl}_2(\text{g})$ .

Il faut noter que l'interaction du HOCl avec les solutions congelées de sel de chlorure n'ont jamais été étudiées excepté par Huff et Abbatt qui concluent que le rendement de  $\text{Cl}_2$  est trop bas pour être mesuré.<sup>11</sup> Afin d'en apprendre d'avantage sur la réaction hétérogène de HOCl dans les régions polaires pendant la période d'hiver, nous avons étudié la cinétique de capture ainsi que la formation de produits par la capture de HOCl sur des solutions congelées de NSS, RSS, NaCl et KCl. Nous présentons ici principalement les résultats de la capture de HOCl sur des solutions congelées de KCl et NSS à 200 et 215 K qui sont des températures de la troposphère polaire en hiver. De plus, les produits de réaction qui sont libérés en phase gazeuse ont été mesurés afin de quantifier le taux de conversion de HOCl en  $\text{Cl}_2$ . Nous devons aussi porter une attention particulière sur les différences relatives aux produits de réaction formés sur le sel naturel marin (NSS) et sur un sel modèle tel que KCl. Ce travail est le premier à étudier la réaction du HOCl sur des solutions congelées de sel de chlorure à 200 et 215 K dans un réacteur à écoulement à basse pression.

## 4.2. Expériences de références sur des solutions congelées de sels modèles et de NSS

### 4.2.1 Cinétique de HOCl sur la glace massique (B) à 200 K

Le but de ce chapitre est d'étudier la capture de HOCl ainsi que les produits de réactions sur des solutions congelées de KCl et de NSS à 200 K pour deux différentes concentrations de HOCl. Puisque HOCl est toujours accompagné par une impureté de Cl<sub>2</sub>O de 25% environ, des expériences de capture de Cl<sub>2</sub>O ont été étudiées afin de déterminer de quelle façon HOCl contribue à la volatilisation des halogènes sur des glaces marines. Dans un premier temps, nous avons étudié la capture de Cl<sub>2</sub>O et du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O sur la glace pure comme référence. Ensuite, des expériences de capture de Cl<sub>2</sub>O et du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O ont été réalisées sur des solutions congelées de KCl et NSS à 200 K afin de mesurer  $\gamma$  et les produits de réaction qui permettent d'établir un bilan de masse. Si des différences étaient observées pour l'interaction de HOCl avec des solutions congelées de NSS et de sels modèles tel que le KCl à 200 K, cela pourrait avoir d'importantes implications pour les modèles atmosphériques appliqués à la couche limite des zones polaires.

Le coefficient de capture  $\gamma$  sur la glace pure à 200 K a été mesuré pour HOCl et Cl<sub>2</sub>O. Pour le mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O,  $\gamma_{ss}(\text{HOCl}) = (5.5 \pm 0.4) \times 10^{-4}$  et  $\gamma_{ss}(\text{Cl}_2\text{O}) = (5.3 \pm 0.6) \times 10^{-4}$  avec une expérience typique illustrée sur la Figure 4.1. Pour une expérience de capture de Cl<sub>2</sub>O pure, nous obtenons  $\gamma_{ss}(\text{Cl}_2\text{O pure}) = (2.8 \pm 0.7) \times 10^{-4}$  comme illustré sur la Figure 4.2.

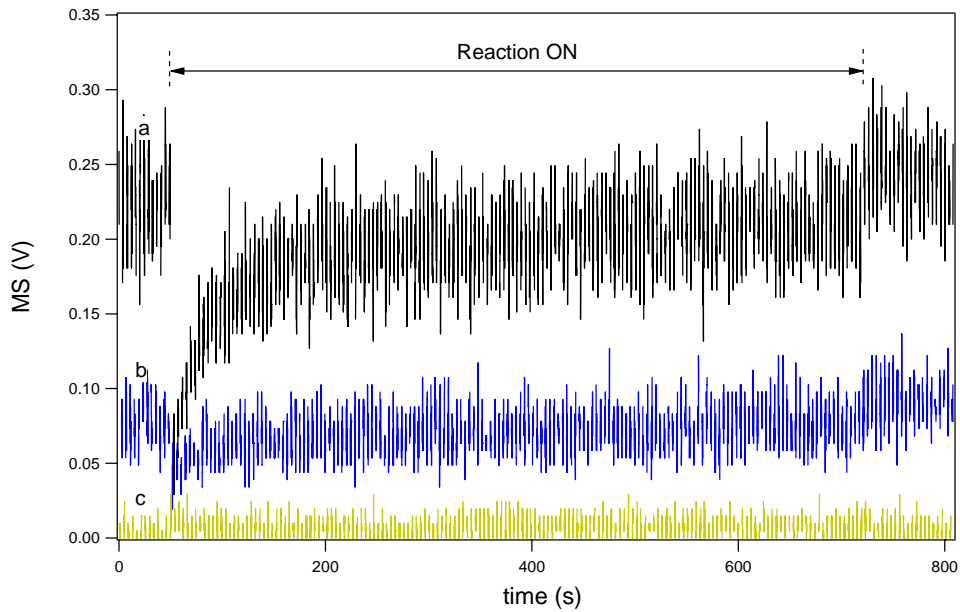


Figure 4.1 : Capture de HOCl/Cl<sub>2</sub>O sur la glace pure massique (B) à 200 K en utilisant l'orifice de fuite de 4 mm. Les courbes (a) HOCl, (b) Cl<sub>2</sub>O et (c) Cl<sub>2</sub> ont été mesurées respectivement à  $m/e = 52, 51$  et  $70$ . Les taux initiaux de HOCl et de Cl<sub>2</sub>O correspondent respectivement à un flux de  $(5.0 \pm 1.5) \times 10^{14}$  et  $(1.1 \pm 0.5) \times 10^{14}$  molécule s<sup>-1</sup>.

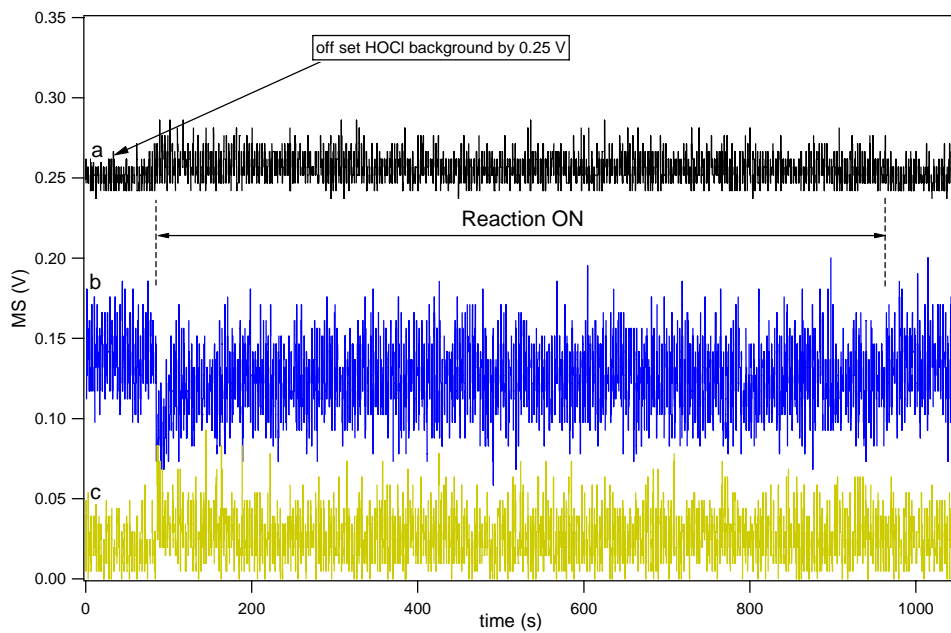


Figure 4.2: Capture de Cl<sub>2</sub>O pur sur de la glace massique pure (B) à 200 K en utilisant l'orifice de fuite de 4 mm. Les courbes (a) HOCl, (b) Cl<sub>2</sub>O et (c) Cl<sub>2</sub> ont été mesurées respectivement à  $m/e = 52, 51$  et  $70$ . Les taux initiaux de l'impureté de Cl<sub>2</sub>O est de  $(2.4 \pm 0.6) \times 10^{14}$  molécule s<sup>-1</sup>.

Apparemment,  $\gamma_{ss}$  pour HOCl et Cl<sub>2</sub>O provenant du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O sont semblables tandis que le coefficient de capture du Cl<sub>2</sub>O pur résulte en un  $\gamma_{ss}$  plus petit d'un facteur deux comparé à  $\gamma_{ss}(\text{Cl}_2\text{O})$  et  $\gamma_{ss}(\text{HOCl})$  mesuré pour le mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O. Cet effet a été observé pour trois expériences distinctes effectuées dans les mêmes conditions. Les concentrations utilisées pour un gaz G, dans les expériences, ont été calculées en utilisant les taux initiaux  $F_{in}$  et les  $k_{esc}$  mesurés dans l'expression  $[G] = F_{in}/V k_{esc}$ , dont le résumé est donné dans la Table 4.1.

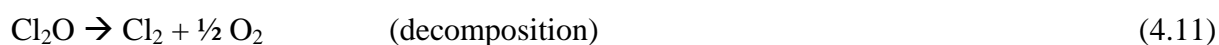
Table 4.1: Constante de fuite de HOCl, Cl<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>O mesurée à 300 K pour des orifices de fuite de 4 et de 14 mm de diamètre, pour  $F_{in}(\text{HOCl})$  entre 5 et 8 x 10<sup>14</sup> molécule s<sup>-1</sup> et  $F_{in}(\text{Cl}_2\text{O})$  entre 1 et 2 x 10<sup>14</sup> molécule s<sup>-1</sup> du à l'incertitude expérimentale.

Orifice de fuite (mm)	$k_{esc} (\pm 0.2 \text{ s}^{-1}) / [G] \times 10^{11} \text{ molécule cm}^{-3}$		
	HOCl	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> O
4	0.6 / 4.5	0.5	0.4 / 2.7
14	7.3 / 0.37	6.3	5.7 / 0.19

$F_{in}$  est en molécule s<sup>-1</sup>,  $V$  est le volume du réacteur (1830 cm<sup>3</sup>) et  $k_{esc}$  la constante de fuite en s<sup>-1</sup>.

Dans les Figures 4.1 et 4.2,  $[\text{HOCl}] = 4.5 \times 10^{11}$  et  $[\text{Cl}_2\text{O}] = 1.5 \times 10^{11}$  molécule cm<sup>-3</sup> en utilisant l'orifice de fuite de 4 mm. Le fait de changer les concentrations dans le réacteur pourrait augmenter le rendement de Cl<sub>2</sub> comme il sera discuté plus tard. Nous avons choisi d'utiliser des concentrations différentes d'un facteur dix environ afin de mesurer deux cas extrêmes.

Nous notons dans la Figure 4.1 (4.1c) qu'aucun Cl<sub>2</sub> n'est formé à 200 K pour le mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O. Au contraire, dans le cas de la capture de Cl<sub>2</sub>O pur (4.2b), une formation lente de HOCl (4.2a) et une décomposition lente de Cl<sub>2</sub>O en Cl<sub>2</sub> (4.2c) a été observée dont la stoechiométrie est exprimée dans les équations 4.11 et 4.12.



Les équations 4.11 et 4.12 montrent que HOCl et Cl<sub>2</sub>O ne sont pas convertis en Cl<sub>2</sub> de façon significative sur la glace pure (B). Ce résultat est surprenant puisqu'une formation rapide de HOCl provenant de l'hydrolyse de Cl<sub>2</sub>O est escomptée. En fait, ces expériences de référence ont été effectuées sur la glace pure (B) afin d'obtenir une base de comparaison pour le taux de conversion de HOCl et Cl<sub>2</sub>O en Cl<sub>2</sub> sur des solutions congelées de sel (glace massive B). Effectivement, différentes méthodes de préparation de la glace pourraient potentiellement conduire à différents processus cinétiques. Il est connu que le taux de refroidissement est important car il peut changer le gradient de concentration du sel dans la glace et à la surface. Si le taux de refroidissement est trop lent, c'est-à-dire de quelques jours<sup>22</sup>, le sel contenu dans la glace diffuserait totalement vers la surface et formerait une glace pure. Mais généralement, dans un contexte atmosphérique, l'eau de mer est refroidie trop rapidement pour que le sel soit rejeté complètement de la glace.

#### **4.2.2 Capture de Cl<sub>2</sub>O sur des solutions congelées de KCl et de NSS**

Nous devons rappeler au lecteur que l'échantillon de HOCl utilisé contient  $25 \pm 10$  % d'impureté de Cl<sub>2</sub>O dans nos conditions expérimentales. Nous devons donc effectuer des expériences de capture de Cl<sub>2</sub>O comme référence. Comme discuté plus haut, nous supposons que les composants du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O interagissent de façon indépendante avec le substrat. Les expériences de capture de HOCl sur des solutions congelées de KCl ont été réalisées en comparaison avec les solutions congelées de NSS qui est le principal intérêt de ce travail. Des expériences additionnelles ont été effectuées sur des solutions congelées de RSS (sel marin recristallisé sans substance organique) comme modèle afin de mesurer  $\gamma$  et les produits de formation. Comme il sera discuté plus loin, la même cinétique de capture et bilans de masse ont été trouvés pour des solutions congelées de KCl, NaCl et RSS interagissant avec du Cl<sub>2</sub>O pur ou avec le mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O, à 200 K, comparé au NSS.

La Figure 4.3I montre la capture de  $\text{Cl}_2\text{O}$  sur une solution congelée de KCl en fonction du temps, pour  $F_{\text{in}}(\text{Cl}_2\text{O}) = 1.7 \times 10^{14}$  molécule  $\text{s}^{-1}$  qui correspond à  $[\text{Cl}_2\text{O}]_0 = 2.3 \times 10^{11}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ .

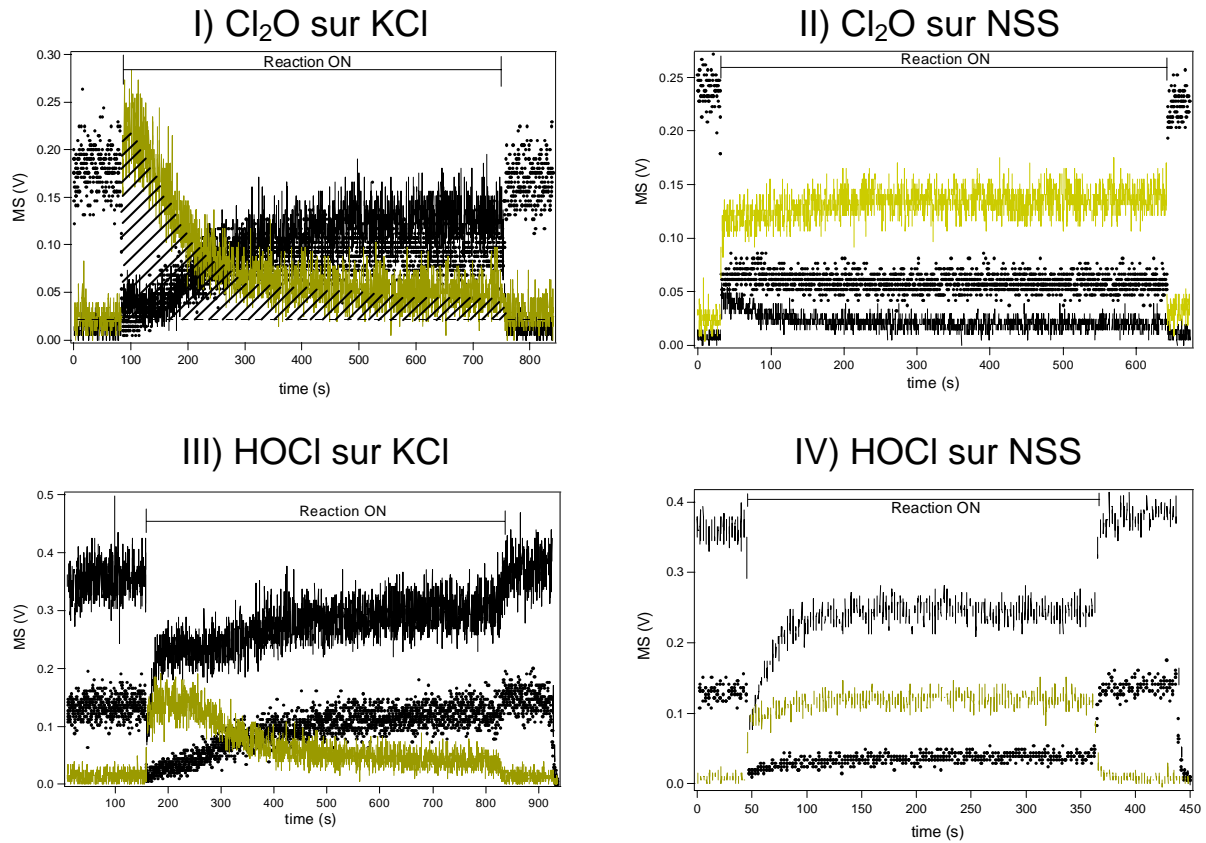
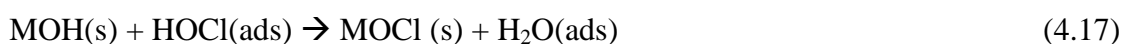
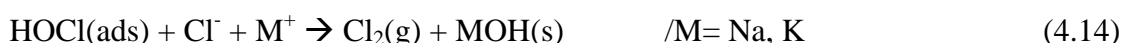
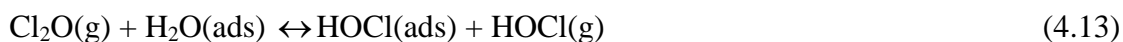


Figure 4.3: I) et II) représentent la capture de  $\text{Cl}_2\text{O}$  respectivement sur des solutions congelées de KCl et de NSS à 200 K en utilisant un orifice de fuite de 4 mm. III) et IV) représentent la capture du mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$  respectivement sur des solutions congelées de KCl et de NSS. Les courbes MS en pâle représentent le  $\text{Cl}_2$ , en pointillé le  $\text{Cl}_2\text{O}$  et en noir le HOCl. I)  $F_{\text{in}}^0(\text{Cl}_2\text{O}) = (1.7 \pm 0.4) \times 10^{14}$  molécule  $\text{s}^{-1}$ , III)  $F_{\text{in}}^0(\text{HOCl}) = 7.6 \times 10^{14}$  molécule  $\text{s}^{-1}$  et  $F_{\text{in}}^0(\text{Cl}_2\text{O}) = 1.9 \times 10^{14}$  molécule  $\text{s}^{-1}$ , II)  $F_{\text{in}}^0(\text{Cl}_2\text{O}) = (1.9 \pm 0.5) \times 10^{14}$  molécule  $\text{s}^{-1}$  et IV)  $F_{\text{in}}^0(\text{HOCl}) = (9.0 \pm 0.3) \times 10^{14}$  molécule  $\text{s}^{-1}$  et  $F_{\text{in}}^0(\text{Cl}_2\text{O}) = (2.1 \pm 0.5) \times 10^{14}$  molécule  $\text{s}^{-1}$ .

Lorsque la solution congelée de KCl est exposée au Cl<sub>2</sub>O à 80 s (Figure 4.3I), une formation transitoire de Cl<sub>2</sub> est observée tandis qu'une production croissante de HOCl atteint un état stationnaire à t = 400 s. Au contraire la production de Cl<sub>2</sub> diminue au cours du temps, après le pulse initial, par l'accumulation présumée de OH<sup>-</sup> à la surface. Les réactions hétérogènes qui peuvent survenir sur les solutions congelées de KCl à 200 K sont décrites par les réactions 4.13 à 4.17.



Des expériences de capture de Cl<sub>2</sub>O pur ont aussi été réalisées sur des solutions congelées de NSS à 200 K, avec une expérience typique montrée sur la Figure 4.3II pour [Cl<sub>2</sub>O] donné dans la Table 4.1. A t = 30 s, le bouchon qui recouvre la solution congelée de sel est levé et le substrat se retrouve exposé au Cl<sub>2</sub>O, ce qui conduit à une formation soutenue de Cl<sub>2</sub> tandis qu'une formation lente de HOCl est mesurée. La formation soutenue de Cl<sub>2</sub> illustrée sur la Figure 4.3II est le cas opposé comparé aux expériences de capture effectuées sur des solutions congelées de KCl. La capture de Cl<sub>2</sub>O a aussi été effectuée sur des solutions congelées de NaCl et de RSS qui montrent un comportement similaire aux solutions congelées de KCl en terme de cinétique et produits de réaction. Essentiellement, la différence de composition des solutions congelées de NSS et de RSS est due à la présence d'une phase organique dans le NSS qui pourrait être responsable de la formation continue de Cl<sub>2</sub>.

Après chaque expérience de capture, le substrat est isolé du réacteur afin d'arrêter la réaction et pour mesurer le retour du signal MS à son niveau d'origine. La différence intégrée (par rapport au temps) du signal MS lors de la réaction et lorsque le bouchon est rabattu est proportionnelle au nombre de molécules capturées ou produites. Par exemple, la zone hachurée sous le signal MS dans la Figure 4.3I correspond au rendement de Cl<sub>2</sub> sur l'échelle de temps de l'expérience. Après l'expérience de capture, le substrat est réchauffé à 240 K afin de mesurer les produits ayant réagis ou non par désorption thermique afin d'établir un bilan de masse. Ce dernier sujet sera discuté dans la prochaine section.



### 4.2.3 Bilan de masse pour la capture de Cl<sub>2</sub>O pour des solutions congelées de KCl et de NSS

En établissant un bilan de masse de la capture de Cl<sub>2</sub>O sur une solution congelée de KCl illustré sur la Figure 4.3I, on obtient  $7.3 \times 10^{16}$  Cl<sub>2</sub>O molécules capturées qui produisent  $8.4 \times 10^{16}$  HOCl et  $4.9 \times 10^{16}$  Cl<sub>2</sub> molécules selon la Table 4.2. De plus, après une expérience de capture, la solution congelée de KCl est chauffée à 240 K avant la désorption thermique. Selon la Table 4.2, nous avons obtenu  $1.6 \times 10^{15}$  Cl<sub>2</sub>O par désorption thermique à 240 K qui correspond à environ 2% de la capture initiale de Cl<sub>2</sub>O. Par contre, une quantité plus importante de HOCl est mesurée lors de la désorption thermique et nous obtenons  $2 \times 10^{16}$  HOCl. Nous devons aussi noter que lors de la désorption thermique, aucun Cl<sub>2</sub> n'est collecté même si nous laissons un temps de 20 minutes s'écouler entre le moment de la capture de Cl<sub>2</sub>O et de la désorption thermique. Cela signifie que lorsque le substrat est isolé du réacteur, les espèces adsorbées tels que HOCl(ads) et Cl<sub>2</sub>O(ads) ne sont pas convertis en Cl<sub>2</sub> après 20 minutes.

Un bilan de masse peut alors être établi en incluant les produits de désorption listés dans la Table 4.2 pour la capture de Cl<sub>2</sub>O. Les résultats des Figures 4.3I et 4.3II sont présentés tel que le Cl<sub>2</sub>O capturé est du côté gauche de l'équation 4.18 et les produits collectés sont du côté droit de l'équation :

$$2 \times (\text{Cl}_2\text{O}_{\text{capturé}}) = (\text{HOCl}_{\text{produit}}) + (\text{HOCl}_{\text{désorbé}}) + 2 \times (\text{Cl}_2\text{O}_{\text{desorbé}}) + (\text{Cl}_2)_{\text{produit}} \quad (4.18)$$

Dans l'équation 4.18, nous supposons que pour chaque Cl<sub>2</sub> produit, un Cl obtenu provient d'un Cl<sub>2</sub>O tandis que le second provient du substrat qui est enrichi en Cl<sup>-</sup> selon la réaction 4.15 ou les réactions 4.13 et 4.14.

Table 4.2: Résumé des bilans de masse pour des expériences de capture de HOCl/Cl<sub>2</sub>O et de Cl<sub>2</sub>O sur des solutions congelées de KCl et de NSS à 200 K en utilisant des concentrations de HOCl supérieures à 10<sup>11</sup> molécule cm<sup>-3</sup> (orifice de fuite de 4 mm).

Expériences	orifice de fuite (mm)	Dosage		Formation		Désorption thermique des espèces chlorées		Dosage des espèces chlorées	Espèces chlorées collectées	Cl <sub>2</sub> /Dosage	HOCl désorbé/HOCl capturé
		(10 <sup>17</sup> Cl <sub>2</sub> O)	(10 <sup>17</sup> HOCl)	(10 <sup>17</sup> Cl <sub>2</sub> )	(10 <sup>17</sup> HOCl)	(10 <sup>17</sup> Cl <sub>2</sub> O)	(10 <sup>17</sup> HOCl)	(10 <sup>17</sup> )	(10 <sup>17</sup> )		
Cl <sub>2</sub> O/KCl (200 K)	4	0.73	0	0.49	0.84	0.016	0.20	1.47	1.56	0.33	-
HOCl/KCl (200 K)	4	0.27	0.63	0.58	-	0.034	0.49	1.17	1.14	0.50	0.77
Cl <sub>2</sub> O/NSS (200 K)	4	1.41	0	1.96	0.097	0.037	0.70	2.82	2.83	0.70	-
HOCl/NSS (200 K)	4	1.12	0.80	2.58	-	0.043	0.63	3.04	3.30	0.85	0.79

En établissant le bilan de masse des espèces chlorées basé sur la Figure 4.3I et de la Table 4.2, le dosage des espèces chlorées est montré sur le côté gauche de l'équation 4.18 et est égal à  $1.48 \times 10^{17}$  contre  $1.56 \times 10^{17}$  pour les espèces chlorées récoltées. Ces deux valeurs sont similaires en considérant l'incertitude expérimentale qui est d'environ 20%. Par conséquent, l'accord entre les espèces dosées et récoltées est excellent. Cela signifie que le dosage des espèces chlorées pour des concentrations de  $\text{Cl}_2\text{O}$  supérieures à  $10^{11}$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  est balancé par les produits de réactions sur des solutions congelées de KCl (ou NaCl) à 200 K. Les données prises de la Figure 4.3I et la Table 4.2 révèlent que  $4.9 \times 10^{16}$   $\text{Cl}_2$  sont produits. Ce qui signifie que  $4.9 \times 10^{16}$   $\text{Cl}^-$  proviennent du substrat congelé de sel. Le rapport des  $\text{Cl}^-$  de surface (mesuré sous forme de  $\text{Cl}_2$ ) sur la contribution totale d'espèces chlorées déposées ou dosées est de  $4.9 \times 10^{16}/1.47 \times 10^{17} = 0.33 \pm 0.05$ . Cela signifie que 33% des espèces chlorées capturées activent les  $\text{Cl}^-$  à la surface des solutions congelées de KCl à 200 K.

Nous avons également vérifié que le bilan de masse des espèces chlorées est aussi respecté pour des expériences de capture de  $\text{Cl}_2\text{O}$  pur, sur des solutions congelées de NSS à 200 K (Table 4.2). Par exemple, l'expérience de capture de  $\text{Cl}_2\text{O}$  sur une solution congelée de NSS est montrée dans la Figure 4.3II et résumée dans la Table 4.2. Pour  $1.41 \times 10^{17}$   $\text{Cl}_2\text{O}$  capturé,  $0.97 \times 10^{16}$  HOCl et  $1.96 \times 10^{17}$   $\text{Cl}_2$  sont formés. La désorption thermique quant à elle permet d'obtenir  $3.7 \times 10^{15}$   $\text{Cl}_2\text{O}$  et  $7 \times 10^{16}$  HOCl. En utilisant l'équation 4.18, on obtient que le dosage des espèces chlorées par le  $\text{Cl}_2\text{O}$  donne  $2.82 \times 10^{17}$ , balancé par les espèces chlorées produites égal à  $2.83 \times 10^{17}$ . La fraction de  $\text{Cl}_2\text{O}$  qui ne réagit pas est d'environ 3%. Nous avons également calculé le rapport entre des  $\text{Cl}^-$  de surface ( $\text{Cl}_2$ ) sur la contribution totale d'espèces chlorées déposées ou dosées et obtenons  $0.70 \pm 0.07$ . Par conséquent, nous concluons que 70% des espèces chlorées capturées activent les  $\text{Cl}^-$  de surface. De ce fait, nous notons une importante différence dans l'activation des espèces chlorées en  $\text{Cl}_2$  sur des solutions congelées de KCl et de NSS.

Afin d'illustrer cette différence, le rendement de  $\text{Cl}_2$  pour des solutions congelées de KCl et de NSS a été tracé en fonction du  $\text{Cl}_2\text{O}$  capturé pour plusieurs expériences sur la Figure 4.4.

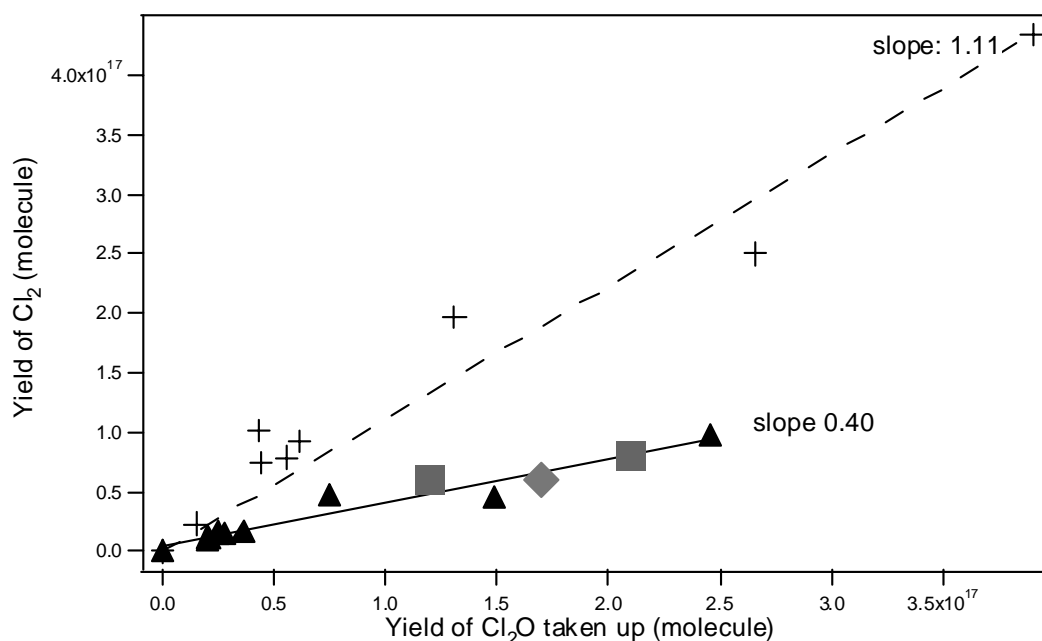


Figure 4.4: Corrélation entre le  $\text{Cl}_2$  produit et le  $\text{Cl}_2\text{O}$  capturé. Expérience de capture de  $\text{Cl}_2\text{O}$  sur des solutions congelées de KCl (▲), NSS (+), NaCl (◆) et sel marin recristallisé RSS (■) à 200 K pour  $[\text{Cl}_2\text{O}] = 2.7 \times 10^{11}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ . Chaque point représente une expérience individuelle.

La Figure 4.4 montre que le rendement de  $\text{Cl}_2$  est plus grand sur des solutions congelées de NSS comparé à celles de KCl, NaCl et de RSS à 200 K. Par exemple sur la Figure 4.4, pour  $1 \times 10^{17}$   $\text{Cl}_2\text{O}$  capturé,  $1 \times 10^{17}$   $\text{Cl}_2$  ont été produits sur une solution congelée de NSS comparé à  $0.3 \times 10^{17}$   $\text{Cl}_2$  produit sur des solutions congelées de KCl (NaCl ou RSS). De plus, la Figure 4.4 montre une importante différence dans la pente de la droite pour des solutions congelées de NSS et de KCl. Cette différence dans les valeurs des pentes est consistante avec une formation rapide de  $\text{Cl}_2$  et lente de  $\text{HOCl}(\text{g})$  comme illustré dans la Figure 4.3II. Ce qui résulte en une pente de  $1.11 \pm 0.30$ . Au contraire, l'expérience de la Figure 4.3I présente une formation lente de  $\text{Cl}_2$  et rapide de  $\text{HOCl}$ . Ce qui est consistant avec la pente de  $0.40 \pm 0.10$  calculée sur la Figure 4.4.

### 4.3 Expérience de capture de HOCl/Cl<sub>2</sub>O sur des solutions congelées de KCl et de NSS

#### Rôle de l'acidité sur des solutions congelées de KCl

La capture du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O sur des solutions congelées de KCl et NSS a aussi été mesurée. La Figure 4.3III montre une expérience de capture typique du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O sur des solutions congelées de KCl en fonction du temps. A  $t = 160$  s, le bouchon est remonté et une formation soutenue de Cl<sub>2</sub> est observée jusqu'à 250 s, après quoi le signal MS décroît à un niveau stationnaire contrairement à l'expérience montrée sur la Figure 4.3IV. Cette dernière expérience illustre la capture du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O sur une solution congelée de NSS qui conduit à une formation soutenue de Cl<sub>2</sub> lorsque le bouchon est relevé à  $t = 50$  s. La formation de Cl<sub>2</sub> est également soutenue sur des solutions congelées de NSS sur plus d'une heure. Des expériences de capture répétitive du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O sur des solutions congelées de KCl ont aussi été effectuées afin de comparer le rendement de Cl<sub>2</sub> sur un substrat préalablement non-exposé et exposé aux gaz comme montré sur les Figures 4.5I et 4.5II. Il apparaît clairement que le rendement de Cl<sub>2</sub> est plus petit pour des échantillons précédemment exposés au Cl<sub>2</sub>O comparé à un échantillon frais ou vierge.

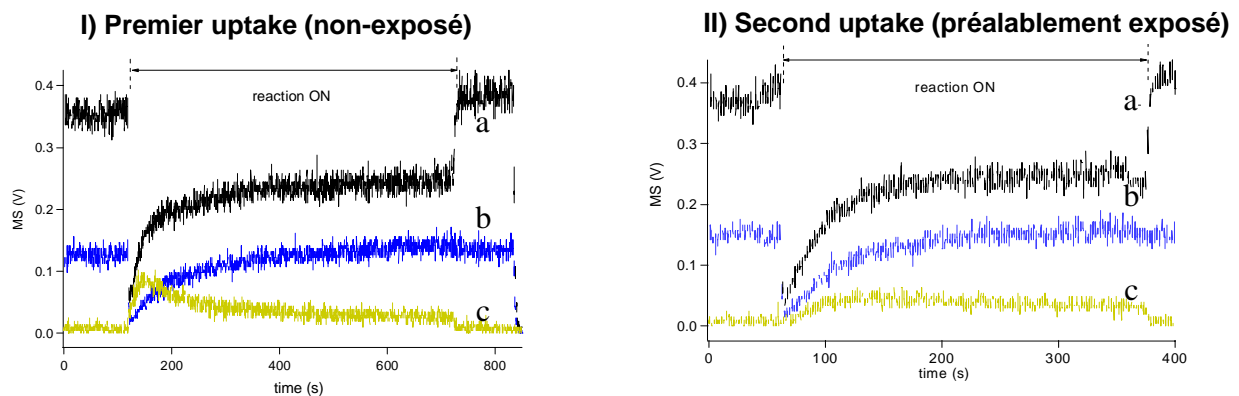


Figure 4.5: Capture répétitive de HOCl/Cl<sub>2</sub>O sur des solutions congelées de KCl à 200 K en utilisant un orifice de fuite de 4 mm de diamètre.  $F_{in}(HOCl)$  et  $F_{in}(Cl_2O)$  étaient respectivement de  $8 \times 10^{14}$  et de  $2 \times 10^{14}$  molécule  $s^{-1}$ . Les lettres (a), (b), (c) sont reliées respectivement aux signaux MS de HOCl (m/e 52), Cl<sub>2</sub>O (m/e 51) et Cl<sub>2</sub> (m/e 70).

Nous notons également sur la Figure 5.4II que la capture de  $\text{Cl}_2\text{O}$  (b) sature à 250 s pour un substrat préalablement exposé aux gaz tandis qu'il sature à 400 s sur un substrat frais ou vierge. Cette saturation signifie que le  $\text{Cl}_2\text{O}$  n'est plus capturé tandis que  $\text{Cl}_2$  est formé (c) avec  $F(\text{Cl}_2) = 3 \times 10^{13}$  molécule  $\text{s}^{-1}$ . La seule contribution possible pour la formation de  $\text{Cl}_2$  survient grâce à la capture de  $\text{HOCl}(\text{g})$  provenant du mélange  $\text{HOCl}/\text{Cl}_2\text{O}$  à un taux de  $1 \times 10^{14}$  molécule  $\text{s}^{-1}$ . Pour dix molécules capturées, trois de  $\text{HOCl}$  sont converties en  $\text{Cl}_2$  tandis que sept demeurent sur le substrat et sont retrouvées lors de la désorption thermique à 240 K, après l'expérience de capture.

Afin de trouver de quelle façon l'acidité pourrait affecter le taux de formation de  $\text{Cl}_2$ , nous avons effectué des expériences de capture de  $\text{HOCl}/\text{Cl}_2\text{O}$  sur des solutions tamponnées ( $\text{pH} = 4$ ) à 200 K en utilisant un orifice de fuite de 4 mm comme illustré sur la Figure 4.6 pour  $[\text{HOCl}] > 10^{11}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ .

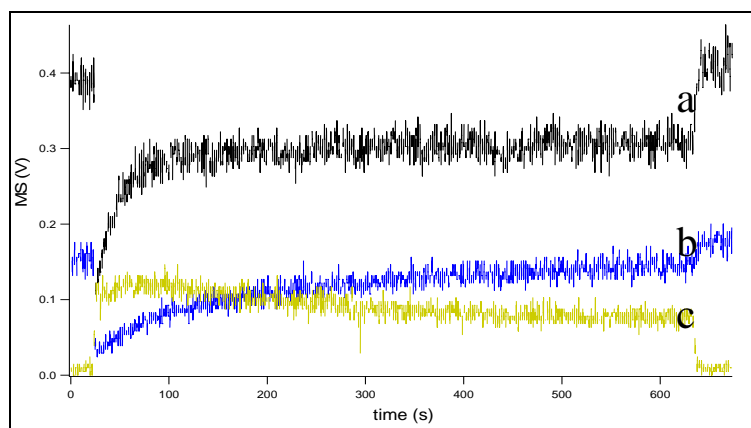


Figure 4.6: Capture du mélange  $\text{HOCl}/\text{Cl}_2\text{O}$  sur une solution congelée de KCl (tamponné,  $\text{pH} = 4$ ) à 200 K.  $F_{\text{in}}(\text{HOCl})$  (a) et  $F_{\text{in}}(\text{Cl}_2\text{O})$  (b) étaient respectivement de  $8.0 \times 10^{14}$  et  $2.4 \times 10^{14}$  molécule  $\text{s}^{-1}$  ce qui conduit à une formation soutenue de  $\text{Cl}_2$  (c). La solution congelée de KCl frozen a été acidifiée avec une solution tampon contenant 0.068 M de NaOH, 0.056 M d'acide citrique et 0.044 M de NaCl afin de stabiliser la solution congelée de KCl.

Nous avons trouvé que la formation de  $\text{Cl}_2$  est soutenue pour la capture du mélange  $\text{HOCl}/\text{Cl}_2\text{O}$  sur une solution congelée de KCl tamponné ou une solution congelée neutre de NSS comme montré respectivement dans les Figures 4.6 et 4.3III.

L'acidité ( $H^+$ ) permet la neutralisation du KOH dans la réaction 4.19 qui se forme selon la réaction 4.14.



Tant que  $H^+$  est disponible pour réagir avec KOH, il prévient la réaction de HOCl avec KOH (réaction 4.17) qui pourrait inhiber la production de  $Cl_2$  puisque le  $ClO^-$  (KOCl) formé dans les réaction 4.16 et 4.17 n'est pas réactif par rapport à HOCl et à  $Cl_2O$ .

#### Bilan de masse pour la capture de HOCl/ $Cl_2O$ sur des solutions congelées de KCl et de NSS

Comme discuté dans la section 4.2.3, le bilan de masse a aussi été effectué pour la capture du mélange HOCl/ $Cl_2O$  sur des solutions congelées de KCl et de NSS en utilisant l'équation 4.20 :

$$2 \times (Cl_2O_{\text{capturé}}) + (HOCl_{\text{capturé}}) = (HOCl_{\text{désorbé}}) + 2 \times (Cl_2O_{\text{désorbé}}) + (Cl_2)_{\text{produit}} \quad (4.20)$$

En prenant un exemple de la Table 4.2 pour une solution congelée de KCl, nous avons trouvé que les espèces chlorées capturées ( $1.17 \times 10^{17}$ ) sont égales à celles collectées ( $1.14 \times 10^{17}$ ). Le rapport entre les  $Cl^-$  de surface ( $Cl_2$ ) sur la contribution totale d'espèces chlorées déposées ou dosées donne  $0.50 \pm 0.06$ . Cette valeur est plus élevée de 50% comparée à la valeur trouvée pour la capture de  $Cl_2O$  (pure) selon le rapport  $0.50/0.33 = 1.51$  en accord avec la Table 4.2.

Cela signifie que l'ajout de HOCl en phase gazeuse conduit à un appauvrissement supplémentaire de la surface en  $Cl^-$ . En conséquence, le HOCl capturé pourrait contribuer à la formation de  $Cl_2$  pour approximativement 50% par rapport au  $Cl_2O$  pur en supposant que  $Cl_2O$  et HOCl sont capturés de façon indépendante. Pour des solutions congelées de NSS, on trouve qu'environ un cinquième du  $Cl_2$  produit provient de la contribution de HOCl ( $0.85/0.70 = 1.21$ , selon la Table 4.2).

Afin d'illustrer la différence du rendement de  $Cl_2$  sur des solutions congelées de KCl et de NSS pour la capture du mélange HOCl/ $Cl_2O$ , nous avons tracé le rendement de  $Cl_2$  en fonction du  $Cl_2O$  capturé dans la Figure 4.7.

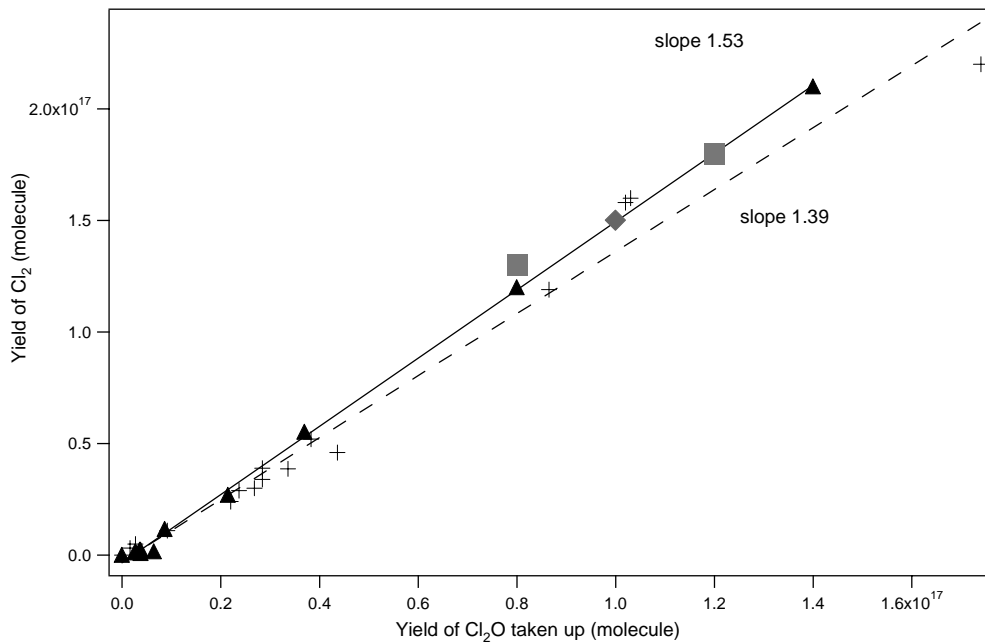


Figure 4.7: Corrélation entre le Cl<sub>2</sub> produit et le Cl<sub>2</sub>O capturé (mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O). La capture de HOCl/Cl<sub>2</sub>O sur des solutions congelées de KCl (▲), NSS (+), NaCl (◆) et sel marin recristallisé RSS (■) à 200 K pour [HOCl] = 4.5 x 10<sup>11</sup> molécule cm<sup>-3</sup>. Chaque point représente une expérience individuelle.

Nous concluons que le rendement de Cl<sub>2</sub> est plus important sur des solutions congelées de KCl (NaCl ou RSS) comparé aux solutions de NSS par rapport à la capture de Cl<sub>2</sub>O. Ceci est expliqué par le fait que le rendement de Cl<sub>2</sub> est légèrement supérieur sur les solutions congelées de KCl par rapport à la capture de Cl<sub>2</sub>O provenant du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O. C'est-à-dire que pour une obtenir une capture de Cl<sub>2</sub>O égale (en molécules) sur les solutions congelées de KCl et de NSS, un temps de réaction plus long est nécessaire sur les solutions congelées de KCl comparé à celles de NSS.

#### Formation nette de Cl<sub>2</sub> due à la capture de HOCl

Afin de comprendre l'interaction du HOCl avec les solutions congelées de KCl, plusieurs expériences de capture du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O ont été effectuées. Sous la condition que HOCl et Cl<sub>2</sub>O interagissent de façon indépendante sur les solutions congelées de sel, nous voulons utilisé la valeur des pentes des droites des Figures 4.4 et 4.7 afin de séparer le Cl<sub>2</sub> généré individuellement par le HOCl et le Cl<sub>2</sub>O. Nous calculons la fraction du HOCl capturé, qui mène à la formation de Cl<sub>2</sub><sup>(HOCl contribution)</sup> en utilisant les équations 4.21 et 4.22 :



$$\text{Cl}_2^{(\text{HOCl contribution})} = \text{Cl}_2^{(\text{mélange HOCl/Cl}_2\text{O})} - \text{Cl}_2^{(\text{calculé, capture de Cl}_2\text{O pure)} \quad (4.21)$$

$$\text{Cl}_2^{(\text{calculé, capture de Cl}_2\text{O pure)} = \text{Cl}_2\text{O}^{(\text{mélange HOCl/Cl}_2\text{O})} \times \text{pente}^{(\text{capture de Cl}_2\text{O pure)} \quad (4.22)$$

où  $\text{Cl}_2^{(\text{mélange HOCl/Cl}_2\text{O})}$  est le  $\text{Cl}_2$  formé par la capture simultanée de  $\text{Cl}_2\text{O}$  et de HOCl,  $\text{Cl}_2^{(\text{calculé, capture de Cl}_2\text{O pure)}$  est la contribution de  $\text{Cl}_2$  calculée provenant du  $\text{Cl}_2\text{O}$  seul et résultant des réactions 4.13, 4.14 et 4.15 et en utilisant la pente des droites,  $\text{pente}^{(\text{capture de Cl}_2\text{O pure)}$ , de la Figure 4.4. On trace donc le nombre de  $\text{Cl}_2$  provenant de la capture du HOCl ( $\text{Cl}_2^{(\text{HOCl contribution})}$ ) en fonction du nombre de HOCl capturé, montré dans la Figure 4.8. C'est une procédure utile permettant de déterminer la fraction de HOCl capturée convertie en  $\text{Cl}_2$ . Ce qui est une des questions principales de ce chapitre.

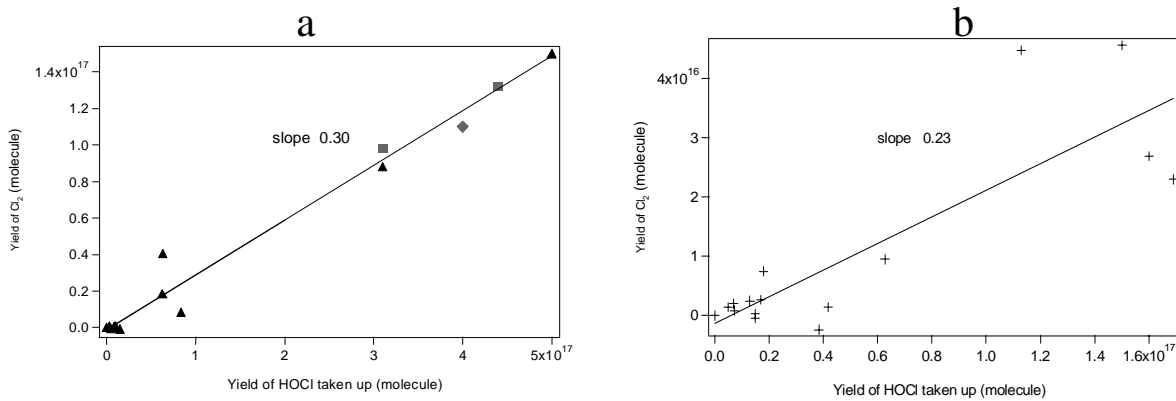


Figure 4.8: Production nette de  $\text{Cl}_2$  en fonction du HOCl capturé. a) Solutions congelées de KCl (▲), de NaCl (◆) et de RSS (■); b) Solutions congelées de NSS (+). Toutes les expériences ont été effectuées à 200 K.  $[\text{HOCl}] = 4.5 \times 10^{11}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ . Chaque point représente une expérience individuelle.

La pente de la droite de la Figure 4.8a donne  $0.30 \pm 0.10$  pour les solutions congelées de KCl (RSS ou NaCl) et  $0.23 \pm 0.13$  pour les solutions congelées de NSS dans la Figure 4.7b à 200 K. Puisque l'incertitude des pentes est comprise entre 30 et 50%, nous concluons qu'approximativement 30% du HOCl capturé est converti en  $\text{Cl}_2$  sur les solutions congelées de KCl et NSS. La différence principale entre les solutions congelées de KCl et de NSS réside dans le rendement de  $\text{Cl}_2$  qui est plus grand sur la solution congelée de KCl que sur le NSS pour la capture de  $\text{Cl}_2\text{O}$  pur. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la fraction organique

dans le NSS agit comme un tampon dû aux groupes carboxyliques dans le sel marins dans la couche limite marine.<sup>24</sup>

#### 4.4 Pulse unique de Br<sub>2</sub>

Immédiatement après l'exposition des solutions congelées de NSS à 200 K au mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O ou au Cl<sub>2</sub>O pur pour des concentrations supérieures à 10<sup>11</sup> molécule cm<sup>-3</sup>, un pulse unique de Br<sub>2</sub> de  $(1.0 \pm 0.3) \times 10^{15}$  est généré pendant les premières secondes de l'expérience et par conséquent  $2 \times 10^{15}$  bromides de surface libérés. Des exemples de pulse de Br<sub>2</sub> sont montrés respectivement pour une capture de Cl<sub>2</sub>O pur et du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O sur des solutions congelées de NSS dans les Figures 4.9I et 4.9II.

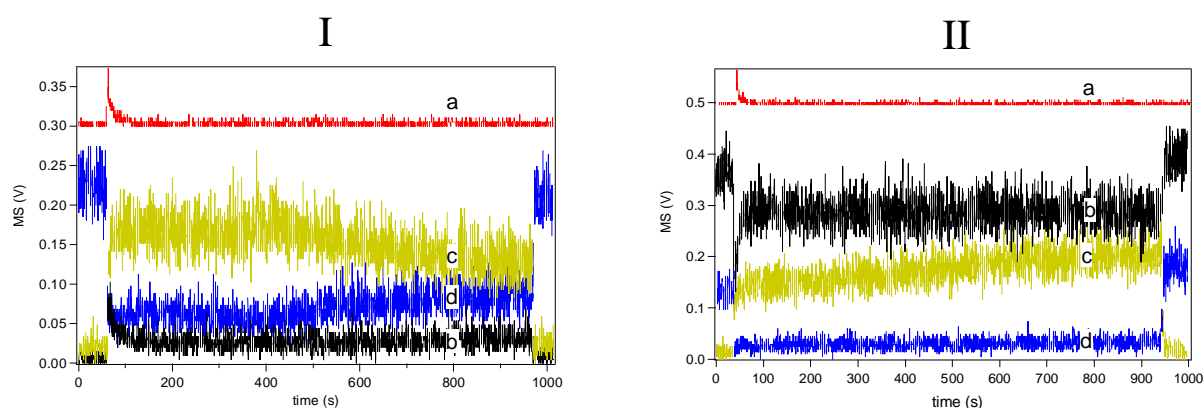


Figure 4.9: capture de (I) Cl<sub>2</sub>O et du mélange (II) HOCl/Cl<sub>2</sub>O sur des solutions congelées de NSS à 200 K pour un orifice de fuite de 4 mm de diamètre. Les lettres a, b, c et d correspondent respectivement aux signaux MS de Br<sub>2</sub>, de HOCl (m/e 52), de Cl<sub>2</sub> (m/e 70) et de Cl<sub>2</sub>O (m/e 51).

En réalisant des expériences de capture répétitive sur des solutions congelées de NSS, nous ne mesurons pas de pulses additionnels de Br<sub>2</sub> à 200 K. Nous pensions que tout le Br<sup>-</sup> à la surface était consommé lors de la première exposition à HOCl ou à Cl<sub>2</sub>O. Afin de vérifier cette hypothèse, des expériences de capture du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O ont été effectuées sur des solutions congelées non contaminées de NSS. Comme prévu, un pulse de Br<sub>2</sub> a été mesuré. La solution a été fondue à 300 K pendant 20 minutes. Ensuite, la solution est refroidie de nouveau à 200 K afin d'effectuer des expériences de capture supplémentaires du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O. A notre grande surprise, aucun pulse de Br<sub>2</sub> n'a été mesuré.

On considère que 1/600 du NSS est composé de  $\text{Br}^-$ , c'est-à-dire  $[\text{Br}^-] = 0.001 \text{ M}$  dans la solution en accord avec la Table 1.5 du chapitre 1. Cela représente approximativement  $6 \times 10^{20} \text{ Br}^- \text{ L}^{-1}$ . Considérant que 5 mL de solution a été utilisée, le volume de la solution congelée de NSS (35 g  $\text{L}^{-1}$  of NSS) est de  $V_{\text{congelée}} = V_{\text{sol}} (\rho_{\text{congelée}}/\rho_{\text{sol}}) = 4.5 \text{ cm}^3$ , où  $V_{\text{sol}} = 5 \text{ cm}^3$  est le volume de la solution liquide,  $\rho_{\text{sol}} = 1.02 \text{ g cm}^{-3}$  et  $\rho_{\text{congelée}} = 0.92 \text{ g cm}^{-3}$  sont les densités respectives pour la solution liquide et congelée. Cependant, puisqu'il y a  $(6 \times 10^{20}) \times 4.5 = 2.7 \times 10^{18} \text{ Br}^- \text{ cm}^{-3}$  dans le substrat congelé, nous concluons que le rapport des espèces bromés sur le nombre total disponible est de  $2 \times 10^{15}/2.7 \times 10^{18} = 0.08\%$ . Par conséquent, environ 0.08% de tous les  $\text{Br}^-$  sont disponibles pour la formation de  $\text{Br}_2$  du à la réaction hétérogène du mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$  et de  $\text{Cl}_2\text{O}$  pur sur des solutions congelées de NSS à 200 K.

Il a été trouvé dans des travaux précédents<sup>24</sup> que le HOBr capturé est complètement converti en BrCl plutôt que d'être transformé en  $\text{Br}_2$  sur les films de glace contenant principalement des sels de chlorure. Au contraire, la capture de HOCl sur des films de glace contenant des sels bromés produisent favorablement du  $\text{Br}_2$ . Même si uniquement 0.08% des  $\text{Br}^-$  sont activés pour former du  $\text{Br}_2$ , cela peut avoir d'importantes conséquences sur la composition de l'atmosphère. Le  $\text{Br}_2$  en présence d'ozone et de rayons ultraviolets peut mène à la formation de HOBr dans la couche limite marine polaire par la réaction radicalaire  $\text{BrO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOBr} + \text{O}_2$ . Comme il sera discuté dans le chapitre 5, HOBr joue un rôle important en ce qui concerne la volatilisation des halogènes contenus dans les aérosols marins.

#### **4.5 Concentration, temps de séjour et effet de la température sur la formation de $\text{Cl}_2$ pour des expériences de capture du mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$**

Des expériences exploratoires de capture ont été réalisées sur des solutions congelées de KCl et de NSS pour le mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$  et le  $\text{Cl}_2\text{O}$  pur dans les situations suivantes :  $[\text{HOCl}] > 10^{11} \text{ molécule cm}^{-3}$  à 215 K (4 mm) et pour  $[\text{HOCl}] < 10^{11} \text{ molécule cm}^{-3}$  à 200 K (14 mm) en accord avec les concentrations indiquées dans la Table 4.1. Le but était de déterminer si un changement de la concentration de HOCl ou de la température du substrat pouvaient affecter le rendement de  $\text{Cl}_2$  et le coefficient de capture  $\gamma$ .

Dans un premier temps, l'orifice de fuite est changé de 4 à 14 mm en conservant le même taux d'admission  $F_{in}$  de HOCl et de  $Cl_2O$ . Le temps de résidence est 12 fois plus petit pour un orifice de fuite de 14 mm comparé à celui de 4 mm. Par conséquent, la concentration d'un gaz G dans le réacteur est diminuée d'un facteur de 12 en accord avec l'expression  $[G] = \frac{F_{in}}{V k_{esc}}$ , où  $F_{in}$  est le taux du gaz admis dans le réacteur de volume V et  $k_{esc}$  est la constante de fuite du gaz G. Puisqu'une seule expérience a été effectuée dans chaque cas, nous avons tracé le  $Cl_2$  produit en fonction de  $Cl_2O$  capturé pour le  $Cl_2O$  pur et pour le mélange HOCl/ $Cl_2O$ , en fonction du temps. On note que l'échelle de temps n'est généralement pas linéaire avec la capture de  $Cl_2O$ . Effectivement, la capture de  $Cl_2O$  n'est pas toujours une constante.

Ces expériences supplémentaires ont été réalisées pour vérifier si une production additionnelle de  $Cl_2$  est observée à 200 K sur des solutions congelées de KCl et de NSS pour des concentrations de HOCl inférieures à  $10^{11}$  molécule  $cm^{-3}$  pour le mélange HOCl/ $Cl_2O$  comparé au  $Cl_2O$  pur. La Figure 4.10b montre le rendement de  $Cl_2$  en fonction du  $Cl_2O$  capturé et du temps, pour le  $Cl_2O$  pur sur une solution congelée de KCl à 200 K pour  $[Cl_2O] < 10^{11}$  molécule  $cm^{-3}$ .

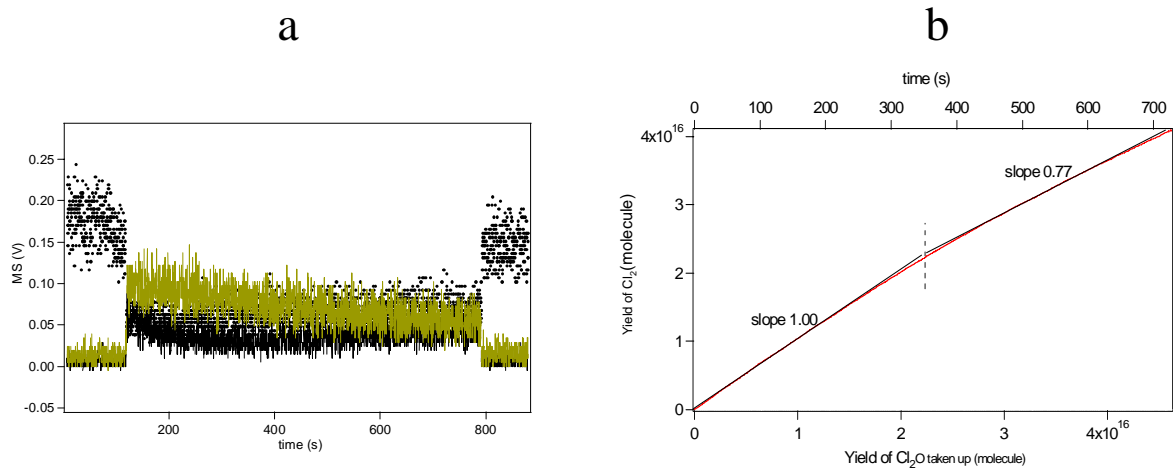


Figure 4.10 (a) et (b): Capture de  $Cl_2O$  pur sur une solution congelée de KCl à 200 K pour  $[Cl_2O] = 1.9 \times 10^{10}$  molécule  $cm^{-3}$  et pour un orifice de fuite de 14 mm de diamètre. (b) Le  $Cl_2$  produit est tracé en fonction du  $Cl_2O$  capturé et du temps de réaction pour les données brutes (a). Sur la partie (a) du graphe, les courbes en pâle et en noir montrent respectivement la formation de  $Cl_2$  et de HOCl tandis que la courbe en pointillé correspond au  $Cl_2O$  capturé.

Le même type d'expériences a été réalisé pour le mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O et dont les résultats sont tracés sur la Figure 4.11. Dans ce cas, comme dans celui de la Figure 4.10, le taux de capture de Cl<sub>2</sub>O sur des solution congelées de KCl à 200 K est estimé constant et on approxime que le Cl<sub>2</sub>O capturé est une fonction linéaire du temps pour des concentration de HOCl inférieures à 10<sup>11</sup> molécule cm<sup>-3</sup>.

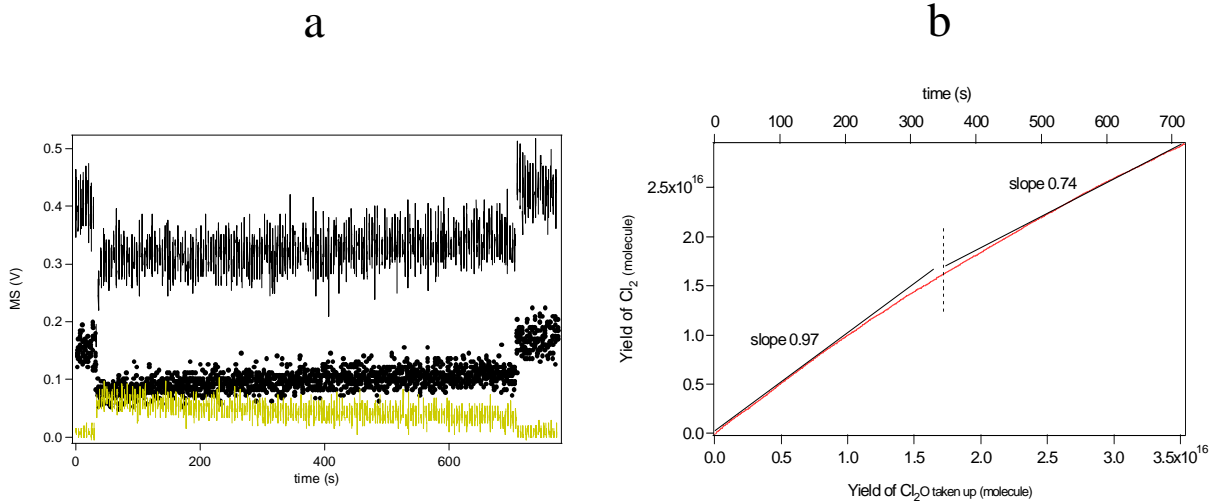


Figure 4.11: Capture du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O sur des solutions congelées de KCl à 200K pour [HOCl] = 3.7 x 10<sup>10</sup> molécule cm<sup>-3</sup> (orifice de fuite de 14 mm de diamètre). Le Cl<sub>2</sub> formé est tracé en fonction de nombre de Cl<sub>2</sub>O capturé et du temps de réaction (b). Sur la partie (a) du graphe, les courbes en pâle et en noir montrent la formation de Cl<sub>2</sub> et de HOCl. La courbe en pointillé correspond au Cl<sub>2</sub>O capturé.

Dans les Figures 4.10 et 4.11, on note qu'il existe deux régimes linéaires du rendement de Cl<sub>2</sub> en fonction du Cl<sub>2</sub>O capturé. Ce comportement linéaire est expliqué par le fait que le coefficient de capture initial  $\gamma_0$  est comparable à  $\gamma_{ss}$  et comme nous l'avons dit précédemment,  $\gamma(t)$  est presque constant en accord avec les données de la Table 4.4. Nous remarquons également que les pentes des droites des Figure 4.10b et 4.11b sont identiques. Ce qui suggère qu'aucun Cl<sub>2</sub> supplémentaire n'est généré par le HOCl provenant du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O, comparé à la capture de Cl<sub>2</sub>O pur sur des solutions congelées de KCl à 200 K pour [HOCl] < 10<sup>11</sup> molécule cm<sup>-3</sup>. Malheureusement, il est impossible d'établir une conclusion solide sur une seule observation. Nous pouvons dire qu'il semble que la formation additionnelle de Cl<sub>2</sub> causée par la capture de HOCl augmente avec sa concentration. Des expériences semblables de capture du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O et de Cl<sub>2</sub>O pur ont été effectuées sur des solutions congelées de NSS. Ces expériences suggèrent que le HOCl ne contribue pas de façon significative à la formation de Cl<sub>2</sub> à basse pression comparé à des pressions plus importantes,

c'est-à-dire en utilisant un orifice de 14 au lieu de 4 mm pour les concentrations calculées dans la Table 4.1.

Afin d'avoir une base de comparaison pour des expériences intégrées par rapport au temps, telles que les Figures 4.10a et 4.11b, nous avons adopté le même formalisme à titre d'exemple pour des concentrations de HOCl et Cl<sub>2</sub>O pure supérieures à 10<sup>11</sup> molécule cm<sup>-3</sup> à 200 K sur des solutions congelées de KCl pour les Figures 4.3I et 4.3III.

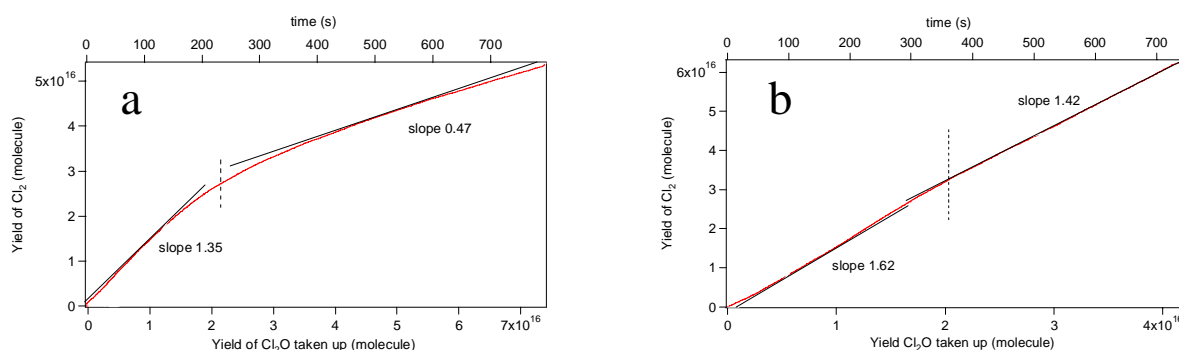


Figure 4.12: Rendement de Cl<sub>2</sub> formé en fonction de nombre de Cl<sub>2</sub>O capturé et du temps de réaction sur des solutions congelées de KCl à 200K pour [HOCl] = 4.5 x 10<sup>11</sup> molécule cm<sup>-3</sup> (orifice de fuite de 4 mm de diamètre). (a) capture de Cl<sub>2</sub>O pur selon les données de la Figure 4.3I, (b) capture du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O selon les données de la Figure 4.3III.

On remarque que pour  $t > 200$  s, la pente de la droite pour la Figure 4.12a est 0.47 comparé à celle trouvé sur la Figure 4.4 de 0.40 pour la capture de Cl<sub>2</sub>O pur sur des solutions congelées de KCl. De la même manière pour des expériences de capture du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O, à  $t > 200$  s sur la Figure 4.12b, la pente de la droite est de 1.42 comparé à celle trouvé de 1.53 sur la Figure 4.7. Les valeurs trouvées par ces deux méthodes conduisent à des résultats similaires mais non strictement identiques en raison de l'incertitude expérimentale. Ceci montre que la façon de déterminer le rendement de Cl<sub>2</sub> selon la technique utilisée sur les Figures 4.10b et 4.11b est suffisante pour nous donner un aperçu des résultats. Encore une fois, cette technique se base sur une seule expérience et d'autres expériences seraient nécessaires afin de conclure sur la conversion de HOCl en Cl<sub>2</sub> pour [HOCl] < 10<sup>11</sup> molécule cm<sup>-3</sup> à 200 K.

Nous avons aussi fait varier la température des substrats des solutions congelées de KCl et NSS à 215 K pour  $[\text{HOCl}] > 10^{11}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  afin de déterminer si T peut affecter le rendement de  $\text{Cl}_2$  par la capture du mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$  ou pour le  $\text{Cl}_2\text{O}$  pur. Nous présentons, par exemple, sur la Figure 4.13 des expériences de capture du mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$  (b) et pour  $\text{Cl}_2\text{O}$  pur (a) réalisées sur des solutions congelées de KCl à 215 K.

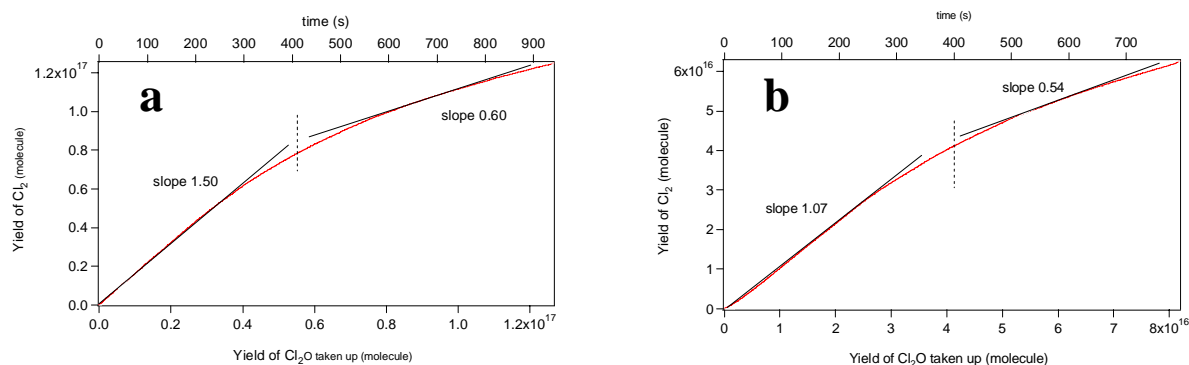


Figure 4.13: Capture de  $\text{Cl}_2\text{O}$  (a) et du mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$  (b) sur une solution congelée de KCl à 215 K pour  $[\text{HOCl}] = 4.5 \times 10^{11}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  (orifice de fuite de 4 mm de diamètre). Le rendement de  $\text{Cl}_2$  est tracé en fonction du temps et du  $\text{Cl}_2\text{O}$  capturé.

De la Figure 4.13, nous notons que le rendement de  $\text{Cl}_2$  est plus grand pour la capture de  $\text{Cl}_2\text{O}$  comparée à la capture du mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$  pour  $t < 400$  s en accord avec les pentes des droites. Cela signifie que moins de  $\text{Cl}_2$  est produit lorsque la solution congelée de KCl est exposée au mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$  comparé au  $\text{Cl}_2\text{O}$  pur. A  $t > 400$  s, le rendement de  $\text{Cl}_2$  pour le mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$  (b) est semblable en comparaison au  $\text{Cl}_2\text{O}$  (a) pur. Il semble que la capture du mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$  conduise à un rendement plus petit comparé à la capture de  $\text{Cl}_2\text{O}$  pur jusqu'à ce qu'il tende vers la même pente pour  $t > 400$  s. De plus, le bilan de masse n'est pas vérifié sur les solutions congelées de KCl et de NSS à 215 K comme illustré dans la Table 4.3 pour  $[\text{HOCl}] > 10^{11}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ . Nous utilisons les équations 4.18 et 4.20 afin d'établir le bilan de masse entre les espèces chlorées capturées et dosées. Le même constat peut être fait pour des expériences de capture du mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$  ou de  $\text{Cl}_2\text{O}$  pur sur des solutions congelées de KCl et de NSS à 200 K pour  $[\text{HOCl}] < 10^{11}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ . Ceci pourrait être expliqué par le fait les espèces halogénées diffuseraient plus rapidement en comparaison avec le taux de réaction de HOCl et de  $\text{Cl}_2\text{O}$  en  $\text{Cl}_2$ .

Table 4.3: Résumé des bilans de masse pour des expériences de capture de HOCl/Cl<sub>2</sub>O et de Cl<sub>2</sub>O pure sur des solutions congelées de KCl et de NSS à différentes températures et concentrations du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O.

Expériences	Orifice de fuite (mm)	Dosage		Formation		Désorption thermique des espèces chlorées		Dosage des espèces chlorées	Espèces chlorées collectées	Cl <sub>2</sub> /Dosage	HOCl désorbé/ HOCl capturé
		(10 <sup>17</sup> Cl <sub>2</sub> O)	(10 <sup>17</sup> HOCl)	(10 <sup>17</sup> Cl <sub>2</sub> )	(10 <sup>17</sup> HOCl)	(10 <sup>17</sup> Cl <sub>2</sub> O)	(10 <sup>17</sup> HOCl)	(10 <sup>17</sup> )	(10 <sup>17</sup> )		
Cl <sub>2</sub> O/KCl (215 K)	4	1.20	0	1.19	0.60	0	0	2.40	1.79	0.50	-
HOCl/KCl (215 K)	4	0.80	1.00	0.62	-	0	0	2.60	0.62	0.24	0
Cl <sub>2</sub> O/NSS (215 K)	4	0.83	0	1.10	0.63	0	0	1.67	1.73	0.66	-
HOCl/NSS (215 K)	4	0.80	0.92	0.82	-	0	0	2.50	0.82	0.33	0
Cl <sub>2</sub> O/KCl (200 K)	14	0.52	0	0.40	0.39	0	0	1.04	0.79	0.37	-
HOCl/KCl (200 K)	14	0.17	0.38	0.18	-	0	0	0.72	0.18	0.25	0
Cl <sub>2</sub> O/SS (200 K)	14	0.61	0	0.79	0.97	0	0	1.22	0.89	0.65	-
HOCl/SS (200 K)	14	0.24	0.45	0.25	-	0	0	0.93	0.25	0.27	0



#### 4.6 Cinétique de capture et coefficient de capture $\gamma$

Pour des solutions congelées de KCl à 200 K, nous notons que  $\gamma_{ss}(\text{HOCl})$  augmente d'un facteur de dix en considérant la Table 4.4 et la Figure 4.12 (barres grises) lorsque [HOCl] passe de quelques fois  $10^{11}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  (4 mm) à un facteur d'environ dix plus petit (14 mm). Les coefficients de capture montrés dans les Tables 4.4 et 4.5 sont obtenus en moyennant  $\gamma$  sur au moins deux expériences. Nous notons que le coefficient de capture pour le  $\text{Cl}_2\text{O}$  (barres hachées) provenant du mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$  est inférieur à  $10^{-3}$  en utilisant l'orifice de 4 mm et supérieur à 0.1 pour un orifice de 14 mm. En utilisant 14 mm,  $\gamma_{ss}(\text{Cl}_2\text{O})$  est supérieur à 0.05 pour le  $\text{Cl}_2\text{O}$  pur, sur des substrats congelés de KCl préalablement exposés et non-exposés aux gaz étudiés (barres pointillées). Plus précisément, la capture de  $\text{Cl}_2\text{O}$  pur sur des solutions congelées de KCl pour [HOCl] compris entre  $10^{10}$  et quelques fois  $10^{11}$ , résulte en un  $\gamma_{ss}$  qui diminue d'un facteur deux lors de la deuxième exposition. Sur des solutions congelées de NSS,  $\gamma_{ss}$  pour le  $\text{Cl}_2\text{O}$  pur augmente au contraire par un facteur deux en utilisant un orifice de 4 mm lors de la deuxième exposition. Aucun changement significatif de  $\gamma_{ss}(\text{HOCl}/\text{Cl}_2\text{O})$  sur les solutions congelées de NSS n'est observé entre l'utilisation de l'orifice de 4 ou 14 mm pour des substrats non contaminés en considérant l'incertitude expérimentale des Tables 4.4, 4.5 et 4.6.

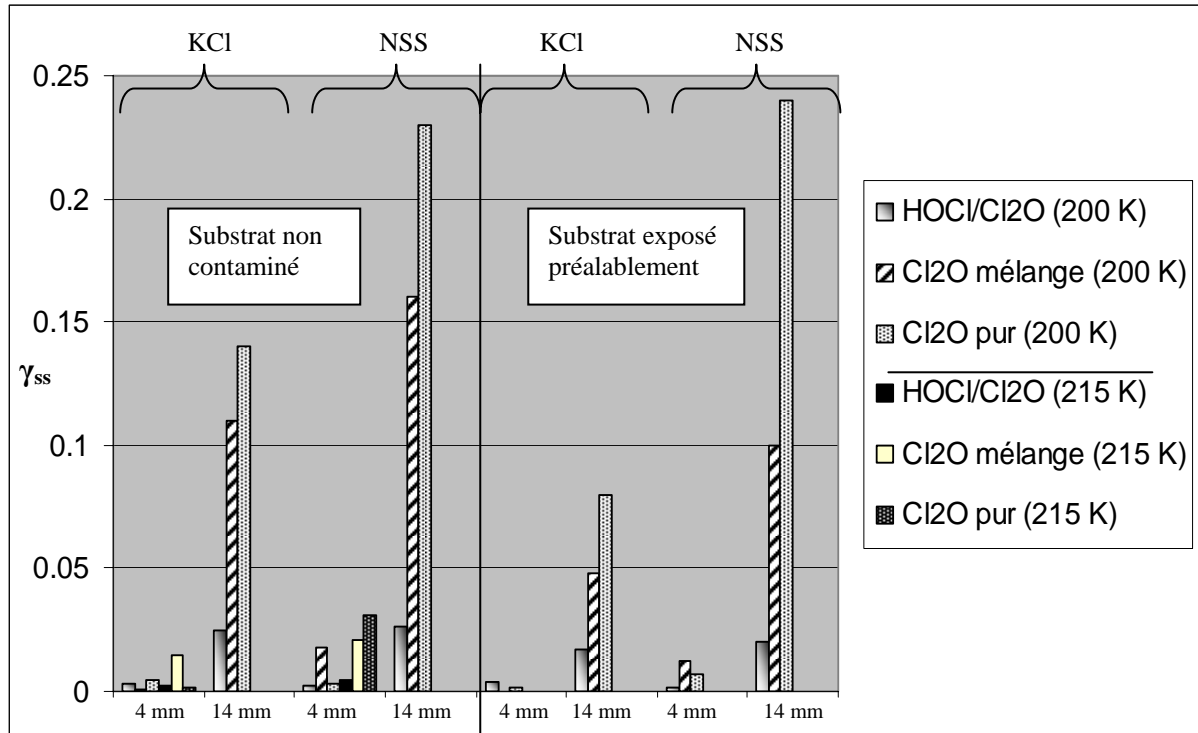


Figure 4.14: Coefficient de capture  $\gamma_{ss}$  pour HOCl et Cl<sub>2</sub>O sur des solutions congelées de KCl et de NSS sous diverses conditions expérimentales.

Nous avons trouvé sur la Figure 4.14 que  $\gamma_{ss}(\text{Cl}_2\text{O})$  provenant du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O sur des solutions congelées de NSS pour  $[\text{HOCl}] > 10^{11}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  est d'un facteur dix plus grand comparativement à  $\gamma_{ss}(\text{Cl}_2\text{O})$  pour la capture de Cl<sub>2</sub>O pur. Ce qui peut être causé par la réaction inverse 4.13 qui survient lorsque HOCl est admis dans le réacteur et consiste en une source complémentaire de HOCl par rapport à l'hydrolyse de Cl<sub>2</sub>O. Finalement, nous avons mesuré que  $\gamma_{ss}(\text{Cl}_2\text{O})$  est supérieur pour le Cl<sub>2</sub>O pur comparé au Cl<sub>2</sub>O provenant du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O en utilisant un orifice de 14 mm. Au contraire, la tendance inverse est observée sur des solutions congelées de NSS pour un orifice de 4 mm selon la Figure 4.14.

En résumé, l'exposition préalable d'un substrat de KCl ou de NSS au mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O entraîne une diminution de  $\gamma_{ss}$ . Au contraire,  $\gamma_{ss}$  augmente lorsqu'on utilise l'orifice de 14 mm comparé à celui de 4 mm à l'exception de la capture de HOCl pour lequel  $\gamma_{ss}$  est indépendant des concentrations de HOCl utilisées. De plus,  $\gamma_{ss}$  est généralement plus élevé sur des solutions congelées de NSS par rapport à celles de KCl pour un même orifice à 200 et 215 K. Aucun autre travail à notre connaissance n'a effectué d'expériences de capture de HOCl sur des solutions congelées de sel marin à 200 K. Pour ces raisons, une comparaison directe des

coefficients de capture  $\gamma_{ss}$  n'est pas possible. Malgré cela, des expériences précédentes<sup>25</sup> de capture de HOCl sur des films de glace congelée de KCl (0.1% en poids) à 233 K ont résulté en  $\gamma_{ss}(\text{HOCl}) < 4.7 \times 10^{-2}$ . Dans nos expériences, nous utilisons  $35\text{g L}^{-1}$  de KCl, ce qui correspond approximativement à 0.2% en poids de Cl<sup>-</sup>. Pour une solution congelée de KCl et de NSS à 215 K, nous obtenons respectivement  $\gamma_{ss}(\text{HOCl}) = (2.1 \pm 0.6) \times 10^{-3}$  et  $(4.6 \pm 1.4) \times 10^{-3}$ . Ces valeurs sont semblables au résultat trouvé par Huff et Abbatt<sup>25</sup> en considérant l'incertitude expérimentale et pour des substrats à des températures différentes, même si l'on s'attendait à des  $\gamma_{ss}$  plus grands à plus basse température.

Table 4.4: Résumé des valeurs de  $\gamma$  pour des solutions congelées (fraîches) de sel à 200 K. Le Cl<sub>2</sub>O entre parenthèse signifie qu'il provient du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O.

		KCl		NSS	
Produits formés	HOCl	Soutenue par la capture de Cl <sub>2</sub> O pure		Lent par la capture de Cl <sub>2</sub> O pure	
	Cl <sub>2</sub>	Transitoire pour la capture de HOCl et Cl <sub>2</sub> O		Rapide pour la capture de HOCl et Cl <sub>2</sub> O pure	
Orifice de fuite	$\varphi(\text{mm})$	4	14	4	14
Cinétique de capture ( $\gamma$ )	HOCl (Cl <sub>2</sub> O) <sub>0</sub>	$(1.2 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$(8.3 \pm 2.5) \times 10^{-2}$	$(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$(5.4 \pm 1.6) \times 10^{-2}$
	HOCl (Cl <sub>2</sub> O) <sub>ss</sub>	$(2.8 \pm 1.3) \times 10^{-3}$	$(2.5 \pm 0.7) \times 10^{-2}$	$(2.5 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	$(2.6 \pm 0.8) \times 10^{-2}$
	(Cl <sub>2</sub> O) <sub>0</sub>	$(3.0 \pm 1.1) \times 10^{-2}$	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-1}$	$(1.6 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	$(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-1}$
	(Cl <sub>2</sub> O) <sub>ss</sub>	$(4.6 \pm 0.8) \times 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-1}$	$(1.8 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	$(1.6 \pm 0.6) \times 10^{-1}$
	Cl <sub>2</sub> O <sub>0</sub>	$(4.5 \pm 1.4) \times 10^{-2}$	$(2.8 \pm 1.1) \times 10^{-1}$	$(3.3 \pm 1.4) \times 10^{-2}$	$(2.5 \pm 0.7) \times 10^{-1}$
	Cl <sub>2</sub> O <sub>ss</sub>	$(4.7 \pm 1.2) \times 10^{-3}$	$(1.4 \pm 0.5) \times 10^{-1}$	$(2.8 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	$(2.3 \pm 0.6) \times 10^{-1}$

Table 4.5: Résumé des valeurs de  $\gamma$  pour des solutions congelées de sel à 200 K (préalablement exposées au mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O ou au Cl<sub>2</sub>O pur). Le Cl<sub>2</sub>O entre parenthèse signifie qu'il provient du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O.

		KCl		NSS	
Produits formés	HOCl	Soutenue par la capture de Cl <sub>2</sub> O pure		Lent par la capture de Cl <sub>2</sub> O pure	
	Cl <sub>2</sub>	Transitoire pour la capture de HOCl et Cl <sub>2</sub> O		Rapide pour la capture de HOCl et le Cl <sub>2</sub> O pure	
Orifice de fuite	$\varphi$ (mm)	4	14	4	14
Cinétique de capture ( $\gamma$ )	HOCl (Cl <sub>2</sub> O) <sub>0</sub>	$(5.2 \pm 2.3) \times 10^{-2}$	$(3.6 \pm 0.5) \times 10^{-1}$	$(8.2 \pm 2.2) \times 10^{-3}$	$(1.1 \pm 0.6) \times 10^{-1}$
	HOCl (Cl <sub>2</sub> O) <sub>SS</sub>	$(3.7 \pm 1.3) \times 10^{-3}$	$(1.7 \pm 0.7) \times 10^{-2}$	$(1.3 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	$(2.0 \pm 0.8) \times 10^{-2}$
	(Cl <sub>2</sub> O) <sub>0</sub>	$(2.1 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	$(2.7 \pm 1.6) \times 10^{-1}$	$(2.8 \pm 1.0) \times 10^{-2}$	$(2.3 \pm 0.4) \times 10^{-1}$
	(Cl <sub>2</sub> O) <sub>SS</sub>	0	$(4.8 \pm 1.9) \times 10^{-2}$	$(1.2 \pm 1.2) \times 10^{-2}$	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-1}$
	Cl <sub>2</sub> O <sub>0</sub>	$(5.1 \pm 1.4) \times 10^{-2}$	$(2.8 \pm 0.9) \times 10^{-1}$	$(3.4 \pm 1.4) \times 10^{-2}$	$(2.4 \pm 0.9) \times 10^{-1}$
	Cl <sub>2</sub> O <sub>SS</sub>	$(1.9 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	$(8.0 \pm 2.1) \times 10^{-2}$	$(6.7 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	$(2.4 \pm 1.1) \times 10^{-1}$

Table 4.6: Résumé des valeurs de  $\gamma$  pour des solutions congelées (fraîches) de sel à 215 K, pour un orifice de fuite de 4 mm de diamètre. Le Cl<sub>2</sub>O entre parenthèse signifie qu'il provient du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O.

		KCl		NSS	
Produits formés	HOCl	Soutenue par la capture de Cl <sub>2</sub> O pure		Lent par la capture de Cl <sub>2</sub> O pure	
	Cl <sub>2</sub>	Transitoire pour la capture de HOCl et Cl <sub>2</sub> O		Rapide pour la capture de HOCl et le Cl <sub>2</sub> O pure	
Cinétique de capture ( $\gamma$ )	HOCl (Cl <sub>2</sub> O) <sub>0</sub>	$(3.7 \pm 0.8) \times 10^{-3}$		$(5.2 \pm 1.8) \times 10^{-3}$	
	HOCl (Cl <sub>2</sub> O) <sub>SS</sub>	$(2.1 \pm 0.6) \times 10^{-3}$		$(4.6 \pm 1.4) \times 10^{-3}$	
	(Cl <sub>2</sub> O) <sub>0</sub>	$(3.0 \pm 0.9) \times 10^{-2}$		$(3.0 \pm 1.1) \times 10^{-2}$	
	(Cl <sub>2</sub> O) <sub>SS</sub>	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-2}$		$(2.1 \pm 0.7) \times 10^{-2}$	
	Cl <sub>2</sub> O <sub>0</sub>	$(4.2 \pm 1.1) \times 10^{-2}$		$(4.5 \pm 1.2) \times 10^{-2}$	
	Cl <sub>2</sub> O <sub>SS</sub>	$(1.4 \pm 0.4) \times 10^{-3}$		$(3.1 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	

#### 4.7 Implications atmosphériques et conclusions

Le présent chapitre a permis d'étudier l'activation des halogènes par des réactions hétérogènes de HOCl sur des solutions congelées modèles (KCl) et de sel marin naturel (NSS). Nous concluons que d'importantes différences dans le rendement de Cl<sub>2</sub> ont été observées concernant la capture de Cl<sub>2</sub>O pur sur les différentes solutions congelées étudiées. Dans un contexte atmosphérique, il est possible d'estimer le rendement de Cl<sub>2</sub> par la capture de HOCl en utilisant nos résultats expérimentaux. Du travail de Huff et Abbatt<sup>11</sup>, nous estimons le flux de la déposition sèche de HOCl en utilisant l'expression  $F = v C$ , où  $v$  est la vitesse de déposition verticale en  $\text{cm s}^{-1}$  et  $C$  est la concentration atmosphérique de HOCl en molécule  $\text{cm}^{-3}$ . Des résultats provenant de mesures de terrain révèlent des concentrations d'espèces chlorées pouvant être photolysées (HOCl ou Cl<sub>2</sub>) de l'ordre de 10 ppt<sup>26</sup>, correspondant à  $2.95 \times 10^8 \text{ HOCl cm}^{-3}$  au printemps. Le flux vertical de déposition sèche est calculé par  $v = 1/(R_a + R_b + R_c)$ , où  $R_a$  est le transport de HOCl à travers les couches atmosphériques,  $R_b$  est le terme de diffusion moléculaire et  $R_c$  est la contribution de la réaction hétérogène exprimée en  $\text{s cm}^{-1}$ .

De la littérature<sup>27</sup>, nous obtenons que  $R_a = (1/uk^2)(\ln(z/z_0))^2$ , où  $u$  est la vitesse du vent pris à  $1000 \text{ cm s}^{-1}$ ,  $k$  est un facteur de proportionnalité sans dimension égal à 0.4,  $z_0 = 10^{-5} \text{ m}$  est la longueur des rugosités pour la glace et  $z$  est la hauteur d'une couche atmosphérique pris à 100 m. De plus,  $R_b = z_0/D(\text{HOCl})$ , où  $D(\text{HOCl}) = 0.105 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  est le coefficient de diffusion pour le HOCl dans l'air. Finalement,  $R_c = 4/\gamma c$ , où  $c$  est la vitesse moléculaire moyenne de HOCl et  $\gamma_{ss}(\text{HOCl}) \approx 2 \times 10^{-3}$  sur les solutions congelées de KCl et de NSS à 200 K pour  $[\text{HOCl}] > 10^{11} \text{ molécule cm}^{-3}$  en accord avec la Table 4.1. Nous obtenons  $v(\text{HOCl}) = 0.589 \text{ cm s}^{-1}$  ce qui conduit à  $F(\text{HOCl}) = (2.95 \times 10^8 \text{ molécule cm}^{-3}) (0.589 \text{ cm s}^{-1}) = 1.74 \times 10^8 \text{ molécule cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

En accord avec nos résultats expérimentaux, 30% du HOCl capturé sur une solution congelée de NSS conduit à une production de Cl<sub>2</sub> à 200 K. Nous estimons donc que  $F(\text{Cl}_2) = (1.74 \times 10^8 \text{ molécule cm}^{-2} \text{ s}^{-1}) (0.30) = 5.22 \times 10^7 \text{ molécule cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  sont formés. Puisque le HOCl dans l'atmosphère se trouve en faible concentration, cette dernière valeur est une limite supérieure. Effectivement, le HOCl atmosphérique pourrait être converti plus lentement en Cl<sub>2</sub>, comme suggéré dans ce travail, puisque sa concentration est plus basse dans l'atmosphère qu'en laboratoire.

En se basant sur une limite supérieure de formation de  $\text{Cl}_2$ , pour HOCl interagissant pendant une demi-journée avec les glaces marines, le  $\text{Cl}_2$  formé correspondrait à  $(5.22 \times 10^7 \text{ molécule cm}^{-2} \text{ s}^{-1})(43200 \text{ s}) = 2.25 \times 10^{12}$  molécule par  $\text{cm}^2$  de glace marine. Si le  $\text{Cl}_2$  est mélangé de façon homogène dans une couche d'air de 100 m d'épaisseur, la concentration en  $\text{Cl}_2$  serait de  $2.25 \times 10^8$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  ce qui correspond à 9 ppt. Cette concentration, due à la volatilisation des halogènes, pourrait conduire à une importante destruction des hydrocarbures et de l'ozone observé au printemps. Par conséquent, l'interaction de HOCl sur des solutions congelées de NSS ou sur de la glace marine volatilise les halogènes et pourrait expliquer la disparition de l'ozone. En fait, le BrCl formé par la réaction  $\text{HOCl} + \text{Br}^- \rightarrow \text{BrCl} + \text{OH}^-$  réagit avec les  $\text{Cl}^-$  à la surface des glaces marines tandis que  $\text{Br}_2$  est libéré par la réaction  $\text{BrCl} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Cl}^-$ .

La plupart des expériences décrites dans le présent chapitre étaient sur des solutions congelées de sel neutre. Nous avons remarqué également que l'ajout d'acidité augmente la vitesse de réaction de HOCl et de  $\text{Cl}_2\text{O}$  sur une solution congelée de KCl. D'ailleurs, dans la troposphère, les glaces marines peuvent être acidifiées par des brouillards polaires contenant des sulfates et de l'acide sulfurique. Effectivement, des concentrations élevées en sulfate ont été mesurées dans la troposphère pendant les périodes où l'ozone troposphérique est détruit de façon importante.<sup>28</sup>

Les principales conclusions de ce chapitre sont:

- Formation transitoire de  $\text{Cl}_2$  et formation rapide de HOCl pour une capture de  $\text{Cl}_2\text{O}$  pur sur des solutions congelées de KCl.
- La capture de HOCl sur des solutions congelées de KCl (NaCl or RSS) et de NSS conduit à la formation de  $\text{Cl}_2$  (environ 30% du HOCl capturé) pour  $[\text{HOCl}] > 10^{11}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  à 200 K. Le bilan de masse est également satisfait pour les espèces chlorées capturées et collectées.
- La capture de  $\text{Cl}_2\text{O}$  (HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$ ) sature sur une échelle de temps inférieure à 10 minutes et libère du  $\text{Cl}_2$  par la capture de HOCl sur des solutions congelées de KCl à 200 K pour  $[\text{HOCl}] > 10^{11}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ .

- En augmentant la température du substrat à 215 K où en diminuant la concentration de HOCl d'un facteur dix, le bilan de masse n'est pas satisfait en raison de la diffusion de HOCl et de Cl<sub>2</sub>O, sensiblement plus rapide comparativement à la formation de Cl<sub>2</sub>.
- Seulement 0.08% du contenu en brome dans les solutions congelées de NSS est libéré en phase gazeuse, mais est important en ce qui concerne la destruction de l'ozone troposphérique.
- L'acidité est un facteur important qui augmente le taux de conversion du HOCl et du Cl<sub>2</sub>O en Cl<sub>2</sub>.
- Selon nos résultats, lorsque la concentration du mélange HOCl/Cl<sub>2</sub>O est basse ou que T du substrat est élevé (à 215 K), le taux de formation de Cl<sub>2</sub> semble moins important.
- Du point de vue de la cinétique,  $\gamma_{ss}$  pour HOCl et Cl<sub>2</sub>O sera plus grand pour une concentration basse de HOCl (14 mm).

## 4.8 Références

- (1) Barrie, L. A.; Bottenheim, J. W.; Schnell, R. C.; Crutzen, P. J.; Rasmussen, R. A.: Ozone destruction and photochemical-reactions at polar sunrise in the lower arctic atmosphere., *Nature*, 334, 138-141 (1988).
- (2) Barrie, L.; Platt, U.: Arctic tropospheric chemistry: an overview., *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology.*, 49, 450-454, (1997).
- (3) Richter, A.; Wittrock, F.; Eisinger, M.; Burrows, J. P.: GOME observations of tropospheric BrO in northern hemispheric spring and summer 1997, *Geophysical Research Letters*, 25, 2683-2686, (1998).
- (4) Wagner, T.; Platt, U.: Satellite mapping of enhanced BrO concentrations in the troposphere, *Nature*, 395, 486-490, (1998).
- (5) Jobson, B. T.; Niki, H.; Yokouchi, Y.; Bottenheim, J.; Hopper, F.; Leitch, R.: Measurements of C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> hydrocarbons during the polar sunrise 1992 experiment - evidence for Cl atom and Br atom chemistry *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, 99, 25355-25368, (1992).
- (6) Abbatt, J. P. D.; Waschewsky, G. C. G.: Heterogeneous interaction of HOBr, HNO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> with deliquescent NaCl aerosols at room temperature, *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 3719-3725, (1998).
- (7) Adams, J. W.; Holmes, N. S.; Crowley, J. N.: Uptake and reaction of HOBr on frozen and dry NaCl/NaBr surfaces between 253 and 233 K, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2, 79-91, (2002).
- (8) Vogt, R.; Crutzen, P. J.; Sander, R.: A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer, *Nature*, 383, 327-330, (1996).
- (9) Fichert, S.; Adams, J. W.; Crowley, J. N.: Activation of Br<sub>2</sub> and BrCl via uptake of HOBr onto aqueous salt solutions, *Journal of Geophysical Research*, 104, 719-727, (1999).
- (10) McConnell, J. C.; Henderson, G. S.; Barrie, L.; Bottenheim, J.; Niki, H.; Langford, C. H.; Templeton, E. M. J.: Photochemical bromine production implicated in Arctic boundary-layer ozone depletion, *Nature*, 355, 150-152, (1992).
- (11) Huff, A. K.; Abbatt, J. P. D.: Gas-phase Br<sub>2</sub> production in heterogeneous reactions of Cl<sub>2</sub>, HOCl, and BrCl with halide-ice surfaces, *Journal of Physical Chemistry*, 104, 7284-7293, (2000).
- (12) Tang, T.; McConnell, J. C.: Autocatalytic release of bromine from Arctic snow pack during polar sunrise, *Geophysical Research Letters*, 23, 2633-2636, (1996).



- (13) Michalowski, B. A.; Francisco, J. S.; Li, S. M.; Barrie, L. A.; Bottenheim, J. W.; Shepson, P. B.: A computer model study of multiphase chemistry in the Arctic boundary layer during polar sunrise, *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, 105, 15131-15145, (2000).
- (14) Aguzzi, A.; Rossi, M. J.: The kinetics of the heterogeneous reaction of BrONO<sub>2</sub> with solid alkali halides at ambient temperature. A comparison with the interaction of ClONO<sub>2</sub> on NaCl and KBr., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 4337-4346, (1999).
- (15) Santschi, C.; Rossi, M. J.: Heterogeneous interaction of Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub>O with solid KBr and NaCl substrates: The role of adsorbed H<sub>2</sub>O and halogens, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 3447-3460, (2004).
- (16) Santschi, C.: Heterogeneous reactions of tropospheric trace-gases on solid model aerosol surface: a laboratory study, Thèse 2746, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- (17) Spicer, C. W.; Chapman, E. G.; Finlayson-Pitts, B. J.; Plastridge, R. A.; Hubble, J. M.; Fast, J. D.; Berkowitz, C. M.: Unexpectedly high concentration of molecular chlorine in coastal air, *Nature*, 394, 353-356, (1998).
- (18) Cook, J.-E. L.; Ennis, C. A.; Leck, T. J.; Birks, J. W.: Studies of reactions of importance in the stratosphere. IV. Rate constant for the reaction Cl + HOCl → HCl + ClO over the temperature range 243-365 K, *Journal of Chemical Physics*, 74, 545-549, (1981).
- (19) Ennis, C. A.; Birks, J. W.: Applications of new laboratory source of gaseous HOCl: product distribution in the Cl + HOCl reactions and equilibrium constant for the reaction Cl<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O = 2HOCl, *Journal of Physical Chemistry*, 89, 186-191, (1985).
- (20) Knauth, H. D.; Alberti, H.; Clausen, H.: Equilibrium-constant of the gas reaction Cl<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O = 2HOCl and the ultraviolet-spectrum of HOCl, *Journal of Physical Chemistry*, 83, 1604-1612, (1979).
- (21) Molina, L. T.; Molina, M. J.: Ultraviolet spectrum of HOCl, *Journal of Physical Chemistry*, 82, 2410-2414, (1978).
- (22) Pounder, E. R.: *The Physics of Ice*, Pergamon Press, Oxford, (1965).
- (23) *Handbook of chemistry and physics: CRC Press, Boca Raton, 67<sup>th</sup> edition, Florida, (1986-1987).*
- (24) Vaida, V.; Tuck, A. F.; Ellison, G. B.: Optical and chemical properties of atmospheric organic aerosols *Phys. Chem. Earth C*, 25, 195-198, (2000).
- (25) Huff, A. K.; Abbatt, J. P. D.: Kinetics and product yields in the heterogeneous reactions of HOBr with ice surfaces containing NaBr and NaCl., *Journal of Physical Chemistry*, 106, 5279-5287, (2002).

- (26) Impey, G. A.; Shepson, P. B.; Hastie, D. R.; Barrie, L. A.; Anlauf, K. G.: Measurements of photolyzable chlorine and bromine during the Polar sunrise experiment 1995 *Journal of Geophysical Research*, 102, 16005-16010, (1997).
- (27) Seinfeld, J. H.; Pandis, S. P.: *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, Inc, pp. 6-8, (1998).
- (28) Barrie, L. A.; Denhartog, G.; Bottenheim, J. W.; Landsberger, S.: Anthropogenic aerosols and gases in the lower troposphere at alert Canada in April 1986 *Journal of Atmospheric Chemistry*, 9, 101-127, (1989).

## Chapitre 5

### 5. Chimie hétérogène de HOCl et de HOBr sur des aérosols acidifiés de sel marin pour une humidité relative entre 40 et 90% à température ambiante

#### 5.1 Introduction

Les vagues qui se brisent les unes contre les autres sur la mer produisent des bulles qui éclatent<sup>1</sup> et qui libèrent des aérosols marins avec des quantités en sel pouvant atteindre globalement  $10^4$  tonnes par année.<sup>2</sup> La source d'halogènes contenus dans la mer et les océans constitue un réservoir presque inépuisable mais demeure non réactif du point de vue chimique. Cependant, l'existence de gaz en faibles concentrations sous la couche limite marine de type HOX (X = Cl, Br) peut enclencher des réactions hétérogènes pouvant volatiliser le chlore et le brome contenus dans les aérosols de sel marin, conduisant à la formation d'halogènes chimiquement actifs comme Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, BrCl, illustré dans la réaction 5.1.



La réaction 5.1, qui montre l'interaction d'espèces gazeuses HOX avec des ions de chlore contenus dans les aérosols marins, conduit à l'accumulation d'ions d'hydroxyles qui diminuent le taux de réaction par la titration des HOX. Effectivement, il a été observé<sup>3</sup> que la réaction des HOX avec des aérosols neutres de NaCl est lente, avec un coefficient de capture inférieur à  $1 \times 10^{-3}$ . Dans la couche limite marine, les aérosols provenant de la mer ont un pH compris entre 8 et 9.<sup>4</sup> Les aérosols marins, dans les zones polluées (SO<sub>2</sub>), sont acidifiés en présence de O<sub>3</sub> et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec un pH inférieur à 2.<sup>5</sup> Dans la plupart des cas, cette acidification n'est pas suffisante pour titrer les ions hydroxyles formés selon la réaction 5.1,

afin de transformer efficacement le sel contenu dans les aérosols marins en espèces halogénées volatiles. D'autres facteurs tels que les pluies acides, la rosée ou le brouillard arctique peuvent diminuer le pH des aérosols marins à des valeurs négatives.

Les pluies acides sont formées par l'interaction des nuages avec  $\text{SO}_2(\text{g})$  pour des concentrations de 100 ppt dans la troposphère moyenne provenant de la stratosphère.<sup>6</sup> De la même manière, la rosée qui se forme sur les plantes avant le lever du soleil concentre le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et le  $\text{HNO}_3$  qui participent à l'acidification des aérosols par l'évaporation de la rosée.<sup>7,8</sup> En dernier lieu, les brouillards en provenance des zones polaires sont caractérisés par des concentrations en  $\text{HNO}_3(\text{g})$  qui dépassent souvent 100 ppt et contribue également à l'acidification des aérosols.<sup>6</sup> Cette acidification conduit à une importante augmentation du coefficient de capture  $\gamma$  sur les aérosols marins selon la réaction 5.2.



Plusieurs travaux ont démontré l'importance des aérosols de sel marin dans le processus de volatilisation des halogènes impliquant des réactions hétérogènes. En particulier, Fickert et al.<sup>4</sup> ont étudié l'interaction de HOBr avec des solutions de sel et ont obtenu un coefficient d'accommodation de masse  $\alpha$  supérieur à  $10^{-2}$ . Abbatt<sup>9</sup> et Hanson<sup>10</sup> ont mesuré de leurs côtés  $\gamma(\text{HOBr})$  sur des solutions de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à basses températures pour obtenir sa solubilité et afin de déterminer la constante de Henry en fonction de la température. Plus récemment, Iraci et al ont mesuré la constante de Henry de HOBr à basse température et ont interpolé H à température ambiante.<sup>11</sup> De plus, Abbatt et Waschewsky<sup>3</sup> ont aussi effectué des expériences de capture de HOBr sur des aérosols neutres et tamponnés, et ont trouvé respectivement  $\gamma < 1.5 \times 10^{-3}$  et  $\gamma > 0.2$  à  $T = 300 \text{ K}$ . Des expériences de capture de HOBr effectuées sur des poudres de NaCl ont aussi été effectuées par Mochida et al.<sup>12</sup> et conduisent à  $\gamma = 1 \times 10^{-3}$ . Malheureusement, aucun travail porté à notre connaissance n'a pu rapporter des mesures de  $\gamma(\text{HOCl})$  sur des aérosols de NaCl à température ambiante. Seul Huff et Abbatt<sup>13</sup> ont réalisé des expériences de capture de HOCl sur des solutions de NaCl/NaBr à 248 et 233 K.

Dans l'atmosphère, des mesures de terrain ont aussi révélé l'existence de composés organiques contenus dans les aérosols de sel marin en fonction du lieu géographique.<sup>14-16</sup> D'autres expériences ont montré que la fraction organique peut conduire à la formation d'un film organique qui implique une réduction de la condensation et de l'évaporation de H<sub>2</sub>O.<sup>17,18</sup> En outre, la connaissance de  $\gamma$  pour HOBr et HOCl sur des aérosols de sel marin (contenant de la matière organique) à différentes humidités relatives est manquante. Du fait des changements fréquents de la concentration en H<sub>2</sub>O dans la troposphère, l'humidité relative est ici un paramètre des plus importants. Motivé par l'importance des réactions hétérogènes sur des aérosols de sel marin (contenant du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), le présent chapitre traite des expériences de cinétique de capture de HOBr et HOCl sur des aérosols acidifiés dans un réacteur à écoulement laminaire. Le but de cette étude est de déterminer le coefficient de capture  $\gamma$  pour HOBr et HOCl sur des aérosols sub-microniques acidifiés de NaCl, de sel marin recristallisé (RSS) et de sel naturel marin (NSS) pour un taux d'humidité variant entre 40 et 90%. L'avantage de cette technique par rapport aux expériences effectuées dans un réacteur à basse pression, est la possibilité de faire varier l'humidité relative. De plus, les aérosols générés en laboratoire se rapprochent davantage des conditions de pression de la couche limite marine ainsi que de l'état de surface du substrat, contrairement aux expériences menées à basse pression sur des sels solides.<sup>19-21</sup> A notre connaissance, nous sommes les premiers à étudier de façon systématique l'interaction de HOCl(g) et HOBr(g) avec des aérosols acidifiés (avec de l'acide sulfurique) de NaCl, RSS et NSS en fonction de l'humidité relative (hr).

## 5.2. Résultats et discussions

### 5.2.1 Caractérisation de la concentration de volume $V_c$ pour les aérosols acidifiés étudiés ( $H_2SO_4$ , NaCl, RSS, NSS)

Dans le présent chapitre, des expériences de capture ont été réalisées dans un intervalle d'humidité relative compris entre 40 et 90% pour lequel la distribution en taille (PSD) des aérosols est caractérisée. La Table 5.1 résume les valeurs mesurées de la concentration de surface  $S_c$  et de volume  $V_c$  exprimés respectivement en  $cm^2 cm^{-3}$  et  $cm^3 cm^{-3}$ , avec la valeur calculée du rayon effectif  $r_s$ .

Table 5.1: Rayon effectif calculé  $r_s$ , concentration de surface  $S_c$  et de volume  $V_c$  pour différents aérosols acidifiés en fonction de l'humidité relative.

rh (± 0.5%)	$H_2SO_4$			NaCl			RSS			NSS		
	$S_c(10^{-4})$	$V_c(10^{-9})$	$r_s$ (nm)	$S_c(10^{-4})$	$V_c(10^{-9})$	$r_s$ (nm)	$S_c(10^{-4})$	$V_c(10^{-9})$	$r_s$ (nm)	$S_c(10^{-4})$	$V_c(10^{-9})$	$r_s$ (nm)
40	2.9	1.15	118	1.79	1.01	168	1.76	0.97	165	1.75	0.97	166
60	-	-	-	2.00	1.18	176	2.07	1.23	177	2.02	1.20	177
70	-	-	-	4.73	2.70	171	4.65	2.62	169	5.14	2.96	173
75	-	-	-	6.01	3.30	165	6.46	3.53	164	6.09	3.39	167
77	8.45	4.89	148	7.73	4.45	173	7.76	4.45	172	7.89	4.45	169
79	-	-	-	7.99	4.60	173	8.02	4.58	171	8.39	4.78	171
80	9.8	5.84	178	7.95	4.57	172	8.66	4.86	168	8.29	4.72	171
85	-	-	-	9.22	5.56	181	10.1	6.22	183	9.27	5.57	180
90	11	7.09	193	9.33	5.66	182	9.20	5.44	178	9.97	6.11	184

- non mesuré

Les paramètres  $S_c$  et  $V_c$  sont représentatifs d'une particule sphérique de rayon  $r_s$  pour une distribution en taille (PSD) hypothétique et monodispersée ayant une masse  $M$  identique à celle d'une distribution polydispersée:

$$V_c = \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N r_s^3 \quad (5.3)$$

où  $N$  est le nombre de particules par  $cm^3$  et  $\rho$  est la densité massique d'un aérosol en  $g cm^{-3}$ .

Le PSD a été mesuré en fonction de l'humidité relative jusqu'à 90%. Les aérosols ayant passé au travers d'un sécheur (qui abaisse l'humidité relative entre 30 et 35%) sont ensuite humidifiés avec de l'air humide ( $hr = 99\%$ ). Aussi, la séquence inverse a été réalisée en séchant les aérosols humides ( $hr = 99\%$ ) avec de l'air sec pour atteindre une valeur minimum

de  $hr = 40\%$ . Des aérosols acidifiés de NaCl, de sel marin recristallisé (RSS) et de sel marin naturel (NSS) ont été générés de cette manière. Nous avons remarqué que l'augmentation de l'humidité relative mène à une augmentation de  $V_c$  comme illustré sur les Figures 5.1 et 5.2 pour des aérosols acidifiés de NaCl et de NSS.

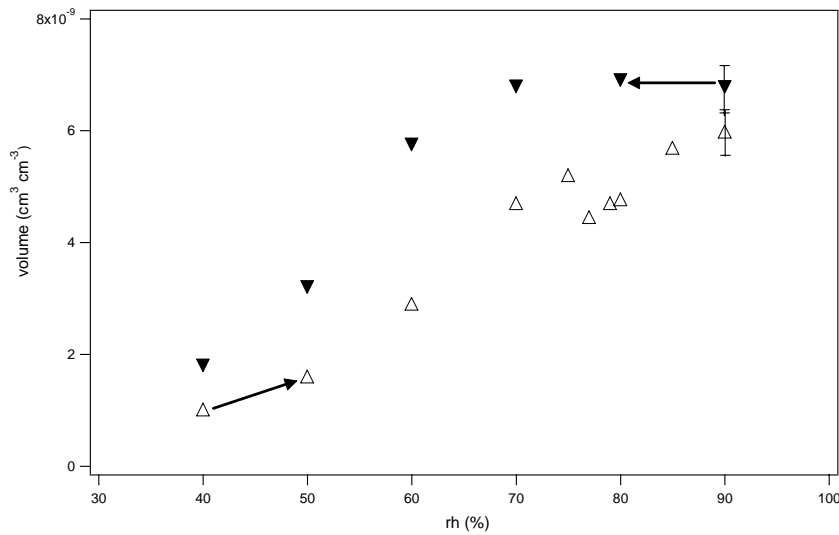


Figure 5.1: Concentration de volume  $V_c$  en  $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$  en fonction de l'humidité relative pour des aérosols de NaCl acidifiés. Les symboles ( $\Delta$ ) et ( $\blacktriangledown$ ) sont les valeurs de  $V_c$  respectivement pour un aérosol initialement séché par un sécheur ( $hr = 30\%$ ) et humide ( $hr = 99\%$ ).

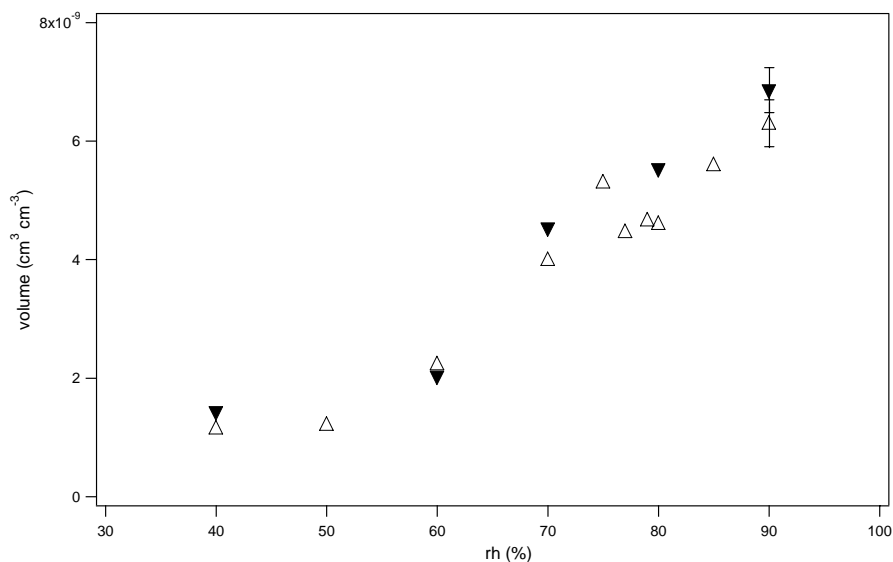


Figure 5.2: Concentration de volume  $V_c$  en  $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$  en fonction de l'humidité relative pour des aérosols de NSS acidifiés. Les symboles ( $\Delta$ ) et ( $\blacktriangledown$ ) sont les valeurs de  $V_c$  respectivement pour un aérosol initialement séché par un sécheur ( $hr = 30\%$ ) et humide ( $hr = 99\%$ ).

Une différence pour les valeurs de  $V_c$  est observée sur la Figure 5.1 lorsque un aérosol acidifié de NaCl sec (30-35% hr) est ensuite humidifié ( $\Delta$ ) dans le sens de la flèche comparé à la situation inverse ( $\blacktriangledown$ ). Cette hystérèse rappelle un effet de déliquescence et peut être attribuée au temps de relaxation de l'aérosol acidifié pour des valeurs plus basses de l'humidité relative. Ce temps peut excéder 30 s, ce qui correspond au temps de conditionnement standard utilisé. En effet, une soudaine diminution de l'humidité relative pourrait conduire à un excès instantané de  $H_2O(l)$  dans la particule. L'évaporation de  $H_2O(l)$  tendra à rétablir l'équilibre donné par la nouvelle humidité relative plus basse. Comme montré sur la Figure 5.2, cet effet d'hystérèse n'a pas été observé sur les aérosols acidifiés de NSS pour les mêmes conditions de génération des aérosols.

Dans ce travail, la cinétique de capture à été étudiée en fonction de l'humidité relative sur des aérosols préalablement séchés entre 30 et 35% hr en passant au travers d'un sécheur et sont humidifiés ensuite entre hr = 40 et 74% ( $\Delta$ ) en ajoutant de l'air humide (hr = 99%). Pour une humidité relative supérieure à 74%, les aérosols humidifiés contournent le sécheur et sont mélangés avec de l'air sec filtré (hr = 2.8%) afin d'obtenir des valeurs de  $V_c$  qui suivent ( $\blacktriangledown$ ) sur la Figure 5.1. Comme il sera discuté plus loin, la cinétique de capture est indépendante du fait que les aérosols soient conditionnés selon ( $\Delta$ ) ou ( $\blacktriangledown$ ).

#### Absence de HCl en phase gazeuse dans les aérosols acidifiés de NaCl

Les aérosols acidifiés de NaCl à une humidité relative de 40% sont composés d'une solution aqueuse de NaCl et de  $H_2SO_4$  respectivement à 4.4 et à 6.4 M comme montré dans la Table 2.2 du chapitre 2. Cette importante acidité pourrait conduire à la formation de HCl(g). Cependant, le HCl n'a pas été détecté à m/e 36 pour une humidité relative comprise entre 40 et 93%. Ceci est consistant avec le fait que le  $pK_a$  de HCl soit approximativement de -7 et qu'une petite partie de HCl n'est pas dissociée et se présente sous forme moléculaire :

$$[HCl] = \frac{[4.4][2 \times 6.4]}{1.0 \times 10^7} = 5.6 \times 10^{-6} \text{ M pour un aérosol acidifié de NaCl à hr = 40\% selon la}$$

Table 2.2. En utilisant la constante de Henry de  $20 \text{ M bar}^{-1}$  pour le HCl en solution<sup>22</sup>, on calcule la pression partielle de HCl qui est  $P_{HCl} = [HCl(aq)]/H_{HCl} = 5.6 \times 10^{-6} / 20 \text{ bar}^{-1} = 2.8 \times 10^{-7} \text{ bar}$ . Cette pression correspond à  $7 \times 10^{12} \text{ HCl cm}^{-3}$ . Cette valeur est plus petite comparée à la limite du courant de détection du spectromètre de masse pour HCl à m/e 36 fixée à  $1 \times 10^{13} \text{ molécule cm}^{-3}$ .



### 5.2.2 Coefficient de capture $\gamma$ : (approche simple)

La constante vitesse de pseudo premier ordre  $k^I$  a été mesurée sur différents aérosols de sel acidifiés (NaCl, NSS, RSS) aussi bien que pour des aérosols de  $H_2SO_4$  en mesurant respectivement HOBr et HOCl à m/e 96 et m/e 52. Des expériences systématiques de capture de HOCl et de HOBr ont été effectuées sur des aérosols de sel acidifiés et non acidifiés. Sur des aérosols de sel neutres ou tamponnés (tampon acide citrique commercial : 0.068 M NaOH, 0.056 M acide citrique et 0.044 M de NaCl),  $\gamma(\text{HOBr})$  n'est pas mesurable tandis que Abbatt et Waschewsky<sup>3</sup> ont trouvé une limite supérieure de  $\gamma(\text{HOBr}) < 1.5 \times 10^{-3}$  pour des aérosols neutres de NaCl. Ils sont effectivement plus sensibles à la mesure de  $\gamma$  avec  $S_c < 0.012 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$ , qui est un facteur de dix plus grand comparé au présent travail. Cependant, ces grandes valeurs de  $S_c$  sont compensées dans ce travail par des temps de réaction allant jusqu'à 90 s. Les données cinétiques obtenues par la mesure de la constante pseudo premier ordre sont résumées dans la Table 5.2 pour HOBr(g) et HOCl(g) interagissant avec différents types d'aérosols acidifiés, pour différentes valeurs de l'humidité relative.

Table 5.2: Constante pseudo premier ordre  $k^I$  mesurée pour HOCl(g) et HOBr(g) pour différentes valeurs de l'humidité relative.

hr (%)	HOBr ( $k^I/10^{-2} \text{ s}^{-1}$ )				HOCl ( $k^I/10^{-2} \text{ s}^{-1}$ )
	$H_2SO_4$	NaCl	RSS	NSS	NSS
40	$0.59 \pm 0.09$	-	$0.51 \pm 0.15$	$0.34 \pm 0.24$	-
60	-	-	-	$0.59 \pm 0.16$	-
70	-	$0.42 \pm 0.05$	$1.04 \pm 0.15$	-	*
75	-	$1.51 \pm 0.33$	$1.81 \pm 0.33$	$1.36 \pm 0.60$	$0.69 \pm 0.19$
77	$1.03 \pm 0.41$	$4.70 \pm 1.30$	$2.90 \pm 0.03$	$9.42 \pm 0.59$	-
79	-	$5.67 \pm 1.87$	$3.92 \pm 0.76$	$3.29 \pm 0.64$	$0.59 \pm 0.06$
80	$1.24 \pm 0.17$	$5.96 \pm 1.09$	$6.11 \pm 1.64$	$1.29 \pm 0.13$	$0.41 \pm 0.04$
85	-	$5.17 \pm 1.04$	$5.96 \pm 0.03$	$1.05 \pm 0.44$	$0.23 \pm 0.06$
90	$0.79 \pm 0.03$	$6.49 \pm 0.56$	$4.59 \pm 0.86$	$1.37 \pm 0.10$	-

\*  $\gamma$  non mesurable, - non mesuré

HOCl(g) a une réactivité plus petite comparée à HOBr(g) sur des aérosols de NSS acidifiés tandis qu'il n'est pas réactif sur les autres types d'aérosols entre  $rh = 40$  et  $93\%$ . Dans cette même Table, les valeurs mesurées  $k^I$  pour les expériences de capture de HOCl sur des aérosols acidifiés de NSS sont plus petites par un facteur compris entre deux et cinq comparées aux expériences de capture de HOBr. Afin de calculer le coefficient de capture  $\gamma$ , nous utilisons les valeurs mesurées de  $S_c$  et de  $k^I$  des Tables 5.1 et 5.2 dans l'équation 5.4 :

$$\gamma(r_s) = \frac{k^I}{(\bar{c}/4)(S_c)} \quad (5.4)$$

où  $\bar{c}$  est la vitesse moléculaire et  $r_s = 3 V_a/S_a$  est le rayon effectif d'une distribution monodisperse. Cette distribution monodisperse est l'équivalent de la mesure de la PSD sous contrainte d'une masse identique en accord avec l'équation 5.3. En général, l'équation 5.4 est uniquement valide pour des distributions monodisperses et sous condition que  $\gamma$  ne soit pas contrôlé par la diffusion. Cela signifie que le coefficient de diffusion des gaz vers la surface

des particules, représenté par le terme  $\Gamma_{diff} = \frac{Kn_i(1 + Kn_i)}{0.75 + 0.283Kn_i}$  n'est pas limitant pour toutes

les valeurs de  $r_i$ . Dans cette expression,  $Kn_i = \lambda / r_i = 3D_g / \bar{c} r_i$  est le nombre de Knudsen pour une particule de rayon  $r_i$  et où  $\lambda$  est le libre parcours moyen du gaz trace dans l'air. Les valeurs calculées de  $\gamma(r_s)$  en utilisant l'équation 5.4 sont présentées dans la Table 5.3.

Table 5.3:  $\gamma$  mesuré pour HOCl(g) et HOBr(g) en fonction de l'humidité relative sur différents types d'aérosols.

rh (%)	$\gamma$ (HOBr)				$\gamma$ (HOCl)
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 <sup>-3</sup> )	NaCl (10 <sup>-3</sup> )	RSS (10 <sup>-3</sup> )	NSS (10 <sup>-3</sup> )	NSS (10 <sup>-3</sup> )
40	3.18 ± 0.79	-	4.52 ± 1.78	3.03 ± 2.48	-
60	-	-	-	4.59 ± 1.70	-
70	-	1.38 ± 0.30	3.49 ± 0.84	-	*
75	-	3.95 ± 1.18	4.38 ± 1.23	3.49 ± 1.89	1.79 ± 0.65
77	1.91 ± 0.95	9.52 ± 1.57	5.85 ± 0.64	18.70 ± 3.04	-
79	-	10.91 ± 4.75	7.64 ± 2.24	6.15 ± 1.80	1.11 ± 0.22
80	1.98 ± 0.47	11.73 ± 3.32	11.04 ± 4.06	2.42 ± 0.50	0.78 ± 0.16
85	-	8.77 ± 2.64	9.16 ± 0.96	1.77 ± 0.92	0.39 ± 0.14
90	1.12 ± 0.15	10.9 ± 2.03	7.81 ± 2.25	0.21 ± 0.10	-

$\gamma$  non mesurable, - non mesuré

Par exemple, en prenant une valeur de  $\gamma$  mesuré de la Table 5.3 pour des aérosols acidifiés de NaCl à hr = 80% ( $r_s = 172$  nm,  $\gamma(r_s) = 1.17 \times 10^{-2}$ ), nous obtenons le terme sans dimension  $\Gamma_{diff} = 0.85$  en utilisant  $\lambda = 1.47 \times 10^{-5}$  cm basé sur  $D_g(\text{HOBr}) = 0.125 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .<sup>23</sup> Dans ce cas,  $\Gamma_{diff} \gg \gamma(r_s)$  puisque les particules sont suffisamment petites en comparaison avec le libre parcours moyen  $\lambda$  et le transfert de masse n'est pas limitant.<sup>24</sup> De plus, on remarque que les valeurs de  $\gamma(r_s)$  pour HOBr interagissant avec des aérosols acidifiés de RSS à hr = 77, 79 et 90% sont plus petites de 20 à 50% comparées à celles trouvées sur les aérosols acidifiés de NaCl dans l'intervalle d'humidité relative 70-90%.

### 5.2.3 Coefficient de capture $\gamma(r_i)$ pour HOBr

Pour des aérosols polydispersés générés en laboratoire, le coefficient de capture  $\gamma$  est une valeur moyenne sur la globalité de la distribution en taille ( $N_i \pi r_i^2$ ) et est donné par l'équation 5.5 :

$$k^I = \sum_i \frac{\gamma(r_i) \bar{c} N_i \pi r_i^2}{1 + \gamma(r_i) \left( \frac{0.75 + 0.283 \text{Kn}_i}{\text{Kn}_i (\text{Kn}_i + 1)} \right)} \quad (5.5)$$

avec  $N_i$  particules de rayon  $r_i$ . Afin de vérifier que la diffusion n'est pas limitante pour les présentes distributions en taille,  $\gamma(r_i)$  dans l'équation 5.5 à été remplacé par une unique valeur  $\gamma(r_s)$ . Il en résulte que la valeur calculée de  $k^I$  en utilisant l'équation 5.5 est en accord à 2% près avec celle mesurée montrée dans la Table 5.2. Nous concluons par conséquent que l'expression simplifiée  $\gamma(r_s)$  de l'équation 5.4 représente bien  $\gamma(r_i)$  moyenné sur la distribution en taille. Cependant, ce désaccord aussi petit soit-il sur la valeur de  $k^I$  peut conduire à de petites variations de  $\gamma$  en fonction de  $r_i$  mais confirme également l'absence d'influence de la diffusion sur  $\gamma(r_s)$ .

L'équation 5.5 prend en compte le terme de diffusion donné par le nombre de Knudsen comme discuté précédemment.<sup>25</sup> Afin de déterminer comment  $\gamma(r_i)$  change en fonction de  $r_i$  et dans quelle mesure les valeurs de  $\gamma(r_s)$  (Table 5.3) sont dues à une réaction de surface ou de volume, nous utilisons la forme complète de  $\gamma(r_i)$  afin d'évaluer les différentes grandeurs associées aux différents termes :

$$\frac{1}{\gamma(r_i)} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{\text{diff}}(r_i)} + \frac{1}{\Gamma_{\text{reac}}(r_i)} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{\text{diff}}(r_i)} + \frac{\bar{c}}{4HRT\sqrt{D_1 k_r}} \left( \coth q - \frac{1}{q} \right)^{-1} \quad (5.6)$$

Dans l'équation 5.6,  $\alpha$  est le coefficient d'accommodation de masse qui est la probabilité qu'une molécule de gaz disparaisse vers la phase condensée après collision avec la surface d'une particule.  $\Gamma_{\text{diff}}$  est le terme de diffusion, sans dimension, du gaz vers la particule;  $\Gamma_{\text{reac}}$  est une quantité sans dimension et représente le taux de réaction dans la particule,  $D_1$  est le coefficient de diffusion de HOBr dans le liquide,  $k_r$  est la constante de vitesse pour la réaction 5.2 dans la phase condensée (aérosol).  $H$  est la constante de Henry de HOBr dans une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , extrapolée à 296 K pour des mesures effectuées à basses températures<sup>11</sup> avec  $H = 363 \text{ M atm}^{-1}$ ;  $l = \sqrt{\frac{D_l}{k_r}}$  est la longueur de réacto-diffusion et  $q = \frac{r_i}{l}$  est un paramètre sans dimension.

Afin de décider si le taux de capture de HOBr est contrôlé par une réaction de surface ou de volume, nous calculons la longueur de réacto-diffusion  $l$  qui est fonction de  $k_r$  et de  $D_1$ . Ce dernier paramètre a été estimé à  $D_1 = c T/\eta = 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (300 K) pour des valeurs de  $D_1$  mesurées à basse température ainsi qu'en utilisant la dépendance de la viscosité  $\eta = \eta(1/T, wt)$ <sup>26,27</sup> et où  $c$  est une constante égale à  $7.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ cP s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

En fait,  $k_r$  est une inconnue à déterminer afin de calculer  $l$ . Comme discuté plus haut,  $\Gamma_{\text{diff}}$  n'est pas limitant dans le cas présent et  $1/\Gamma_{\text{diff}}$  est fixé à zéro dans l'équation 5.6. Trois mode de réaction peuvent survenir en fonction de la grandeur relative de  $l$  et de  $r_s$ :  $r_i \ll l$  (réaction de volume),  $r_i \approx l$  (régime de transition),  $r_i \gg l$  (réaction de surface).

Pour  $q \ll 1$  ou  $l \gg r_i$ , la réaction 5.2 peut se produire dans le volume de l'aérosol. Sous ces conditions, une forme simplifiée ou plus complexe qui tient compte de  $\gamma(r_i)$  peut être utilisée pour déterminer  $l$ . La façon la plus simple d'obtenir  $l$  est d'utiliser la distribution en taille caractérisée par  $r_s$  et  $\frac{V_c}{S_c}$  (Table 5.1) et d'évaluer<sup>28</sup>  $k_r$  donné dans l'équation 5.7;  $k_r$  est fonction de  $\gamma(r_s)$ , de  $V_c/S_c$  et de  $H$  ainsi que de la valeur  $\alpha$  estimée sous la contrainte  $\alpha > \gamma(r_s)$ .

$$\frac{1}{\gamma(r_s)} - \frac{1}{\alpha} = \frac{\bar{c}}{4HRT \frac{V_c}{S_c} k_r} \quad (5.7)$$

Par exemple, en prenant les données de la Table 5.1 pour des aérosols acidifiés de NaCl à hr = 80%, c'est-à-dire pour  $V_c/S_c = 4.57 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3} / 7.95 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3} = 5.75 \times 10^{-6} \text{ cm}$ ,  $H_{\text{HOBr}} = 363 \text{ M atm}^{-1}$ ,  $R = 0.082 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  et  $r_s = 172 \text{ nm}$ , il résulte que  $k_r = 1552 \text{ s}^{-1}$  en utilisant l'équation 5.7 pour  $\alpha = 0.2$ , et  $k_r = 3533 \text{ s}^{-1}$  pour  $\alpha = 0.02$ . La valeur de  $k_r$  permet d'évaluer  $l$  en utilisant la constante de diffusion  $D_l(\text{HOBr})$  et mène à  $l = 0.98 \mu\text{m}$  pour  $\alpha = 0.2$  et  $0.65 \mu\text{m}$  pour  $\alpha = 0.02$  comparé à  $r_s = 172 \text{ nm}$ . Ce résultat suggère que la réaction se trouve dans le régime de transition puisque  $l$  est du même ordre que  $r_s$ .

Afin de confirmer cette conclusion, nous avons effectué un calcul raffiné de  $k_r$  en substituant  $r_s$  par  $r_i$  sur toute la distribution en taille et appliqué à l'expression complète de  $\gamma(r_i)$  donné dans l'équation 5.6. En reprenant l'exemple précédent pour des aérosols acidifiés de NaCl à hr = 80%, on pose  $k_r$  comme inconnue dans l'équation 5.6 tandis que  $\gamma(r_i)$  est laissé libre de varier dans l'équation 5.5 sur toute la distribution en taille. On cherche alors une valeur de  $k_r$  qui conduit à une valeur de  $k^l$  identique à celle mesurée de  $0.0596 \pm 0.0109 \text{ s}^{-1}$  extraite de la Table 5.2. Toutes les constantes de vitesse  $k_r$  calculées sont montrées dans les Tables 5.4 et 5.5 pour un aérosol de NaCl acidifié à hr = 80% pour  $\alpha = 0.2$  et  $0.02$ .

Table 5.4: Paramètres calculées  $k_r$  et  $l$  en fonction de l'humidité relative pour différents aérosols acidifiés ( $\alpha = 0.2$ ).

rh(%)	NaCl		NSS		RSS	
	$k_r(\text{s}^{-1})$	$l(\mu\text{m})$	$k_r(\text{s}^{-1})$	$l(\mu\text{m})$	$k_r(\text{s}^{-1})$	$l(\mu\text{m})$
77	922	1.28	1960	0.88	545	1.66
79	1050	1.20			720	1.44
80	1140	1.15			1090	1.17
85	800	1.37			815	1.36
90	995	1.23			710	1.45

Table 5.5: Paramètres calculés  $k_r$  et  $l$  en fonction de l'humidité relative pour différents aérosols acidifiés ( $\alpha = 0.02$ ).

rh(%)	NaCl		NSS		RSS	
	$k_r(s^{-1})$	$l(\mu m)$	$k_r(s^{-1})$	$l(\mu m)$	$k_r(s^{-1})$	$l(\mu m)$
77	1855	0.90	44000	0.19	795	1.37
79	2510	0.77			1225	1.11
80	3010	0.71			2600	0.76
85	1485	1.01			1580	0.97
90	2355	0.80			1210	1.11

De plus, nous obtenons une série de  $\gamma(r_i)$  illustrée sur la Figure 5.3 pour des aérosols acidifiés de NaCl et de NSS respectivement à  $hr = 80$  et  $77\%$  pour  $\alpha = 0.2$  et  $0.02$ .

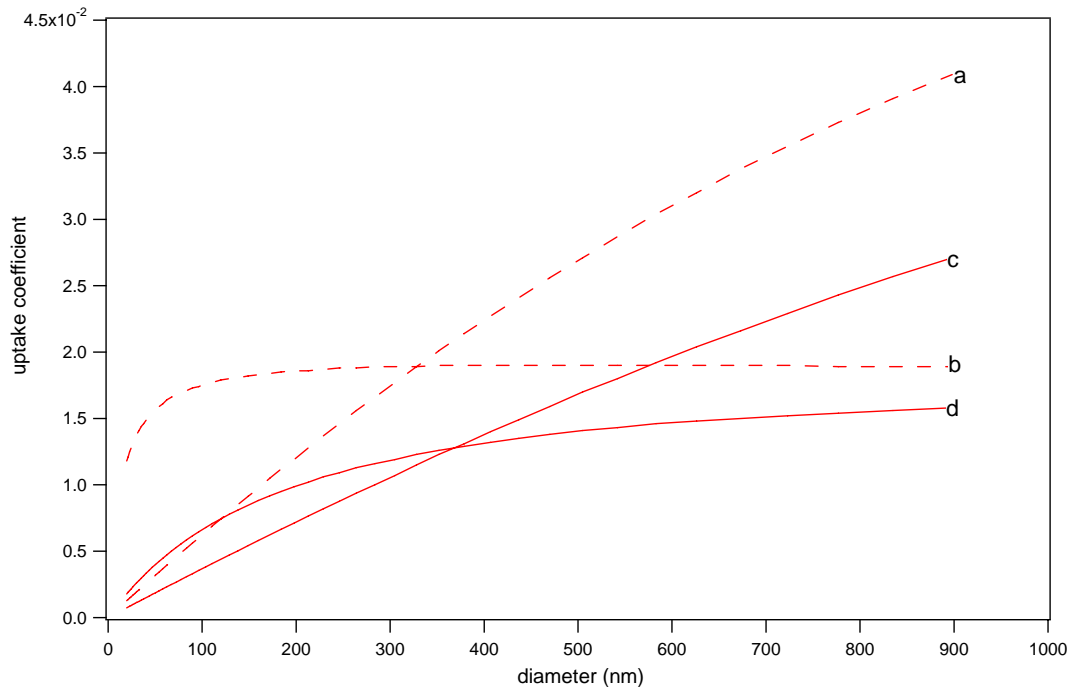


Figure 5.3: Coefficient de capture  $\gamma(r_i)$  en fonction de  $d_i = 2r_i$  en ajustant  $k_r$  pour obtenir la valeur mesurée de  $k^I$ . Les courbes en pointillée, a et b, ont été calculées pour une capture de HOBr sur des aérosols acidifiés de NSS à  $hr = 77\%$  respectivement pour  $\alpha = 0.2$  et  $0.02$ . Les courbes pleines c et d sont calculées à partir d'expériences de capture de HOBr sur des aérosols acidifiés de NaCl à  $hr = 80\%$  respectivement pour  $\alpha = 0.2$  et  $0.02$ .

La Figure 5.3 révèle que  $\gamma(r_i)$  augmente avec  $r_i$  et mène à une valeur de  $4.1 \times 10^{-2}$  à  $2r_i = d_i = 900$  nm pour des aérosols acidifiés de NSS avec  $\alpha = 0.2$ . Avec  $\alpha = 0.02$ ,  $\gamma(r_i)$  pour les aérosols de NaCl et NSS tendent vers une valeur constante et inférieure à 0.02 pour  $r_i$  croissant puisque la réaction est contrôlée par  $\alpha$ .

Pour des aérosols acidifiés de NaCl à  $hr = 80\%$ , nous avons calculé  $k_r = 1140$  et  $3010 \text{ s}^{-1}$  en utilisant les équations 5.5 et 5.6 respectivement pour  $\alpha = 0.2$  et  $0.02$ , comparé à  $1552$  et  $3533 \text{ s}^{-1}$  en utilisant l'approche simplifiée représentée (équation 5.7). Cette différence dans les valeurs de  $k_r$  est moins de 25 % et conduit à des valeurs similaires pour  $l$ . Ceci confirme que la réaction de HOBr sur des aérosols acidifiés de NaCl n'est pas suffisamment rapide pour qu'elle ait lieu à la surface. De plus, pour tous les types d'aérosols avec  $\alpha = 0.2$  et  $0.02$ , le terme  $\left(\coth q - \frac{1}{q}\right)^{-1}$  dans l'équation 5.6 ne tend pas vers l'unité et  $r_i \approx l$ . Par conséquent, la capture de HOBr sur des aérosols acidifiés conduit à un régime de réaction qui se situe entre la réaction de volume et de surface.

Enfin si  $l \ll r_i$ , le terme  $\left(\coth q - \frac{1}{q}\right)^{-1}$  tend vers un et l'équation 5.6 est réduite à l'expression d'un film épais et  $\gamma(r_i)$  devient indépendant de  $r_i$  et est remplacé par  $\gamma(r_s)$ , ce qui conduit à l'équation 5.8:

$$\frac{1}{\gamma(r_s)} - \frac{1}{\alpha} = \frac{\bar{c}}{4HRT\sqrt{D_1 k_r}} \quad (5.8)$$

L'équation 5.8 est valide uniquement dans la situation où le rayon des particules est plus grand que  $25 \mu\text{m}$  et pour lequel le terme  $\left(\coth q - \frac{1}{q}\right)^{-1}$  tend vers l'unité.

### 5.2.4 Mesure de $\gamma$ dans une expérience de type « sondage » et comportement inattendu de $\gamma$ sur des aérosols acidifiés de NSS.

Etant donné le grand nombre de variables, des expériences supplémentaires ont été effectuées en sondant  $\gamma$  en fonction de l'humidité relative et en choisissant un temps de réaction  $t$  constant. Cette méthode permet d'obtenir rapidement des données cinétiques avec une grande résolution en hr mais avec des incertitudes de l'ordre de 30 et 50% puisque la mesure est effectuée pour un seul temps de réaction. Les données sont illustrées sur la Figure 5.4 et dans la Table 5.6 pour différents aérosols de sel acidifiés et pour des aérosols purs de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pris comme référence.

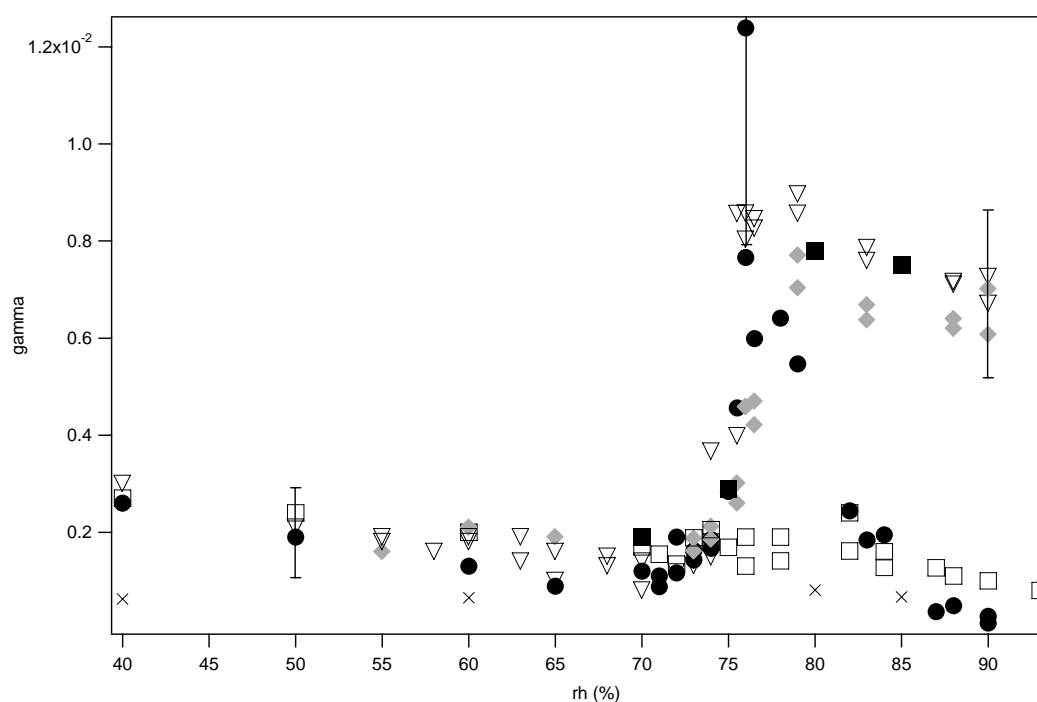


Figure 5.4: Coefficient de capture  $\gamma(\text{HOBr})$  mesuré en mode sondage, en fonction de l'humidité pour un temps de réaction constant. Les symboles ( $\square$ ), ( $\nabla$ ), ( $\blacklozenge$ ) et ( $\bullet$ ) correspondent à  $\gamma(r_s)$  respectivement pour des aérosols de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de NaCl acidifiés, de RSS acidifié et de NSS acidifiés. Le symbole ( $\blacksquare$ ) représente  $\gamma(r_s)$  mesuré sur des aérosols acidifiés de NaCl préalablement séchés et ensuite humidifiés à une humidité relative donnée par l'abscisse. Le symbole ( $\times$ ) correspond à la mesure de  $\gamma$  pour HOCl sur des aérosols acidifiés de NSS.



Table 5.6:  $\gamma(r_s)$  mesuré en utilisant le mode « sondage » en fonction de l'humidité relative pour différents aérosols acidifiés.

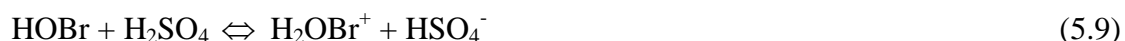
rh (%)	$\gamma$ (HOBr) $\pm$ 30 to 50%				$\gamma$ (HOCl) $\pm$ 30%
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 <sup>-3</sup> )	NaCl (10 <sup>-3</sup> )	RSS (10 <sup>-3</sup> )	NSS (10 <sup>-3</sup> )	NSS (10 <sup>-3</sup> )
40	1.6, 2.7	1.6	-	2.6	0.6
50	1.4, 2.4	1.3	-	1.9	-
55	-	1.9, 0.3	1.5	-	-
58	-	1.6	-	-	-
60	1.9, 2.0	1.8, 6.5	2.1	1.3	0.7
63	-	1.9, 1.4	-	-	-
65	-	1.6, 1.0	1.9	0.9	-
68	-	1.6, 1.4	-	-	-
70	2.1, 1.7	6.1	-	1.2	-
71	1.6	-	-	1.1, 0.9	-
72	1.3	1.1	-	1.2, 1.9	-
73	1.9	1.3, 1.4	1.6, 1.9	1.6, 1.4	-
74	1.8, 2.0	3.7, 1.5	1.9, 2.1	1.9, 1.7	-
75	1.7	-	-	4.6	-
75.5	-	8.6, 4.0	2.6, 3.0	2.8	-
76	1.3, 1.9	8.6, 8.0	4.6, 4.6	12.4, 7.7	-
76.5	-	8.5, 8.3	4.7, 4.2	6.4	-
78	1.4, 1.9	-	-	6.0	-
79	-	9.0, 8.6	7.0, 7.7	2.4	-
80	-	-	-	-	0.8
82	1.6, 2.4	-	-	5.5	-
83	-	7.9, 7.6	6.7, 6.4	1.9, 1.8	-
84	1.3, 1.6	-	-	1.8	-
85	-	-	-	-	0.7
87	1.3	-	-	4.9	-
88	1.1	7.1, 7.2	6.2, 6.4	3.6	-
90	1.0	7.2, 6.7	7.0, 6.1	0.1, 0.3	-
93	0.8	-	-	-	-

-non mesuré

La cinétique obtenue par la mesure de la constante pseudo premier ordre  $k^I$  (Figure 2.11 du chapitre 2) et par le mode sondage conduit à des résultats similaires en général en accord à 30% près en utilisant l'équation 5.4. Afin de vérifier si le conditionnement des aérosols peut influencer la mesure de  $\gamma(r_s)$ , nous utilisons le mode sondage pour lequel les aérosols acidifiés de NaCl ont été séchés entre  $hr = 30$  et  $35\%$ , puis ensuite humidifiés à  $70$ ,  $75$ ,  $85$  or  $90\%$ . De cette façon, nous montrons que les valeurs de  $\gamma(r_s)$  sont identiques à celles mesurés sur des aérosols humides ( $hr = 99\%$ ) dilués avec de l'air sec ( $hr = 2.8\%$ ) pour une humidité relative supérieure à  $70\%$  comme illustré sur la Figure 5.4 par le symbole (■). Ceci implique que les  $\gamma(r_s)$  ne dépendent pas de la façon dont les aérosols ont été conditionnés.

Les expériences de capture de HOBr mesurées en mode “sondage” sur des aérosols purs de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> révèlent que  $\gamma(\text{hr})$  décroît d’un facteur trois pour des valeurs de l’humidité qui augmentent et sont dues à la diminution de l’acidité d’un facteur quatre selon la Figure 5.4. Ceci est expliqué par le fait que la solubilité de HOBr s’accroît avec [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], pour T = 300 K par la protonation de HOBr. Par analogie, la décroissance de  $\gamma(\text{N}_2\text{O}_5)$  sur des aérosols de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 298 K a été mesurée. Par exemple, Hu et Abbatt<sup>29</sup> et Hallquist et al.<sup>30</sup> ont trouvé que  $\gamma(\text{N}_2\text{O}_5)$  sur des aérosols de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diminue d’un facteur de deux pour une humidité relative comprise entre 60 et 100%, ce qui est aussi le cas pour  $\gamma(\text{HOBr})$  mesuré dans le présent travail. Dans leur cas la diminution de  $\gamma(\text{N}_2\text{O}_5)$  est expliquée par la présence importante d’acidité, c’est-à-dire que pour hr < 60%, le taux de conversion de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en HNO<sub>3</sub> est plus rapide.

En accord avec la Figure 5.4 et la Table 5.6 qui montrent les données mesurées en utilisant le mode « sondage », comparé à la Table 5.3 qui liste les  $\gamma$  mesurés avec la constante pseudo premier ordre, on note que  $\gamma(\text{HOBr})$  pour tous les aérosols étudiés dans le présent travail sont identiques pour une humidité relative inférieure à hr = 70%. En fait, pour de petites valeurs de l’humidité relative, la fraction massique de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Table 2.2 du chapitre 2) dans les aérosols de sel dépasse 30.4%, ce qui peut conduire à la protonation de HOBr plutôt qu’à un échange d’halogènes selon la réaction 5.2. En accord avec l’équilibre 5.9, il semble que la protonation de HOBr le rende indisponible puisque H<sub>2</sub>OBr<sup>+</sup> n’est pas réactif avec Cl<sup>-</sup> :



Pour des valeurs de l’humidité relative plus grande que 70%, la Figure 5.4 indique que  $\gamma(\text{HOBr})$  sur des aérosols acidifiés de NaCl et de RSS augmente par un facteur quatre comparé aux aérosols de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ceci indique que le chlore dans le NaCl et le RSS contribue à augmenter  $\gamma$  selon la réaction 5.2 par rapport aux aérosols de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> qui sont exempts de chlore. A mesure que l’humidité relative augmente entre 70 et 76%, HOBr devient de plus en plus déprotoné. Dans ce cas, l’équilibre 5.9 est dirigé vers la gauche et HOBr devient disponible pour la réaction avec le chlore selon la réaction 5.2 et  $\gamma(\text{HOBr})$  augmente sur des aérosols acidifiés de NSS comparé aux aérosols purs de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La valeur maximale de  $\gamma$  est obtenue à hr = 76% selon la Figure 5.4 pour des aérosols acidifiés de NSS. Cette valeur est plus importante de 50% en comparaison au  $\gamma$  mesuré sur des aérosols acidifiés de NaCl et de RSS pour la même humidité relative.

Pour  $hr > 76\%$ ,  $\gamma(\text{HOBr})$  diminue de façon significative et même sous la valeur mesurée pour des aérosols de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Afin d'expliquer ce comportement inattendu de  $\gamma(\text{HOBr})$  comparé aux observations faites sur NaCl et RSS, nous suggérons que la formation d'un film organique puisse avoir lieu et pourrait ainsi ralentir le taux de capture de HOBr sur les aérosols acidifiés de NSS par la nature pas ou peu réactive du film<sup>31-34</sup>. Dans ce modèle nous supposons que de la matière organique soluble pourrait former deux phases séparées. L'une des phases serait composée d'acides gras ou de groupes organiques oxydés polyfonctionnels pour des valeurs croissantes de l'humidité relative.<sup>35</sup> Les aérosols acidifiés de NSS à une humidité relative comprise entre 40 et 60% contiennent une fraction organique dissoute dans leurs contenus aqueux hautement acidifiés. Une représentation de la phase organique est illustrée par les cercles noirs dans la Figure 5.5a.

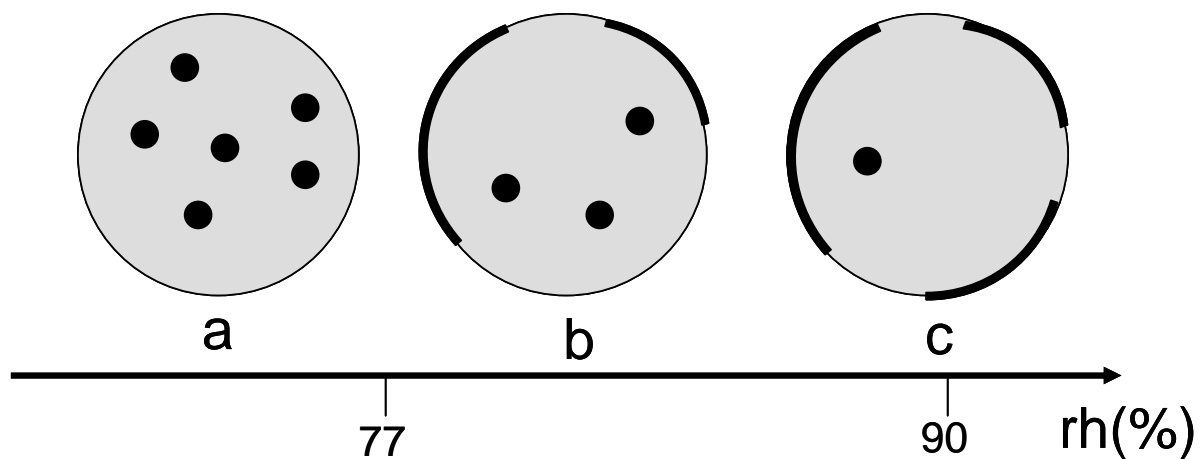


Figure 5.5: Schéma dépeignant la formation d'un film organique sur un aérosol hautement acide ( $\text{pH} < 0$ ) pour des valeurs croissantes de l'humidité relative.

Pour une humidité relative supérieure à 76%, on explique la décroissance inattendue de  $\gamma$  par la saturation de la fraction organique avec  $\text{H}_2\text{O}$  qui conduit à la formation d'une phase séparée<sup>36,37</sup> comme montré sur la Figure 5.5b. Nous suggérons qu'un film organique est formé lorsque la fraction molaire de  $\text{H}_2\text{O}$  s'accroît de 0.88 to 0.92 (Table 2.2 du chapitre 2) comme montré respectivement sur les Figures 5.5b et 5.5c. Cette séparation de phase peut être corrélée à la soudaine diminution de  $\gamma$  sur des aérosols acidifiés de NSS pour une humidité relative comprise entre 76 et 90% (Figure 5.4). Le fait que  $\gamma(\text{HOBr})$  pour NSS soit inférieur à celui mesuré pour des aérosols de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est consistant avec la formation d'un film protecteur non réactif sur une échelle de temps égal ou inférieur à 90 s.

### 5.3 Implications atmosphériques et conclusions

L'acidité est essentielle afin d'activer la réaction hétérogène de HOCl et de HOBr sur les aérosols de NSS acidifiés. En effet, aucune réaction n'est observée sur des aérosols neutres ou tamponnés de NaCl pour des temps de réaction de 90 s, ce qui n'est pas le cas sur les aérosols acidifiés de NSS et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>3</sup> Les mesures de terrain ont révélé une grande concentration d'halogène dans les régions marines, ce qui permet de conclure que les aérosols sont acidifiés par la pollution en milieu urbain. D'autres travaux ont montré que le pH des aérosols marins est inférieur à 2 en présence de SO<sub>2</sub> (ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et de CO<sub>2</sub>.<sup>38</sup> Le premier mécanisme d'acidification des aérosols marins serait conduit par la coagulation de gouttelettes concentrées en sel avec des aérosols purs de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> préalablement formés par l'oxydation du SO<sub>2</sub>(g) par les radicaux OH en présence d'oxygène et d'humidité. Le deuxième mécanisme possible se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, le SO<sub>2</sub> est dissout dans la phase condensée des aérosols pour être ensuite oxydé par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(sol) ou par O<sub>3</sub>(sol). De par ce travail, nous concluons que l'acidification des aérosols marins qui survient dans les régions côtières<sup>39</sup> conduit à la libération des halogènes contenus dans le sel marin selon la réaction 5.2.

$\gamma$ (HOBr) mesuré sur des aérosols acidifiés de RSS est similaire comparé aux aérosols acidifiés de NaCl. Cependant, nous voulons mettre en évidence que la cinétique de capture de HOBr sur des aérosols non-acidifiés de NSS est significativement différente à  $hr = 76\%$  comparé aux autres types d'aérosols acidifiés. De plus, une décroissance inattendue de  $\gamma$  causée par la formation d'un film organique ralenti  $\gamma$ (HOBr) d'un facteur 100 sur le NSS acidifié, impliquant une réduction du taux de volatilisation des halogènes au-dessus de la mer ou dans les zones humides. Le film organique est formé exclusivement lorsque la fraction molaire de H<sub>2</sub>O dépasse 0.88, du à une séparation de phase.<sup>37</sup> Des travaux antérieurs ont montré qu'une fraction de matière organique existe dans les aérosols de sels marins<sup>16,40</sup>, impliquant la formation d'un film composé d'un mélange d'acide stérique, d'acide palmique ou d'autres acides organiques provenant de la décomposition d'organismes marins, tels que le plancton à la surface de la mer.<sup>35</sup> Cette substance organique est supposée non-reactive par rapport aux HOBr(g) sur l'échelle de temps de nos expériences. Le HOCl réagit quant à lui exclusivement sur des aérosols acidifiés de NSS et  $\gamma$ (HOCl) ne semble pas présenter une dépendance avec l'humidité relative.

On sait que les aérosols peuvent être transportés des régions côtières sur des centaines de kilomètres jusqu'à l'intérieur des terres<sup>41</sup> où l'humidité relative est inférieure à 85% tandis que le film organique éclate et permet la libération des halogènes des aérosols marins. Nous suggérons que le taux de volatilisation des halogènes dans les aérosols marins pourrait être maximal pour des humidités relatives comprises entre 70 et 85% dans les régions polluées, par un accroissement de  $\gamma$  sur des aérosols acidifiés de NSS comparé à  $\gamma(\text{H}_2\text{SO}_4)$  comme illustré sur la Figure 5.4.

Dans le contexte atmosphérique, pour un aérosol acidifié de NSS de 3  $\mu\text{m}$  de rayon à  $hr = 80\%$  en utilisant  $k_r = 1140 \text{ s}^{-1}$  (Table 5.4,  $\alpha = 0.2$ ) nous calculons que  $\gamma(3 \mu\text{m}) = 4.80 \times 10^{-2}$  qui inclus le terme de diffusion  $\Gamma_{\text{diff}}$ . Par contre, en supposant que le transfert de masse n'est pas limitant nous obtenons  $\gamma(3 \mu\text{m}) = 0.17$ , valeur calculée qui est cinq fois plus petite que la valeur calculée par Abbatt et al qui est égale à l'unité.<sup>3</sup> Cependant, le transfert de masse ne peut pas être négligé puisqu'il limite la valeur mesurée de  $\gamma$ .

Nous avons vu que le film organique qui se forme à la surface des aérosols acidifiés de NSS semble non réactif sur l'échelle de temps de notre expérience. Il se pourrait néanmoins que pour des temps de réaction plus long on découvre une certaine réactivité. En supposant que le taux de réaction de HOBr dans les aérosols ( $r(k_r)$ ) est au moins dix fois plus lent, on pourrait calculer une limite supérieure du taux de réaction  $r$  en molécule  $\text{s}^{-1}$  :  $r(k_r) = k_r[\text{HOBr}]V$  où  $V$  est le volume où la réaction a lieu et  $k_r$  est en  $\text{s}^{-1}$ . De la même manière, on définit le taux de réaction de HOBr avec des substances organiques  $M$  par  $r(k_M) = k_M[\text{HOBr}][M]V$ , où  $k_M$  est la constante de vitesse deuxième ordre en  $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Il résulte que  $r(k_r)/r(k_M) = k_r/k_M [M]$  et avec la condition  $10r(k_M) < r(k_r)$ ,  $k_M < \frac{k_r}{10[M]}$  qui est une limite supérieure pour  $k_M$ .

Ce travail est le premier à mesurer de façon systématique les réactions hétérogènes de HOBr et de HOCl sur des aérosols composés de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de sel marin naturel (NSS) montrant des valeurs mesurées différentes comparées aux aérosols de NaCl acidifiés exempts de matière organique.

Les points importants de ce travail sont :

- La mesure du coefficient de capture  $\gamma(\text{HOBr})$  sur des aérosols sub-microniques de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$  est inférieur à  $2.0 \times 10^{-2}$  pour une humidité relative comprise entre  $hr = 40$  et  $93\%$ .
- L'acidité est essentielle afin d'activer la réactions des HOX(g) sur des aérosols acidifiés de sel marins qui représente une voie importante pour l'activation des halogènes par leurs volatilisation sous forme d'halogènes actifs ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{BrCl}$ ).
- HOCl est réactif uniquement sur des aérosols acidifiés de NSS pour une humidité relative comprise entre 40 et 85% et  $\gamma(\text{HOCl}) < 2 \times 10^{-3}$ , ce qui est dix fois plus petit que la valeur maximale de  $\gamma(\text{HOBr})$ .
- La fraction organique contenue dans les aérosols de sel marin conduit à la formation d'un film organique pour  $\chi_{\text{H}_2\text{O}} > 0.88$ , par un phénomène de séparation de phases.<sup>37</sup>

## 5.4 Références

- (1) Sicre, M. A.; Gagosian, R. B.; Pelzer, E. T.: Evaluation of the atmospheric transport of marine-derived particles using long-chain unsaturated-ketones *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, 95, 1789-1795, (1990).
- (2) Hobbs, P. V., *Introduction to atmospheric chemistry*, Cambridge University Press, 2000.
- (3) Abbatt, J. P. D.; Waschewsky, G. C. G.: Heterogeneous interaction of HOBr, HNO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> with deliquescent NaCl aerosols at room temperature, *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 3719-3725, (1998).
- (4) Fickert, S.; Adams, J. W.; Crowley, J. N.: Activation of Br<sub>2</sub> and BrCl via uptake of HOBr onto aqueous salt solutions, *Journal of Geophysical Research*, 104, 23 719-23 727, (1999).
- (5) Keene, W. C.; Savoie, D. L.: The pH of deliquesced sea-salt in polluted marine air, *Geophysical Research Letters*, 25, 2181-2184, (1998).
- (6) Jaeschke, W.; Salkowski, T.; Dierssen, J. P.; Trümbach, J. V.; Krischke, U.; Günther, A.: Measurement of trace substances in the arctic troposphere as potential precursors and constituents of arctic haze, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 34, 291-319, (1996).
- (7) Ortiz, V.; Rubio, M. A.; Lissi, E. A.: Hydrogen peroxide deposition and decomposition in rain and dew waters, *Atmospheric Environment*, 34, 1139-1146, (1999).
- (8) Pierson, W. R.; Brachaczek, W. W.; Gorse R, A.; Japar S, M.; Norbeck, J. M.: On the acidity of dew, *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, 91, 4083-4096, (1986).
- (9) Abbatt, J. P. D.: Interaction of HBr, HCl and HOBr with supercooled sulfuric acid solutions of stratospheric composition, *Journal of Geophysical Research*, 100, 14 009-14 017, (1995).
- (10) Hanson, D. R.: Reactivity of BrONO<sub>2</sub> and HOBr on sulfuric acid solutions at low temperature, *Journal of Geophysical Research*, 108, doi:10.1029/2002JD002519, (2003).
- (11) Iraci, L. T.; Michelsen, R. R.; Ashbourn, S. F. M.; Rammer, T. A.; Golden, D. M.: Uptake of hypobromous acid (HOBr) by aqueous sulfuric acid solutions: low-temperature and reaction, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1577-1587, (2005).
- (12) Mochida, M.; Akimoto, H.; van den Bergh, H.; Rossi, M. J.: Heterogeneous kinetics of the uptake of HOBr on solid alkali metal halides at ambient temperature *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 4819-4828, (1998).
- (13) Huff, A. K.; Abbatt, J. P. D.: Gas-phase Br<sub>2</sub> production in heterogeneous reactions of Cl<sub>2</sub>, HOCl, and BrCl with halide- ice surfaces, *Journal of Physical Chemistry*, 104, 7284-7293, (2000).

- 
- (14) Chow, J. C.; Watson, J. G.; Fujita, E. M.; Lu, Z.; Lawson, D. R.; Ashbaugh, L. L.: Temporal and spatial variations of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosol in the Southern California air quality study, *Atmospheric Environment*, 28, 2061-2080, (2004).
  - (15) Korsog, P. E.; Wolff, G. T.: An examination of urban ozone trends in the northeastern united-states (1973-1983) using a robust statistical-method *Atmospheric Environment Part b-Urban Atmosphere*, 25, 47-57, (1991).
  - (16) Middlebrook, A. M.; Murphy, D. M.; Thomson, D. S.: Observations of organic material in individual marine particles at Cape Grim during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1) *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, 103, 16475-16483, (1998).
  - (17) Feingold, G.; Chuang, P. Y.: Analysis of the Influence of Film-Forming Compounds on Droplet Growth: Implications for Cloud Microphysical Processes and Climate, *Journal of Atmospheric Science*, 59, 2006-2018, (2002).
  - (18) Garrett, W. D.: Retardation of Water Drop Evaporation with Monomolecular Surface Films *Journal of Atmospheric Science*, 28, 816-819, (1971).
  - (19) Fenter, F. F.; Caloz, F.; Rossi, M. J.: Heterogeneous kinetics of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> uptake on salt, with a systematic study of the role of surface presentation (for N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and HNO<sub>3</sub>) *Journal of Physical Chemistry A*, 100, 1008-1019, (1996).
  - (20) Santschi, C.: Heterogeneous reactions of tropospheric trace-gases on solid model aerosol surface: a laboratory study, Thèse 2746, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
  - (21) Santschi, C.; Rossi, M. J.: Heterogeneous interaction of Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub>O with solid KBr and NaCl substrates: The role of adsorbed H<sub>2</sub>O and halogens, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 3447-3460, (2004).
  - (22) Graedel, T. E.; Goldberg, K. I.: Kinetic-studies of raindrop chemistry .1. inorganic and organic processes *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres*, 88, 865-882, (1983).
  - (23) Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B.: *Molecular theory of gases and liquids*, Wiley and Sons: New York, (1964).
  - (24) Fuchs, N. A.; Sutugin, A. G.: *Highly dispersed aerosols*, Ann Arbor Science, Ann Arbor MI, (1970).
  - (25) Fried, A.; Henry, B. E.; Calvert, J. G.; Mozurkewich, M.: The reaction probability of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with sulfuric acid aerosols at stratospheric temperatures, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 99, 3517-3532, (1994).
  - (26) Klassen, J. K.; Hu, Z.; Williams, L. R.: Diffusion coefficients for HCl and HBr in 30 wt % to 72 wt % sulfuric acid temperatures between 220 to 300 K, *Journal of Geophysical Research*, 103, 16197-16202, (1998).



- (27) Willams, L. R.; Long, F. S.: Viscosity of supercooled sulfuric acid solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 3748-3751, (1995).
- (28) Hanson, D. R.: Heterogeneous reactions in sulfuric-acid aerosols - a framework for model-calculations *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 99, 3615-3629, (1994).
- (29) Hu, J. H.; Abbatt, J. P. D.: Reaction probabilities for N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydrolysis on sulfuric acid and ammonium sulfate aerosols at room temperature *Journal of Physical Chemistry A*, 101, 871-878, (1997).
- (30) Hallquist, M.; Stewart, D. J.; Baker, J.; Cox, R. A.: Hydrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on submicron sulfuric acid aerosols *Journal of Physical Chemistry A*, 104, 3984-3990, (2000).
- (31) Sexane, P.; Hildemann, L. M.; McMurry, P. H.; Seinfeld, J. H.: Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles, *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, 100, 18755-18770, (1995).
- (32) Thomas, E.; Rudich, Y.; Trakhtenberg, S.; Ussyshkin, R.: Water adsorption by hydrophobic organic surfaces: Experimental evidence and implications to the atmospheric properties of organic aerosols, *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, 104, 16 053-16 059, (1999).
- (33) Anttila, T.; Kerminen, V. M.: Influence of organic compounds on the cloud droplet activation: Aerosol investigation considering the volatility, water solubility, and surface of organic matter, *Journal of Geophysical Research atmosphere*, 107, 10.1029/2001JD001482, (2002).
- (34) Vaida, V.; Tuck, A. F.; Ellison, G. B.: Optical and chemical properties of atmospheric organic aerosols *Phys. Chemical Earth C.*, 25, 195-198, (2000).
- (35) Tervahattu, J.; Juhanoja, K.: New evidence of an organic layer on marine aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 107, (2002).
- (36) Hoerr, C. W.; Pool, W. O.; Ralston, A. W.: Solubility of water in fatty acids, *Oil Soap*, July, 126-128, (1942).
- (37) Hemming, B. L.; Seinfeld, J. H.: On the hygroscopic behaviour of atmospheric organic aerosols, *Industrial Engineering Chemical Research.*, 40, 4162-4171, (2001).
- (38) Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr, J. N.: *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academy Press, San Diego, (2000).
- (39) Spicer, C. W.; Chapman, E. G.; Finlayson-Pitts, B. J.; Plastridge, R. A.; Hubble, J. M.; Fast, J. D.; Berkowitz, C. M.: Unexpectedly high concentration of molecular chlorine in coastal air, *Nature*, 394, 353-356, (1998).
- (40) Blanchard, D. C.: Sea-to-air transport of surface active material, *Science*, 146, 396, (1964).

- (41) Shaw, G. E.: Aerosol chemical-components in Alaska air masses. 2. Sea salt and marine product, *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, 96, 22369-22372, (1991).

## Chapitre 6

### 6. Mesure cinétique de $\text{HNO}_3$ sur des aérosols de sel non déliquescents

#### 6.1 Introduction

Des expériences supplémentaires ont été réalisées dans le réacteur à écoulement à pression atmosphérique où  $\gamma(\text{HNO}_3)$  a été mesuré sur des aérosols sub-microniques de  $\text{NaCl}$  et de NSS pour une humidité relative inférieure à 40% à 296 K. Pour  $hr > 25\%$ , la disparition de  $\text{HNO}_3$  vers les parois du réacteur est totale pour des temps de réaction plus grands que 20 s. Par conséquent, des expériences à  $hr = 2.8$  et 25% ont été réalisées afin de mesurer  $k^I$  (ou  $\gamma$ ).

## 6.2 Expériences cinétiques de $\text{HNO}_3$ sur des aérosols de sel marin (sel de Guérande) et de $\text{NaCl}$ dans un réacteur à écoulement laminaire

$\text{HNO}_3$  est introduit dans le réacteur et mesuré à m/e 46 pour une concentration de  $5.0 \times 10^{13}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ . La masse m/e 36 est également mesurée afin de détecter une éventuelle formation de  $\text{HCl}$  selon la réaction 6.1.



Sur la Figure 6.1,  $\text{HNO}_3(\text{g})$  est introduit dans le réacteur à  $t = 1$  minute. Il faut approximativement cent minutes pour obtenir une concentration stable à  $hr = 2.8\%$ .

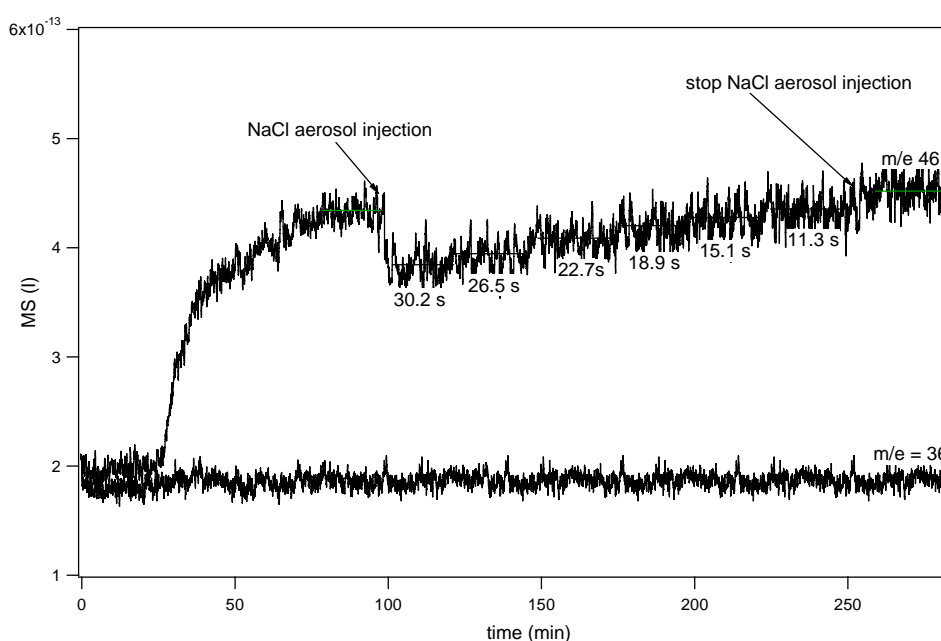


Figure 6.1 : Expérience cinétique de capture de  $\text{HNO}_3$  (m/e 46) sur des aérosols de  $\text{NaCl}$  à  $hr = 2.8\%$  en fonction du temps pour différents temps de contact.  $\text{HCl}$  est mesuré à m/e 36.

Etant donné que  $\text{HNO}_3$  s'adsorbe sur la majorité des revêtements de parois connus ainsi que sur le Téflon (PTFE)<sup>1</sup> à des taux d'humidité relative élevés, des expériences à basse humidité relative ont été effectuées afin d'éviter des pertes excessives de  $\text{HNO}_3$ . Les aérosols de  $\text{NaCl}$  sont introduits dans le réacteur à  $t = 100$  minutes comme illustré sur la Figure 6.1. Lorsque les aérosols entrent dans la zone réactive du réacteur, une diminution de la concentration est observée comme illustré sur la Figure 6.1 pour un temps de réaction ou de contact de 30.2 s tandis que  $\text{HCl}$  n'est pas détecté. Cela est dû au fait que la détection de  $\text{HCl}$  au moyen de notre appareil se situe environ à  $1 \times 10^{13}$   $\text{HCl cm}^{-3}$ , ce qui n'est pas suffisant pour sa détection.

Lorsqu'un nouvel état stationnaire est atteint, l'injecteur mobile est repositionné afin que le temps de réaction ou de contact soit diminué à 26.5 s, ce qui entraîne une augmentation de la concentration à  $t = 120$  minute sur la Figure 6.1. Pour des temps de réaction toujours plus petits, la disparition de  $\text{HNO}_3$  devient moins importante.

Les expériences cinétiques de  $\text{HNO}_3$  sur les aérosols de  $\text{NaCl}$  et NSS à  $hr = 2.8\%$  sont résumées dans la Figure 6.2 et l'on observe que le sel ne s'accumule pas sur les parois du réacteur puisque  $k^I$  demeure inchangé, que le réacteur soit exposé ou non aux aérosols de sel. Les valeurs mesurées de  $k^I$  pour  $\text{HNO}_3$ , sur des aérosols de  $\text{NaCl}$  et de NSS montrent une valeur plus grande en présence de  $\text{NaCl}$  ou de NSS. Cette valeur tient compte de la perte de  $\text{HNO}_3$  sur les parois du réacteur de telle sorte que  $k^I_{\text{aérosol} + \text{parois}} = k^I_{\text{parois}} + k^I_{\text{aérosols}}$ .

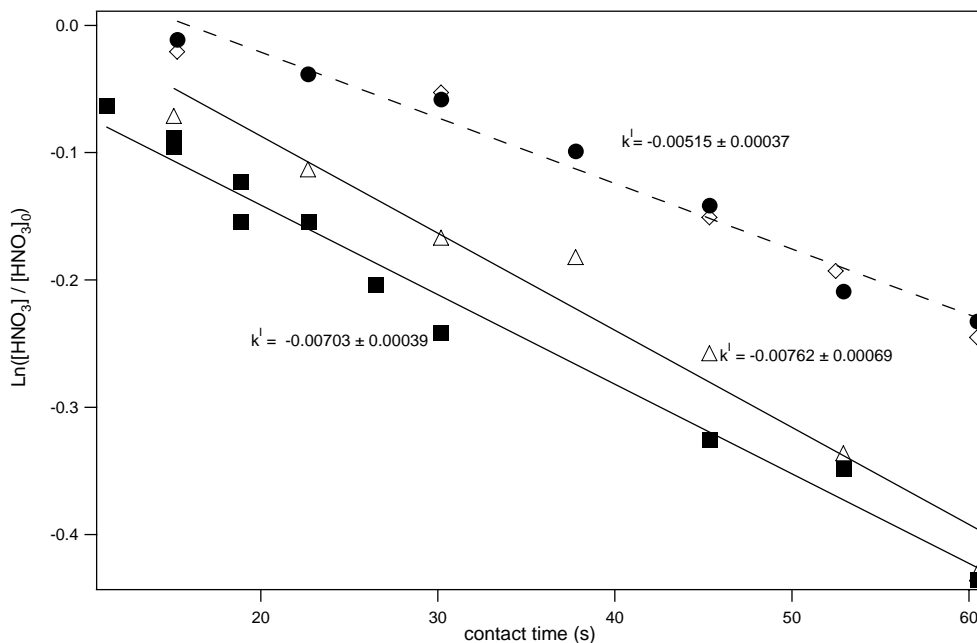


Figure 6.2 : Concentration relative tracée sur une échelle semi-logarithmique en fonction du temps de réaction ou de contact pour des aérosols de  $\text{NaCl}$  à  $hr = 2.8\%$ . Les symboles (●) et (◇) représentent, respectivement, la diminution de  $[\text{HNO}_3]$  sur les parois du réacteur ayant été en contact ou non avec des aérosols de NSS (ou  $\text{NaCl}$ ). Les symboles (△) et (■) déterminent  $k^I_{\text{aérosol} + \text{parois}}$  pour  $\text{HNO}_3$  respectivement pour des aérosols de NSS et  $\text{NaCl}$ .

Par exemple, pour des aérosols de NaCl à  $hr = 2.8\%$ , nous savons que  $S_c = 1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$  (Figure 6.3) et  $k_{\text{aérosols}}^I = k_{\text{aérosol} + \text{parois}}^I - k_{\text{parois}}^I = 0.0070 - 0.0051 = 0.0019 \text{ s}^{-1}$  selon la Figure 6.2. En utilisant l'équation simple de  $\gamma = 4k^I/\bar{c} S_c$  à  $hr = 2.8\%$ , on calcule que  $\gamma(\text{NaCl}) = (2.2 \pm 0.7) \times 10^{-3}$  où la vitesse moléculaire  $\bar{c} = 31744 \text{ cm s}^{-1}$  pour  $\text{HNO}_3$  à 300 K. De la même manière, on calcule  $\gamma(\text{NSS}) = (2.8 \pm 0.9) \times 10^{-3}$  à  $hr = 2.8\%$ . A titre d'information, on calcule le coefficient de capture de  $\text{HNO}_3$  sur les parois :  $\gamma(\text{parois}) = 4 k^I/\bar{c} S_c = 6.1 \times 10^{-7}$  avec  $S_c = 2\pi rL/\pi r^2L = 2/r$ , où  $r$  est le rayon du réacteur,  $L$  la longueur du réacteur sur lequel  $\text{HNO}_3$  interagit.

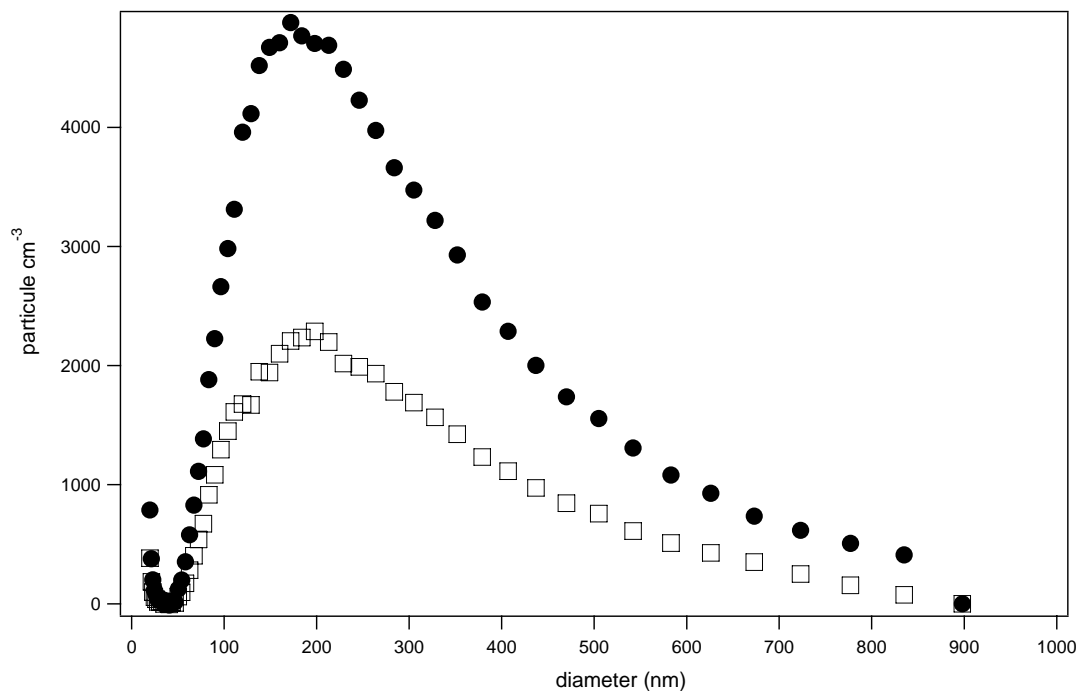


Figure 6.3 : Caractérisation de la distribution en taille pour des aérosols de NaCl à  $hr = 25\%$  avec  $S_c = 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$  ( $\bullet$ ),  $hr = 2.8\%$  avec  $S_c = 1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$  ( $\square$ ).

A  $hr = 2.8\%$ , nos valeurs de  $\gamma$  sont dix fois plus petites comparées à Leu et al.<sup>2</sup>, Fenter et al.<sup>3</sup> ainsi qu'à Zangmeister et Pemberton<sup>4</sup> sur des grains de NaCl, contrairement à Davies et Cox<sup>5</sup> qui ont trouvé des valeurs similaires par rapport au présent travail. Par contre,  $\gamma(\text{HNO}_3)$  mesuré par Hoffman et al.<sup>6</sup> est quatre fois plus petit en comparaison avec ce travail. En accord avec la Table 6.1, nos valeurs de  $\gamma(\text{HNO}_3)$  mesurées sur des aérosols de NaCl et de NSS pour  $hr = 2.8\%$  sont comparables aux valeurs trouvées par Ghosal et Hemminger<sup>7</sup> et par Leu et al.<sup>2</sup> sur des monocristaux de NaCl pour  $hr < 3\%$ . Cela suppose que les aérosols de NaCl formés dans ce travail sont constitués de monocristaux à  $hr = 2.8\%$ . Par exemple, le fait que nos

résultats à hr = 2.8% soit différents de ceux de Fenter et al.<sup>3</sup> et de Davies et Cox.<sup>5</sup> pourrait indiquer qu'en plus du taux d'humidité, la méthode de préparation pourrait changer de façon significative la structure et la surface des grains de sel ; et donc la cinétique de capture de HNO<sub>3</sub>.

Table 6.1 :  $\gamma(\text{HNO}_3)$  mesurés sur NaCl.<sup>8</sup>

Coefficient de capture ( $\gamma_{\text{SS}}$ )	Substrats	Temp/K	Références
$(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	grains de NaCl	296	Leu et al, 1995 <sup>2</sup>
$(2.4 \pm 0.6) \times 10^{-3}$	monocristal de NaCl	296	
$0.15 - 3.5 \times 10^{-2}$	Sel marin	298	De Haan et Finlayson-Pitts, 1997 <sup>9</sup>
$8 \times 10^{-5} - 1.5 \times 10^{-3}$	grains de NaCl, films minces	298 ± 3K	Davies et Cox, 1998 <sup>5</sup>
> 0.2	aérosols de NaCl, pH=0.3; pH=7.2	300	Abbatt et Waschewsky, 1998 <sup>10</sup>
$(5.9 \pm 0.8) \times 10^{-2}$	NaCl recristallisé	300	Zangmeister et Pemberton, 2001 <sup>4</sup>
$< (5 \pm 3) \times 10^{-3}$	monocristal de NaCl	300	Ghosal et Hemming, 2002 <sup>7</sup>
$(6.5 \pm 4.2) \times 10^{-4}$ $(4.0 \pm 1.5) \times 10^{-4}$	grains de NaCl écrasés grains de NaCl poreux	298	Hoffman et al, 2003 <sup>6</sup>
$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	poudre de NaCl et de KBr, grains	300	Fenter et al, 1994 <sup>3</sup>

La même procédure a été suivie pour des humidités relatives plus grandes. Des expériences cinétiques similaires ont été réalisées pour HNO<sub>3</sub> (m/e 46) sur des aérosols de NaCl et de NSS comme illustré sur la Figure 6.3 à hr = 25%.

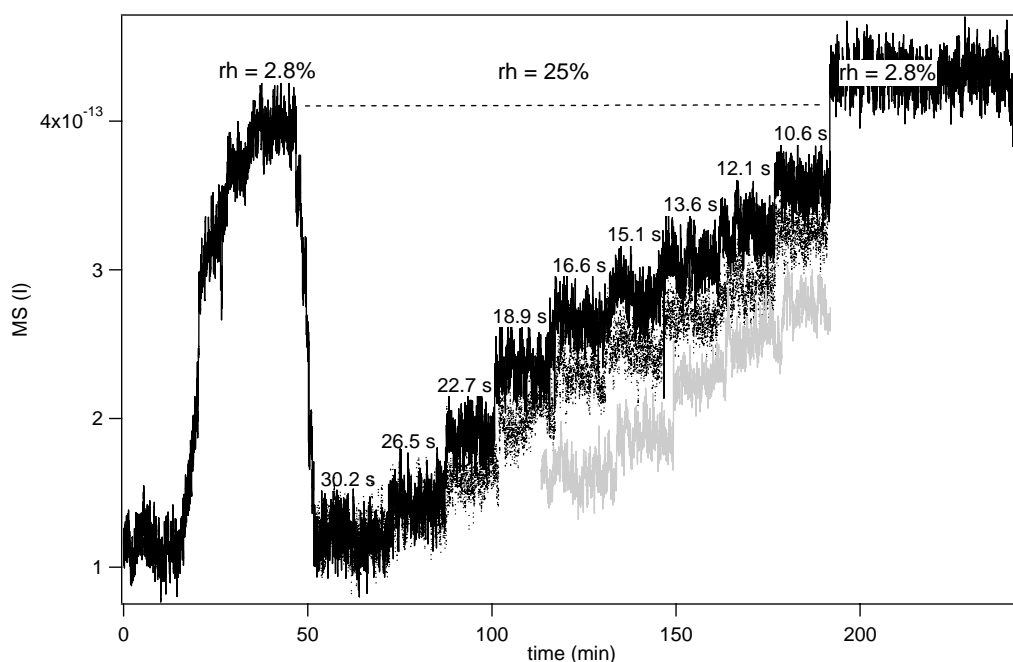


Figure 6.4 : Expérience cinétique de  $\text{HNO}_3$  sur des aérosols de NSS à  $hr = 25\%$ . Cette expérience décrit la perte de  $\text{HNO}_3$  sur les parois non-contaminées (signal foncé) et contaminées (signal pointillé) par le sel. Le signal gris représente la diminution de  $[\text{HNO}_3]$  lorsque les aérosols de NSS sont admis dans le réacteur.

Sur la Figure 6.4,  $\text{HNO}_3$  est admis dans le réacteur à  $t < 50$  minutes à un taux d'humidité de  $2.8\%$  (courbe noire). A partir de  $t = 50$  minutes, l'humidité dans le réacteur est augmentée à  $25\%$  et l'on observe une décroissance de  $100\%$  de  $m/e\ 46$  pour un temps de réaction ou de contact de  $30.2$  s. Dans ce cas, tous le  $\text{HNO}_3$  est perdu sur les parois du réacteur. En diminuant successivement le temps de contact, on note une augmentation du signal MS (courbe noire). Par conséquent, la concentration de  $\text{HNO}_3$  présente dans le réacteur est une fonction du temps de contact du gaz avec les parois, c'est-à-dire que  $[\text{HNO}_3]_0 = [\text{HNO}_3]_0(t)$ . Lorsque l'on atteint un temps de contact de  $10.6$  s comme indiqué sur la Figure 6.4, des aérosols de NSS sont admis dans le réacteur et le signal MS diminue selon la courbe en gris, et on détermine  $[\text{HNO}_3]_{\text{aérosol}}(t)$ . En augmentant successivement le temps de contact jusqu'à  $16.6$  s, on mesure progressivement la décroissance du signal MS. A la fin de l'expérience, l'admission des aérosols est interrompue. On mesure ensuite  $[\text{HNO}_3]_{\text{contaminé}}(t)$ , qui correspond à la concentration de  $\text{HNO}_3$  mesurée sur les parois contaminées du réacteur par le NSS (courbe pointillée) en fonction du temps de contact  $t$ . Afin de mesurer la constante pseudo premier ordre de réaction attribuée aux aérosols de NSS, on prend comme référence  $[\text{HNO}_3]_0(t)$  illustré dans la Figure 6.4 (courbe noire).



La concentration relative  $[\text{HNO}_3]_{\text{contaminé}}(t)/[\text{HNO}_3]_0(t)$  est tracée sur une échelle semi-logarithmique en fonction du temps de réaction ou de contact, illustrée sur la Figure 6.5 (■). La pente de la droite  $k^I_{\text{parois}}$  correspond à la constante pseudo premier ordre attribuable au sel qui recouvre les parois du réacteur. On peut également estimer  $\gamma(\text{parois contaminée}) = 4 k^I_{\text{parois}}/\bar{c} S_c = 4.7 \times 10^{-6}$  relativement aux parois non contaminées à  $hr = 25\%$ . On calcule ensuite le rapport entre  $[\text{HNO}_3]_{\text{aérosol}}(t)$  et  $[\text{HNO}_3]_0(t)$  afin d'obtenir les données (▲) et (▽) sur la Figure 6.5, dont la pente de la droite  $k^I_{\text{aérosol} + \text{parois}}$  est la constante pseudo premier ordre attribuable à la contribution des parois et des aérosols de sel.

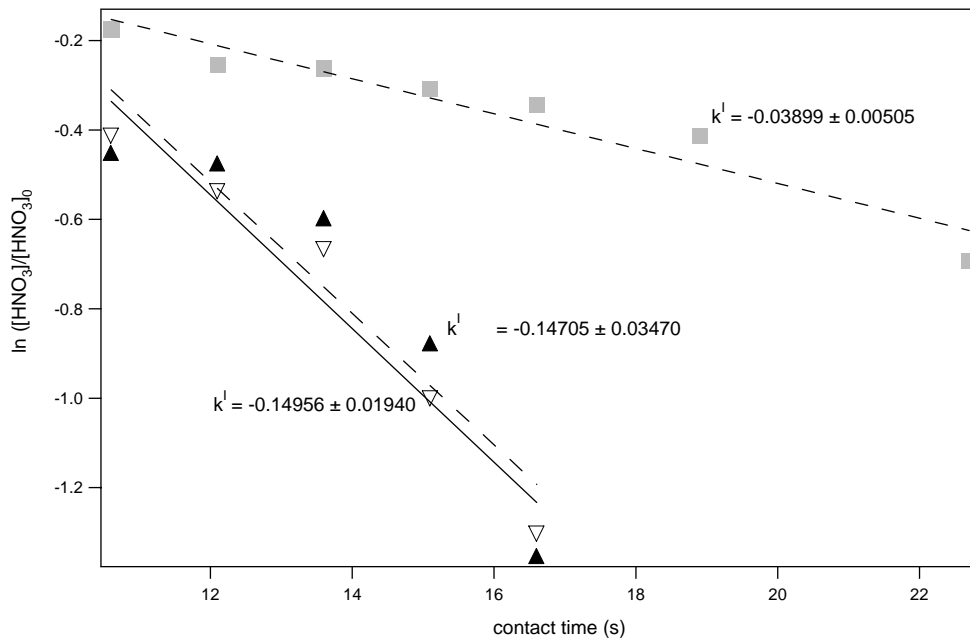


Figure 6.5: Concentration relative tracée sur une échelle semi-logarithmique en fonction du temps de réaction ou du temps de contact pour des aérosols de NaCl à  $hr = 25\%$ . Le symbole (■) est le résultat de la mesure de diminution de  $[\text{HNO}_3]_{\text{contaminé}}(t)$  sur les parois du réacteur contaminées par le sel. Les données (▲) et (▽) permettent de mesurer  $k^I_{\text{aérosol} + \text{parois}}$ , respectivement, pour des aérosols de NSS et de NaCl.

D'après la Figure 6.5 on obtient  $k^I_{\text{aérosol}} = k^I_{\text{aérosol} + \text{parois}} - k^I_{\text{parois}} = 0.111 \pm 0.022 \text{ s}^{-1}$  pour NaCl et  $0.108 \pm 0.022 \text{ s}^{-1}$  pour NSS. Puisque les pertes de  $\text{HNO}_3$  sur les parois non contaminées du réacteur sont importantes, la diffusion radiale de  $\text{HNO}_3$  ne peut être négligée. Effectivement, la diffusion radiale modifie de façon conséquente le profil de la distribution de  $[\text{HNO}_3]$  dans le volume du réacteur et par conséquent nous devons tenir compte de cet effet. Heureusement, une série de modélisations effectuées par Brown<sup>11</sup> corrige les valeurs des constantes pseudo premier ordre en tenant compte de la diffusion radiale. En utilisant les

Figures de Brown résultantes de modélisations,<sup>11</sup> nous constatons qu'il est nécessaire de d'augmenter nos valeurs  $k^I$  de 20% afin de tenir compte de la diffusion radiale.

On obtient alors les valeurs corrigées suivantes:  $k_{\text{aérosol}}^I(\text{NaCl}) = 0.133 \pm 0.026 \text{ s}^{-1}$  et  $k_{\text{aérosol}}^I(\text{NSS}) = 0.130 \pm 0.026 \text{ s}^{-1}$ . On calcule ainsi que  $\gamma(\text{NaCl}) = 4k_{\text{aérosol}}^I/\bar{c} S_c = (0.111 \pm 0.022)$  et que  $\gamma(\text{NSS}) = (0.109 \pm 0.022)$  pour une concentration de surface  $S_c$  de  $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$  à  $hr = 25\%$ .

Pour des valeurs de  $\gamma$  mesurées à  $hr = 25\%$ , la diffusion du gaz vers les particules pourrait être limitante comparée à la réaction hétérogène. A cette fin, nous insérons par exemple, la valeur mesurée (corrigée pour la diffusion radiale) de  $\gamma(\text{NaCl}) = 0.111$  dans l'équation 5.5 du chapitre 5. En prenant en compte la distribution en taille des aérosols de NaCl à  $hr = 25\%$  (Figure 6.3), nous obtenons  $k^I = 0.119 \text{ s}^{-1}$  tandis que la valeur mesurée et corrigée est de  $0.133 \text{ s}^{-1}$ .

L'écart entre la valeur mesurée et calculée de  $k^I$ , en utilisant l'équation 5.5, est de 11% ce qui indique que la diffusion  $k_{\text{diff}}^I$  pourrait avoir quelque effet sur la mesure de  $\gamma$ . On estime  $k_{\text{diff}}^I$  en utilisant l'expression  $1/k_{\text{aérosol}}^I = 1/k_{\text{diff}}^I + 1/k_{\text{het}}$  où  $k_{\text{diff}}^I = 4N\pi r_s D(\text{HNO}_3)$ .  $N$  est le nombre total de particules en  $\text{cm}^{-3}$ ,  $r_s$  le rayon effectif,  $D(\text{HNO}_3)$  le coefficient de diffusion de HNO<sub>3</sub> dans l'air et  $k_{\text{het}}^I$  est la contribution de la réaction hétérogène de HNO<sub>3</sub> sur les aérosols de sel.

Pour  $k_{\text{aérosol}}^I(\text{NaCl}) = 0.133 \text{ s}^{-1}$ , on calcule  $k_{\text{diff}}^I = 3.2 \text{ s}^{-1}$  à  $hr = 25\%$  et on obtient  $k_{\text{het}}^I = 0.139 \pm 0.028 \text{ s}^{-1}$ , ce qui conduit à  $\gamma_{\text{het}}(\text{NaCl}) = 0.117 \pm 0.023$ . De la même manière, on obtient  $\gamma_{\text{het}}(\text{NSS}) = 0.114 \pm 0.023$ . Puisque les particules générées dans les expériences ont une distribution en taille sub-micronique,  $\gamma$  mesuré est peu affecté par la diffusion  $k_{\text{diff}}^I$ .

Nous concluons que le coefficient de capture de HNO<sub>3</sub> sur des aérosols de NaCl ou de NSS à  $hr = 25\%$  se situe autour de 0.1 tandis que Abbatt et Waschewsky<sup>10</sup> ont mesuré  $\gamma(\text{HNO}_3) > 0.2$  sur des aérosols déliquescents de NaCl pour  $hr > 75\%$  selon la Table 6.1.

Davies et al.<sup>5</sup> ont montré que  $\gamma(\text{HNO}_3)$  augmente sur des grains de sel avec l'augmentation de la pression partielle de H<sub>2</sub>O(g) comme c'est ici le cas, à pression atmosphérique, sur des aérosols de sel sous le point de déliquescence de NaCl. Ils ont également proposé un modèle dans lequel HNO<sub>3</sub> est d'abord adsorbé sur un site  $S_1$  d'adsorption du NaCl :



Dans une seconde étape, le HNO<sub>3</sub> adsorbé migrera vers un défaut de surface recouvert de molécule de H<sub>2</sub>O que l'on nomme site S<sub>2</sub>.



La dernière étape consiste à la réaction de l'ion hydronium formé avec un ion de chlore:



Le site S<sub>1</sub> sur lequel une molécule de HNO<sub>3</sub> s'adsorbe initialement est libéré lorsque HNO<sub>3</sub>(ads) migre vers le site S<sub>2</sub> recouvert de H<sub>2</sub>O. Une partie du NaCl de la phase massique est dissout dans l'eau tandis que les molécules adsorbées de HNO<sub>3</sub> migrent vers le site S<sub>2</sub> et sont converties en ions hydroniums selon la réaction 6.3. Les ions hydroniums réagissent avec Cl<sup>-</sup> du HCl adsorbé qui sera éventuellement libéré en phase gazeuse. Le NaNO<sub>3</sub> qui se forme à la surface selon la réaction 6.3 n'est pas réactif, distribué au hasard à la surface sous forme de cristallites<sup>12</sup>. De plus, la diffusion ionique de NaNO<sub>3</sub> est importante et prévient la passivation de la surface qui pourrait survenir par la formation d'un revêtement de NaNO<sub>3</sub>.

Plus la quantité d'eau adsorbée sur les aérosols de NaCl non déliquescents sera importante, plus H<sub>2</sub>O pourra occuper les défauts de surface permettant à la réaction 6.3 d'être importante et explique l'augmentation de  $\gamma(\text{HNO}_3)$  avec l'humidité relative. Nous concluons que la réaction de HNO<sub>3</sub> sur des aérosols de sel humidifiés pourrait participer à la volatilisation des halogènes inorganiques de façon importante puisque  $\gamma = 0.1$  à  $hr = 25\%$  et serait supérieur à 0.2 à 75% d'humidité relative selon la littérature.<sup>10</sup>

### 6.3 Références

- (1) Neuman, J. A.; Huey, L. G.; Ryerson, T. B.; Fahey, D. W.: Study of inlet materials for sampling atmospheric nitric acid, *Environmental Science & Technology*, 33, 1133-1136, (1999).
- (2) Leu, M. T.; Timonen, R. S.; Keyser, L. F.: Heterogeneous reactions of HNO<sub>3</sub>(g)+NaCl(s) → HCl(g)+NaNO<sub>3</sub>(s) and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g)+NaCl(s) → ClNO<sub>2</sub>(g)+NaNO<sub>3</sub>(s) *Journal of Physical Chemistry A*, 99, 13203-13212, (1995).
- (3) Fenter, F. F.; Caloz, F.; Rossi, M. J.: Kinetics of Nitric-Acid Uptake by Salt, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 9801-9810, (1994).
- (4) Zangmeister, C. D.; Pemberton, J. E.: Raman spectroscopy of the reaction of sodium chloride with nitric acid: Sodium nitrate growth and effect of water exposure, *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 3788-3795, (2001).
- (5) Davies, J. A.; Cox, R. A.: Kinetics of the heterogeneous reaction of HNO<sub>3</sub> with NaCl: Effect of water vapor *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 7631-7642, (1998).
- (6) Hoffman, R. C.; Kaleuati, M. A.; Finlayson-Pitts, B. J.: Knudsen cell studies of the reaction of gaseous HNO<sub>3</sub> with NaCl using less than a single layer of particles at 298 K: A modified mechanism *Journal of Physical Chemistry A*, 107, 7818-7826, (2003).
- (7) Hemminger, J. C.; Ghosal, S.; Inazu, K.; Newberg, J. T.: Bromine surface segregation in Br-doped NaCl: Implications for ozone loss in the Arctic, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 223, C52-C53, (2002).
- (8) Rossi, M. J.: Heterogeneous reactions on salts, *Chemical Reviews* 103, 4823-4882, (2003).
- (9) De Haan, D. O.; Finlayson-Pitts, B. J.: Knudsen cell studies of the reaction of gaseous nitric acid with synthetic sea salt at 298 K, *Journal of Physical Chemistry A*, 101, 9993-9999, (1997).
- (10) Abbatt, J. P. D.; Waschewsky, G. C. G.: Heterogeneous interaction of HOBr, HNO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> with deliquescent NaCl aerosols at room temperature, *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 3719-3725, (1998).
- (11) Brown, R. L.: Tubular flow reactors with first-order kinetics, *Journal of Research*, 83, 1-8, (1978).
- (12) Laux, J. M.; Fister, T. F.; Finlayson-Pitts, B. J.: x-ray photoelectron spectroscopy studies of the effect of water vapor on ultrathin nitrate layers on NaCl, *Journal of Physical Chemistry A*, 100, 18891-18897, (1996).

## Chapitre 7

### 7. Production de HOCl dans un réacteur photochimique

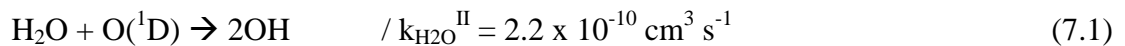
#### 7.1 Introduction

Initialement, le but était de former des sources stables de HOBr et de HOCl par la réaction de radicaux OH avec Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> et ICl, afin d'obtenir des sources pures. Il n'a malheureusement pas été possible d'utiliser cette technique puisque les concentrations de HOCl et HOBr étaient trop petites compte tenu de la sensibilité du système de détection décrit dans le chapitre 2. Le présent chapitre montre les résultats relatifs aux essais réalisés.

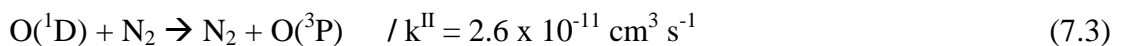
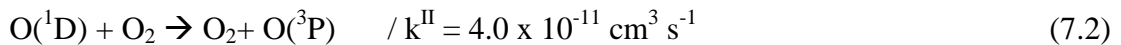
## 7.2. Radicaux OH

### 7.2.1 Mécanisme de formation des OH par photolyse de l'ozone en présence de H<sub>2</sub>O(g)

Une pression partielle minimum de H<sub>2</sub>O est nécessaire dans le réacteur afin de produire des radicaux OH. Comme on l'a vu dans le chapitre 1, une partie des OH atmosphériques sont formés par la photolyse de l'ozone, dont l'un des produits (O(<sup>1</sup>D)) réagit avec H<sub>2</sub>O(g) selon la réaction suivante<sup>1</sup>:



La réaction 7.1 est compétitive avec l'effet des chocs moléculaires qui désactivent O(<sup>1</sup>D) selon les réactions 7.2 et 7.3 dont les valeurs de k<sup>II</sup> sont tirées de DeMore et al.<sup>1</sup>:



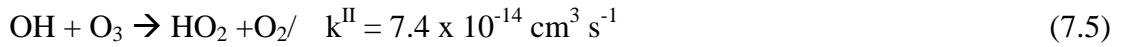
Dans l'air, il y a environ 21% de O<sub>2</sub> et 79% de N<sub>2</sub> ce qui permet de calculer le taux de désactivation moyen de O(<sup>1</sup>D) dans l'air, c'est-à-dire que  $k_{\text{air}}^{\text{II}} = (0.21 \times 4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) + (0.79 \times 2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) = 2.89 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  pour la réaction 7.4 :



La constante cinétique de second ordre donnée dans l'équation 7.1 est environ dix fois plus grande que celle de l'équation 7.4. On estime le temps de réaction moyen  $t$  des réactions 7.1 et 7.4 en calculant  $t = 1/k^{\text{I}}$ , où  $k^{\text{I}}$  est la constante pseudo premier ordre donnée par  $k^{\text{II}}[\text{X}]$  (X= air, H<sub>2</sub>O).

Par exemple, pour une humidité relative (hr) de 90% à 23°C,  $t_{\text{désactivation}} = (k_{\text{air}}^{\text{II}}[\text{air}])^{-1} = (2.89 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})^{-1} \times (2.35 \times 10^{19} \text{ molécule cm}^3)^{-1} = 1.5 \text{ ns}$  et  $t_{\text{OH production}} = (k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}}[\text{H}_2\text{O}])^{-1} = (2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})^{-1} \times (5.2 \times 10^{17} \text{ molécule cm}^3)^{-1} = 9 \text{ ns}$ . Cela signifie que pour un taux d'humidité élevé, la désactivation de O(<sup>1</sup>D) est six fois plus rapide comparée à la production de radicaux OH tandis qu'à un taux d'humidité de 45% la désactivation de O(<sup>1</sup>D) est douze fois plus rapide. A priori, plus la valeur de hr est grande, plus la formation des OH devrait être

facilité. Finalement, une concentration d'ozone trop importante pourrait mener à la destruction de  $O_3$  par les radicaux OH selon la réaction suivante<sup>2</sup> :



Sous nos conditions expérimentales, une concentration maximum d'ozone de  $6 \times 10^{15}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  a été utilisée et on obtient  $t = (7.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})^{-1} \times (6 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3})^{-1} = 2 \text{ ms}$ . Les concentrations d'ozone utilisées (entre  $2 \times 10^{13}$  et  $6 \times 10^{15}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ ) ici n'influencent donc pas de façon significative [OH] puisque la constante pseudo premier ordre de formation est plus grande d'au moins cinq ordres de grandeur comparée à celle qui caractérise leur destruction.

### 7.2.2 : Mécanisme de formation de OH par photodissociation de HONO

La photolyse de HONO entre 300 à 400 nm est donnée par la réaction suivante :



La constante de photodissociation pour HONO a été calculée en utilisant le spectre d'émission de la lampe UV. On obtient  $k_{ph}(HONO) = \int \sigma(\nu) I_0(\nu) d\nu = 4.76 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour une finesse d'intégration de  $\Delta\lambda = 5 \text{ nm}$  dans l'intervalle 300 à 400 nm. Lorsque la concentration de HONO est grande, il peut réagir avec lui-même avant d'être photodissocié et former ainsi du  $NO_2$ ,  $NO$  et  $H_2O$  selon la réaction<sup>3</sup> 7.7:



Puisque  $NO_2$  absorbe fortement dans l'intervalle 300 à 500 nm, la constante de photodissociation de  $NO_2$  a également été calculée et donne  $5.75 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . La constante de dissociation de  $NO_2$  est dix fois plus importante comparée à celle calculée pour HONO. Effectivement,  $5.75 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} / (4.76 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} + 5.75 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}) = 92\%$  des photons sont absorbés par  $NO_2$ . De plus,  $NO_2$  possiblement formé par la réaction 7.7 pourrait contribuer à détruire les radicaux OH par la réaction suivante<sup>4</sup> :

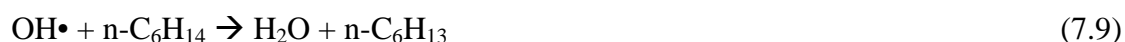


Même en faible concentration, la présence de  $\text{NO}_2$  pourrait réduire de façon considérable le nombre de photons disponibles pour photodissocier HONO et produire des radicaux OH.

### 7.3. Détermination du nombre de radicaux OH

#### 7.3.1 Mesure du nombre de radicaux OH par photolyse d'ozone dans une atmosphère d'air humidifiée

Afin d'estimer le nombre de radicaux OH produits par  $\text{cm}^3$  dans le réacteur impliquant  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  et un rayonnement UV, le taux de disparition d'un hydrocarbure donné doit être mesuré en présence de OH. Dans le présent travail, l'hexane a été utilisé afin d'estimer [OH] par la réaction bimoléculaire suivante:



Où le taux de disparition de l'hexane  $\Delta F_{\text{hexane}}$  est relié à [hexane] et [OH] par la constante bimoléculaire  $k^{\text{II}}$  ( $5.3 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$  pour hexane)<sup>5</sup> :

$$\Delta F_{\text{hexane}} = k^{\text{II}} [\text{hexane}]_0 [\text{OH}] V \quad (7.10)$$

Dans l'exemple de la Figure 7.1, on introduit dans le réacteur photochimique des concentrations d'hexane et d'ozone respectivement de  $[\text{hexane}]_0 = 2 \times 10^{15}$  et  $[\text{O}_3] = 5 \times 10^{14}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  à  $hr = 90\%$  et  $23^\circ\text{C}$ . Le signal MS pour l'hexane est mesuré à m/e 86 et est en régime stationnaire pour  $t < 350$  s. Ce qui implique que l'hexane n'est pas dégradé en présence d'ozone.



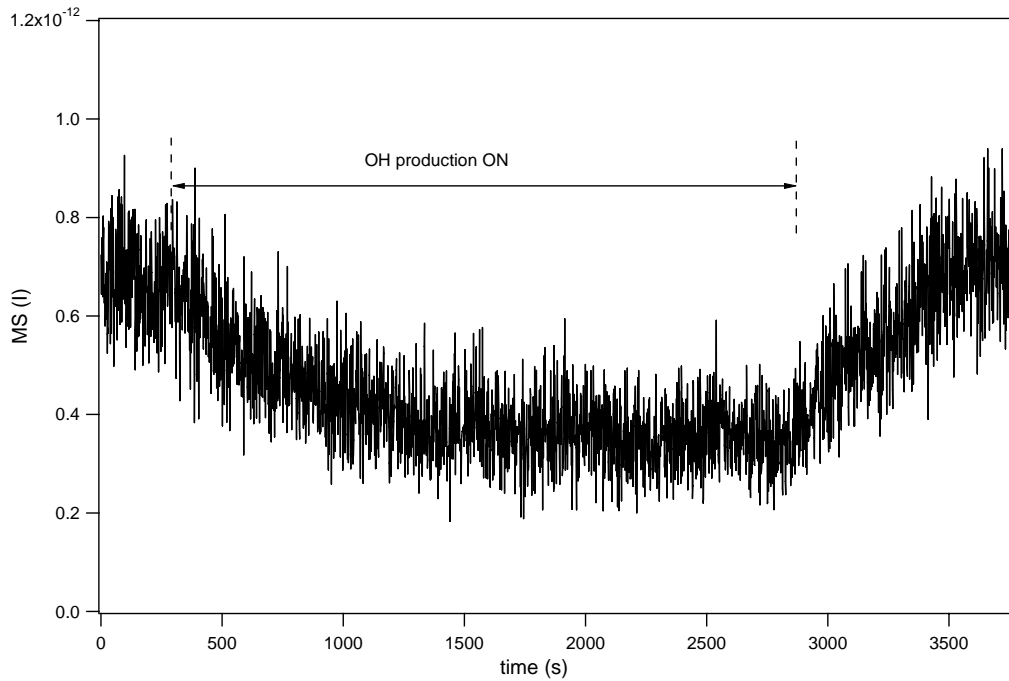


Figure 7.1 : Décroissance du signal MS de l'hexane à m/e 86 par la production de radicaux OH pour un temps de résidence de 60 s. Les concentrations initiales d'hexane et d'ozone sont respectivement de  $2 \times 10^{15}$  et  $5 \times 10^{14}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  avec  $h\nu = 90\%$  à  $23^\circ\text{C}$ .

Lorsque la lampe UV est enclenchée à  $t = 350$  s, la production de radicaux OH commence et on assiste à une diminution du signal MS à m/e 86. Puisque la disparition de la vapeur d'hexane suit une loi de second ordre d'après l'équation 7.10, le taux de disparition  $\Delta F_{\text{hexane}}$  doit être proportionnel à [hexane] comme illustré sur la Figure 7.2 :

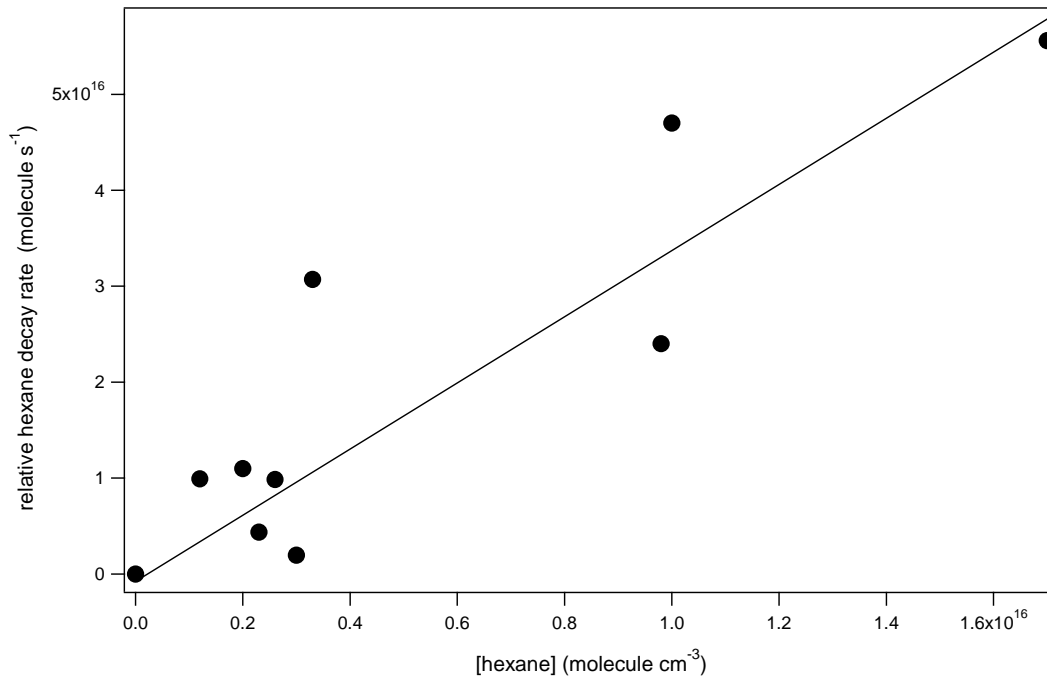


Figure 7.2: relation linéaire entre le taux de disparition de la vapeur d'hexane  $\Delta F_{\text{hexane}}$  en fonction de la concentration initiale d'hexane pour  $[\text{hexane}]_0 = 2 \times 10^{15}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ ,  $[\text{O}_3] = 5 \times 10^{14}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  et  $h\nu = 90\%$  à  $23^\circ\text{C}$ .

On observe une relation linéaire dans la Figure 7.2 entre  $\Delta F_{\text{hexane}}$  et  $[\text{hexane}]$  dont la pente vaut  $\Delta F_{\text{hexane}}/[\text{hexane}]$ . Cela implique que pour des conditions d'humidités relatives et concentrations de  $\text{O}_3$  gardées constantes,  $[\text{OH}]$  demeure constant et est indépendant de  $[\text{Hexane}]$ . Dans cet exemple, on obtient  $[\text{OH}] = 0.9 \times 10^9$  radicaux  $\text{cm}^{-3}$ . Il faut donc changer les conditions d'humidité relative ainsi que  $[\text{O}_3]$  afin d'optimiser  $[\text{OH}]$ . A cette fin, plusieurs expériences ont été réalisées. Puisque l'on sait que  $[\text{hexane}] \gg [\text{OH}]$  dans l'équation 7.10, on définit la constante de pseudo premier ordre  $k_{\text{pseudo}}^{\text{I}} = k^{\text{II}}[\text{hexane}]$  ce qui réduit l'équation à :

$$\Delta F_{\text{hexane}} = k_{\text{pseudo}}^{\text{I}}[\text{OH}]V \quad (7.11)$$

L'ensemble des expériences est résumé dans la Table 7.1 :

Table 7.1: Calcul de [OH] pour différentes conditions expérimentales.

[Hexane] ( $10^{15}$ molécule $\text{cm}^{-3}$ )	[O <sub>3</sub> ] ( $10^{15}$ molécule $\text{cm}^{-3}$ )	[OH] ( $10^9$ radicaux $\text{cm}^{-3}$ )	Temps de séjour t (s)	Humidité relative hr (%)
23	6	0.55	97	75
3.3	0.7	2.7	65	50
1.2	0.7	2.4	65	50
2.6	0.04	1.1	60	90
10	0.02	1.2	60	90
3	0.50	0.19	120	90
3	1	0.88	120	90
3	0.5	0.90	60	70
9.8	3.9	0.71	120	90
3	1	0.78	60	70
3	0.5	-	60	20
3	1	-	60	20
3	0.5	-	60	0
10	2	-	60	0
10	1.5	-	65	0
17	3.2	0.95	120	90
3.3	0.5	1.7	60	90
2	0.5	0.9	60	90

Il s'avère que la concentration maximale de OH produite est d'environ  $3 \times 10^9$  radicaux  $\text{cm}^{-3}$  en utilisant  $t = 65$  s,  $hr = 50\%$  et  $[\text{O}_3] = 7 \times 10^{14}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ . Ce qui est environ un facteur de 30 fois plus petit que Chen et al.<sup>6</sup>

### 7.3.2 Mesure de la production de radicaux OH par la photolyse de HONO

Une autre façon de produire des radicaux OH est de photodissocier l'acide nitreux (HONO) par des UV dans le réacteur photochimique. HONO est produit par la réaction hétérogène de la vapeur de HNO<sub>3</sub> ou HCl en passant au travers d'un sel de KNO<sub>2</sub> selon les réactions suivantes :



HONO est formé dans le réacteur photochimique et ensuite mesuré à m/e 47 comme montré dans la Figure 7.3 :

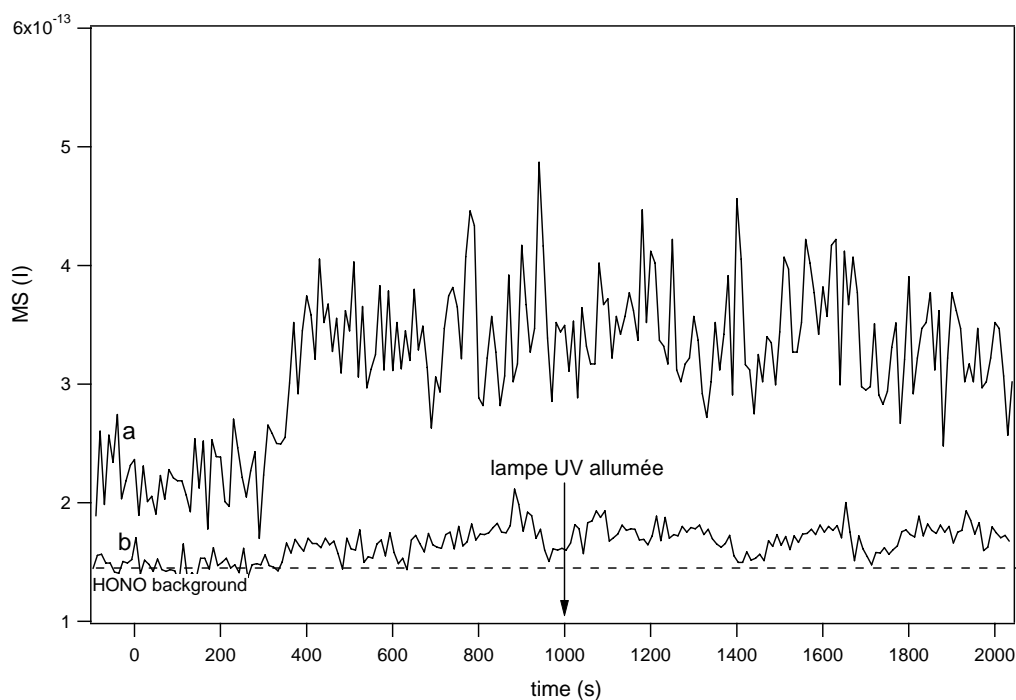


Figure 7.3 : a)  $\text{NO}_2$  formé et mesuré à m/e 46, b) HONO mesuré à m/e 47. De la vapeur de  $\text{HNO}_3$  est admise au travers d'un sel de  $\text{KNO}_2$  à  $t = 200$  s menant à la formation de HONO avec une limite supérieure de  $5 \times 10^{15}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ .

Dans l'exemple de la Figure 7.3, on considère que si la totalité de  $\text{HNO}_3$  est transformé en HONO, la concentration maximum est  $[\text{HONO}]_{\text{max}}$  dans le réacteur photochimique. Dans les faits, une partie du HONO est transformé en  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$  selon la réaction 7.7 qui contribue à m/e 46 dans la Figure 7.3, tandis que la contribution de HONO à m/e 46 est moins de 1% de m/e 47. Avant d'enclencher la lampe UV, de la vapeur d'hexane est introduite dans le réacteur en présence de HONO. Dans la Figure 7.3, la lampe UV est enclenchée à  $t = 1000$  s et conduit à la formation de OH par photodissociation de HONO selon la réaction 7.7. Aucune diminution mesurable de m/e 47 est observée tandis qu'une légère diminution de m/e 46 est visible. Ce qui suppose que peu de radicaux OH sont produits. Heureusement, la décroissance de [hexane] nous a permis d'estimer le nombre de radicaux OH présents dans le réacteur en utilisant l'équation 7.9. Pour différentes valeurs de  $[\text{HONO}]_{\text{max}}$ , on évalue [OH]. Les couples de points ( $[\text{OH}], [\text{HONO}]_{\text{max}}$ ) sont tracés dans la Figure 7.4 :

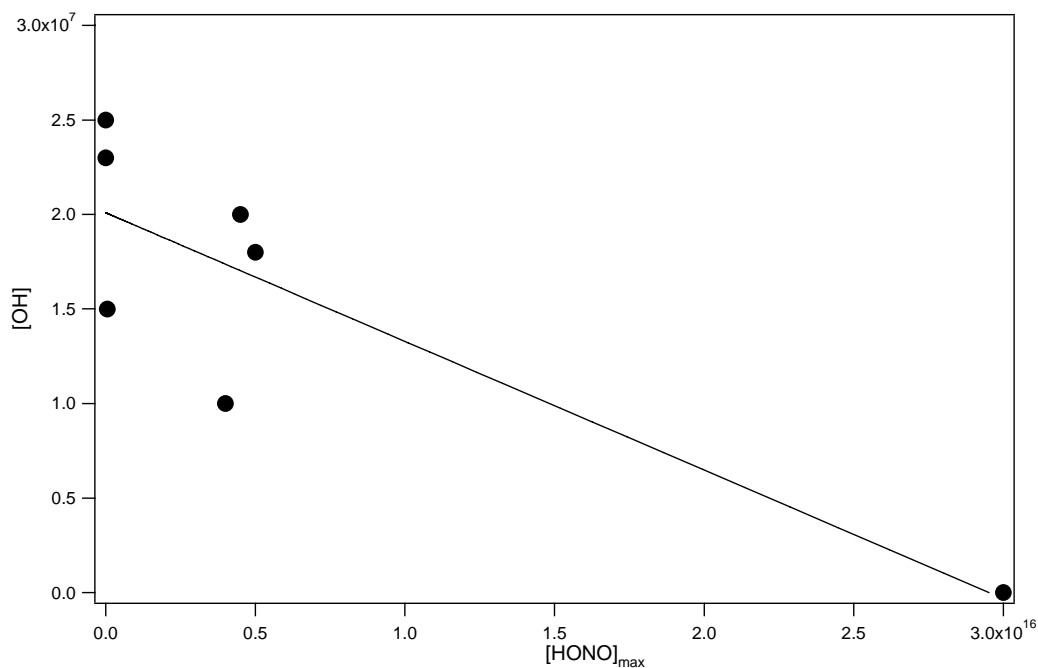
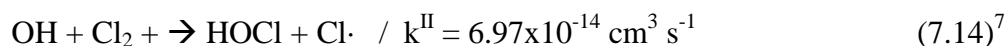


Figure 7.4 :  $[\text{OH}]$  calculé en fonction de  $[\text{HONO}]_{\text{max}}$  dans le réacteur. L'ordonnée à l'origine donne  $[\text{OH}]_{\text{max}}$  pour une concentration de  $\text{HONO}(\text{NO}_2)$  qui tend vers zéro.

Pour des concentrations calculées de  $[\text{HONO}]_{\text{max}}$  de  $10^{11}$  molécules admises dans le réacteur, il est impossible de mesurer un signal MS à  $m/e$  47 ainsi qu'à  $m/e$  46 ( $\text{NO}_x$ ). Par contre, il est possible de mesurer une décroissance d'hexane et d'estimer le nombre de radicaux OH. Sur la Figure 7.4 plus la concentration de  $[\text{HONO}]_{\text{max}}$  est petite, plus la concentration en radicaux OH formés est grande. Cela s'explique par le fait que le taux de conversion de HONO en  $\text{NO}_2$ , selon la réaction, est réduit. Le  $\text{NO}_2$  est alors moins disponible pour absorber les UV ou pour réagir avec les radicaux OH selon la réaction 7.8. Cette méthode n'est donc pas appropriée afin de produire une grande quantité de radicaux OH. En effet, pour  $[\text{HONO}]_{\text{max}}$  tendant vers zéro ( $\text{NO}_2 \rightarrow 0$ ),  $[\text{OH}]_{\text{max}}$  tend vers  $2 \times 10^7$  radicaux OH  $\text{cm}^{-3}$  selon la Figure 7.4.

### 7.4 Tentative de formation de HOCl dans le réacteur photochimique

Nous avons utilisé la photolyse d'ozone en présence de vapeur d'eau pour tenter de former du HOCl. Cette technique est plus efficace dans la production des OH comparée à la photolyse de HONO. Dans ce qui suit, les conditions expérimentales ont été ajustées afin d'obtenir  $[OH] \approx 3 \times 10^9$  radicaux  $\text{cm}^{-3}$  selon la Table 7.1. Afin de former une source stable de HOCl, les réactions  $OH + Cl_2$  et  $OH + ICl$  ont été tentées :



Le but initial était d'utiliser le réacteur photochimique afin de produire HOCl, HOBr et HOI. Cependant, il n'est pas toujours possible de former HOCl en concentration suffisante pour la détection MS ou celui-ci est trop faible pour être exploité, c'est-à-dire que l'on obtient un rapport signal sur bruit de  $S/B < 1$  comme montré dans la Figure 7.5.

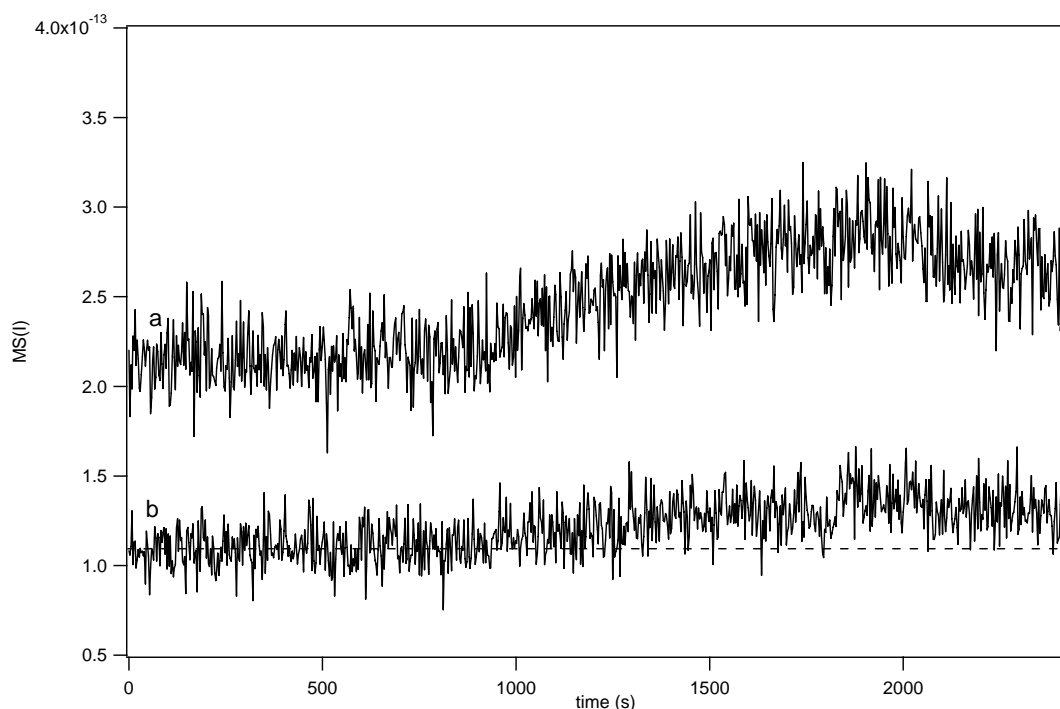


Figure 7.5: signaux MS de  $Cl_2O$  (a) et HOCl (b) en fonction du temps pour une concentration initiale de  $Cl_2$  de  $5 \times 10^{14}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  pour  $[OH] = 3 \times 10^9$  radicaux  $\text{cm}^{-3}$ ,  $t = 65$  s,  $hr = 50\%$ .

On calcule la concentration de HOCl qui devrait être obtenue dans le réacteur pour  $[OH] = 2.7 \times 10^9$  (Table 7.1), avec  $[Cl_2]_0 = 5 \times 10^{14}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  et on obtient un taux de formation de HOCl;  $F_{HOCl} = V k^{II} [Cl_2]_0 [OH] = 6.1 \times 10^{13}$  molécule  $\text{s}^{-3}$ . Ce qui équivaut à  $[HOCl] = 5.60 \times$

$10^{12}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  avec  $k^I = k^{II}[\text{Cl}_2]$ . Cette valeur de  $[\text{HOCl}]$  correspond approximativement à la limite de détection de la plupart des gaz pouvant être calibrés de façon absolue tel que le  $\text{Cl}_2$  ( $[\text{Cl}_2]_{\text{limite}} > 8 \times 10^{12}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ ) dans le réacteur photochimique. Si la concentration de  $\text{Cl}_2$  est augmentée d'un facteur de 10, la formation de  $[\text{HOCl}]$  n'est pas améliorée.

Sans résultat satisfaisant en utilisant la réaction 7.14, une nouvelle série d'expériences a été tentée avec la réaction de radicaux OH et de ICl. Effectivement, la constante de vitesse deuxième ordre de la réaction 7.15 est quatre cent fois plus grande comparée avec celle de la réaction 7.14. Malheureusement, ICl étant un gaz très collant, il bouche rapidement le capillaire de quartz et aucune mesure ne peut être effectuée. Les paramètres expérimentaux utilisés pour les réactions 7.14 et 7.15 sont résumés dans la Table 7.2 :

Table 7.2: paramètres expérimentaux pour la formation de HOCl dans le réacteur photochimique par la photolyse d'ozone en présence de vapeur d'eau.

$[\text{O}_3]$ ( $10^{15}$ molécule $\text{cm}^{-3}$ )	$[\text{Cl}_2]$ ( $10^{15}$ molécule $\text{cm}^{-3}$ )	hr (%)	Temps de séjour (s)
0.03	0.1	5	12
0.06	0.5	20	30
0.1	1.0	50	65
1.0	4.0	70	120
0.7	0.5	50	65

En conclusion, nos conditions expérimentales ne permettent pas de produire de grandes concentrations en radicaux OH, et de produire des concentrations suffisantes de HOCl. Par conséquent, l'utilisation d'une source conventionnelle a été adoptée, décrite dans le chapitre 2.

## 7.5 Références

- (1) DeMore, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J.: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12, JPL Publication, 97, 1 - 266, (1997).
- (2) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species, Atmospheric Chemical Physics, 4, 1461-1738, (2004).
- (3) Kaiser, E. W.; Wu, C. H.: A kinetic study of the gas phase formation and decomposition reactions of nitrous acid, Journal of Physical Chemistry, 81, 1701-1706, (1977).
- (4) Donahue, N. M.; Mohrschladt, R.; Dransfield, T. J.; Anderson, J. G.; Dubey, M. K.: Constraining the Mechanism of OH + NO<sub>2</sub> Using Isotopically Labeled Reactants: Experimental Evidence for HOONO Journal of Physical Chemistry A, 105, 1515 - 1520, (2001).
- (5) DeMore, W. B.; Bayes, K. D.: Rate constants for the reactions of hydroxyl radical with several alkanes, cycloalkanes, and dimethyl ether, Journal of Physical Chemistry A, 103, 2649 - 2654, (1999).
- (6) Chen, L.; Kutsuna, S.; Tokuhashi, K.; Sekiya, A.: New technique for generating high concentrations of gaseous OH radicals in relative rate measurements, International Journal of Chemical Kinetics, 35, 317-325, (2003).
- (7) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J.: Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry, Journal of Physical Chemistry, 26, 521 - 1011, (1997).
- (8) Loewenstein, L. M.; Anderson, J. G.: Rate and product measurements for the reactions of OH with I<sub>2</sub> and ICl at 298K: Separation of gas-phase and surface reaction components, Journal of Physical Chemistry, 89, 5371-5379, (1985).
- (9) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F. J.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J.: Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry Web Version, December 2001, 1-56, (2001).



## Conclusions générales

La cinétique de condensation et d'évaporation de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  interagissant avec la glace sont d'importants paramètres dont les valeurs varient selon le type de glace, tandis que la pression d'équilibre  $P_{\text{eq}}$  est identique en fonction de  $T$  donné. La mesure de  $k_c$  et de  $J_{\text{ev}}$  permet de déterminer le temps de vie des particules de glace dans la troposphère sous-saturée en  $\text{H}_2\text{O}$  ou leur croissance en atmosphère sur-saturée. Nous avons également montré que le temps de vie  $t_{\text{ev}}$  des particules de glace dans la troposphère pourrait être au minimum cinq fois plus important en considérant nos valeurs mesurées de  $J_{\text{ev}}$  comparées au maximum théorique  $J_{\text{ev}}^{\text{max}}$  pour  $\gamma = 1$ . Lorsque  $\gamma < 1$ ,  $t_{\text{ev}}$  est plus grand que pour le cas  $\gamma = 1$ . Plus la valeur de  $t_{\text{ev}}$  est grande, plus l'effet des réactions hétérogènes qui surviennent sur les particules de glace contribue de façon significative à l'activation des halogènes. Par contre, nous avons constaté que la diffusion limite l'évaporation des particules pour un diamètre supérieur à un micron tandis que les paramètres cinétiques sont seuls à contrôler l'évaporation des particules sub-microniques. La dépendance négative de  $k_c$  avec  $T$  suggère un mécanisme complexe d'interaction de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  avec son solide. Ce mécanisme complexe implique la présence de précurseurs qui expliquent pourquoi il est impossible de saturer en  $\text{H}_2\text{O}$  la surface des glaces étudiées. Dans le cadre des expériences, il a été constaté que le changement abrupt de pente de  $k_c$  observé sur une représentation Arrhénius serait dû au changement relatif des constantes de vitesse élémentaires reliées à l'évaporation et au réarrangement des précurseurs dans la phase massique de la glace.

Dans un autre ordre d'idées, la glace se trouvant sous la couche planétaire marine pourrait aussi jouer un rôle dans le processus d'activation des halogènes. En effet, les glaces marines qui se forment dans les zones polaires concentrent le sel à la surface et sur la neige. Le sel se retrouve en contact avec les gaz atmosphériques halogénés en faible concentration. Comme il a été démontré dans ce travail, la réaction de HOCl avec des glaces salées à 200 K pour des températures des zones polaires en hiver pourrait contribuer à la libération de  $\text{Cl}_2$  dans une proportion maximum de 30%, que se soit sur des solutions congelées de sel marin naturel (NSS) ou de KCl. Selon le modèle utilisé dans la section 4.7, la conversion du HOCl en  $\text{Cl}_2$  dans des proportions de 30% correspondrait aux concentrations typiques retrouvées dans l'atmosphère de l'ordre de 10 ppt. De plus, nos études préliminaires ont montré que l'acidification des glaces pourrait augmenter le taux de conversion de HOCl en  $\text{Cl}_2$ . Par

contre, pour des températures typiques de la couche limite marine dans les zones polaires, c'est-à-dire pour  $T$  compris entre 230 et 250 K, il semble que la conversion de HOCl en  $\text{Cl}_2$  soit considérablement inférieure à 30%. De plus, seulement 0.08% des bromides de surface ont été observés dans un pulse unique de  $\text{Br}_2$  lors d'expériences de capture du mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$ . Même après un cycle de fonte et recongélation de la solution salée de NSS, aucun  $\text{Br}_2$  supplémentaire n'a été observé. Ce qui pourrait être expliqué par le fait que la solution de NSS liquide n'a pas été mécaniquement mélangée lors de la refonte à 300 K. Finalement, les expériences ont montré que  $\gamma$  augmente d'un facteur dix lorsque la concentration du mélange HOCl/ $\text{Cl}_2\text{O}$  diminue du même facteur. Ce phénomène d'inhibition est expliqué par le fait que lorsque le nombre total de collisions diminue, plus de sites sont disponibles pour accueillir le HOCl et la probabilité de capture  $\gamma$  augmente.

La dernière partie de ce travail traite de l'activation des halogènes par l'interaction de gaz tels que les HOX et le  $\text{HNO}_3$  avec des aérosols de sels. Nous avons vu que l'acidité dans les aérosols est essentielle afin d'observer une capture des HOX sur des aérosols de sel marin (NSS) ainsi que sur des aérosols modèles tels que le NaCl acidifié. D'après nos mesures et en utilisant les équations 5.5 et 5.6 qui expriment les diverses contributions de la disparition des gaz atmosphériques de la phase gazeuse, nous avons estimé que la réaction de HOBr sur des aérosols acidifiés de sel se situe entre le régime limitée par le volume et par la surface. Cette réaction de HOBr serait limitée par la surface, exclusivement pour des aérosols de sel acidifiés d'un rayon supérieur à 25  $\mu\text{m}$ . Nous avons également découvert que pour des humidités relatives inférieures à 75%, la capture du HOBr était attribuable à la présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui protonne HOBr en  $\text{H}_2\text{OBr}^+$  qui n'est pas réactif avec  $\text{Cl}^-$ . En revanche, pour  $hr > 75\%$ , la déprotonation de HOBr a lieu et le rend disponible pour réagir avec  $\text{Cl}^-$  pour former du BrCl selon la réaction 5.2. Une diminution inattendue de  $\gamma(\text{HOBr})$  pour  $hr > 75\%$  a été observée sur les aérosols de NSS acidifiés comparé aux aérosols acidifiés de sels modèles de RSS et de NaCl. Nous avons par conséquent proposé que les acides gras ou autres composés organiques contenus dans le NSS permettraient la formation d'un film organique qui réduirait le taux de capture de HOBr dans nos conditions expérimentales.

Des expériences de capture de  $\text{HNO}_3$  ont permis d'obtenir un  $\gamma$  est de l'ordre de 0.1 sur des aérosols de  $\text{NaCl}$  non acidifiés à  $hr = 25\%$ . La réaction de  $\text{HNO}_3$  avec le sel marin pourrait également activer les halogènes par la libération de  $\text{HCl}$  en phase gazeuse selon  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{HCl}$ . Cette réaction ne nécessite pas d'acidité, c'est à dire qu'elle peut survenir sur des aérosols marins fraîchement générés caractérisés par un pH compris entre 8 et 9. De plus, à titre d'information, le  $\text{N}_2\text{O}_5$  qui se trouve en concentration de l'ordre de 200 ppt la nuit pourrait également réagir avec des aérosols de sel marin non-acidifiés et former du  $\text{ClNO}_2$ . Une fois le  $\text{ClNO}_2$  photo dissocié la journée, le chlore atomique ainsi formé participerait à la dégradation des hydrocarbures dans les zones polaires.

## Perspectives

Pour faire suite aux expériences qui ont permis de mesurer les processus de condensation et d'évaporation sur la glace pure, des mesures cinétiques de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  interagissant avec des glaces condensées et contaminées par des gaz atmosphériques tels que  $\text{HCl}$  ou  $\text{HNO}_3$  devraient être entreprises dans un réacteur à écoulement à basse pression. Ces expériences pourraient nous permettre d'estimer le temps de vie des particules troposphériques en présence de contaminants. Ces données pourraient se révéler utiles afin d'être comparées aux mesures cinétiques de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  sur des glaces condensées et contaminées avec  $\text{HCl}$  dans un réacteur statique selon la référence 24 de la section 3.14. L'avantage principal du réacteur à écoulement, comparativement au réacteur statique, est qu'il est possible de mesurer la cinétique d'évaporation et de condensation de  $\text{H}_2\text{O}$  sur différents types de glaces contaminées. Un pas supplémentaire serait d'étudier de quelle façon l'effet d'une contamination par  $\text{HNO}_3$  ou par un mélange  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  influencerait les paramètres cinétiques de  $\text{H}_2\text{O}$  sur différents types de glace.

Sous la couche limite marine, l'activation des halogènes par  $\text{HOCl}$  dans les régions polaires pourrait être plus ou moins importante en fonction de la concentration de  $\text{HOCl}$  et de la température des glaces marines. Nous avons observé dans le présent travail que pour des températures typiques de la couche limite marine, la conversion de  $\text{HOCl}$  en  $\text{Cl}_2$  serait faible mais non négligeable. Néanmoins, nous avons appris que l'acidité permet de soutenir la formation de  $\text{Cl}_2$  lors de la capture de  $\text{HOCl}$  sur des solutions congelées de  $\text{KCl}$  à 200 K. Des expériences de capture de  $\text{HOCl}$  sur des glaces de NSS acidifiés devraient être entreprises afin de quantifier l'influence de l'acidité pour des températures supérieures à 215 K et pour des concentrations de  $\text{HOCl}$  inférieures à  $10^{11}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ . Il serait alors peut-être possible d'observer une formation soutenue de  $\text{Cl}_2$  par la capture de  $\text{HOCl}$ , tandis que l'amplitude de cette conversion pourrait être une fonction du pH de la solution congelée de NSS. Puisque les brouillards polaires contiennent plus de 100 ppt de  $\text{HNO}_3$ , l'acidification des glaces marines dans la couche limite est probable, d'où l'intérêt d'effectuer des expériences de capture de  $\text{HOCl}$  sur des glaces de NSS acidifiés.

Nous avons vu également que la cinétique de capture de HOBr sur les aérosols de NSS acidifiés diminue de façon conséquente comparativement aux aérosols de RSS et de NaCl acidifiés. Nous avons d'ailleurs proposé que la formation d'un film organique surviendrait pour  $h_r > 75\%$  et expliquerait la diminution de  $\gamma(\text{HOBr})$ . Afin de prouver que des substances organiques seraient à l'origine de la diminution de  $\gamma(\text{HOBr})$ , des expériences supplémentaires de capture de HOBr devraient être entreprises sur des aérosols acidifiés de NaCl auxquels un surfactant serait ajouté, tel que l'acide oxalique qui est le plus abondant des composés organiques trouvés dans les aérosols marins. De cette manière, il serait possible de déterminer par exemple si la formation d'un film organique est causée par la présence d'acides gras ou d'autres composés organiques dans les aérosols de sel marin naturel (NSS).



# **Annexe A**

Table A-1 : Constante de vitesse de condensation,  $k_c$ , flux d'évaporation  $J_{ev}$  et pression de vapeur  $P_{eq}$  pour la glace  $C_2$  en utilisant une dose de  $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse de  $H_2O$ .

Température (K)	$k_c$ ( $s^{-1}$ )*	$F_{SS}$ $\pm 5 \times 10^{13}$ (molécule $s^{-1}$ )	$F_{ev}$ (molécule $s^{-1}$ )	$J_{ev}$ (molécule $s^{-1} cm^{-2}$ )	$P_{eq}$ (Torr)
160	$55.7 \pm 1.4$	$3.00 \times 10^{14}$	$(2.65 \pm 0.70) \times 10^{15}$	$(1.50 \pm 0.40) \times 10^{14}$	$(5.90 \pm 1.70) \times 10^{-7}$
160	$48.6 \pm 4.0$	$2.60 \times 10^{14}$	$(2.04 \pm 0.71) \times 10^{15}$	$(1.16 \pm 0.40) \times 10^{14}$	$(5.20 \pm 2.23) \times 10^{-7}$
165	$51.0 \pm 1.4$	$8.63 \times 10^{14}$	$(7.07 \pm 1.10) \times 10^{15}$	$(4.00 \pm 0.62) \times 10^{14}$	$(1.74 \pm 0.32) \times 10^{-6}$
165	$56.6 \pm 1.6$	$7.18 \times 10^{14}$	$(6.44 \pm 1.09) \times 10^{15}$	$(3.65 \pm 0.62) \times 10^{14}$	$(1.43 \pm 0.28) \times 10^{-6}$
170	$47.7 \pm 1.0$	$2.69 \times 10^{15}$	$(2.08 \pm 2.29) \times 10^{16}$	$(1.18 \pm 0.13) \times 10^{15}$	$(5.56 \pm 0.73) \times 10^{-6}$
175	$38.9 \pm 2.3$	$5.72 \times 10^{15}$	$(3.71 \pm 0.51) \times 10^{16}$	$(2.10 \pm 0.29) \times 10^{15}$	$(1.23 \pm 0.24) \times 10^{-5}$
175	$48.0 \pm 1.3$	$5.27 \times 10^{15}$	$(4.10 \pm 0.22) \times 10^{16}$	$(2.32 \pm 0.25) \times 10^{15}$	$(1.10 \pm 0.15) \times 10^{-5}$
180	$43.3 \pm 2.3$	$1.39 \times 10^{16}$	$(9.89 \pm 1.25) \times 10^{16}$	$(5.60 \pm 0.71) \times 10^{15}$	$(3.00 \pm 0.54) \times 10^{-5}$
180	$51.5 \pm 2.1$	$1.49 \times 10^{16}$	$(1.23 \pm 0.14) \times 10^{17}$	$(6.97 \pm 0.80) \times 10^{15}$	$(3.14 \pm 0.49) \times 10^{-5}$
183	$55.3 \pm 1.8$	$2.50 \times 10^{16}$	$(2.20 \pm 0.23) \times 10^{17}$	$(1.24 \pm 0.13) \times 10^{16}$	$(5.26 \pm 0.72) \times 10^{-5}$
185	$34.1 \pm 1.3$	$3.67 \times 10^{16}$	$(2.13 \pm 0.23) \times 10^{17}$	$(1.20 \pm 0.13) \times 10^{16}$	$(8.32 \pm 1.24) \times 10^{-5}$
187	$39.8 \pm 1.4$	$5.40 \times 10^{16}$	$(3.57 \pm 0.38) \times 10^{17}$	$(2.02 \pm 0.22) \times 10^{16}$	$(1.20 \pm 0.17) \times 10^{-4}$
190	$36.3 \pm 3.1$	$8.54 \times 10^{16}$	$(5.22 \pm 0.82) \times 10^{17}$	$(2.96 \pm 0.47) \times 10^{16}$	$(1.94 \pm 0.47) \times 10^{-4}$
190	$41.5 \pm 0.8$	$8.34 \times 10^{16}$	$(5.71 \pm 0.51) \times 10^{17}$	$(3.24 \pm 0.29) \times 10^{16}$	$(1.86 \pm 0.20) \times 10^{-4}$
193	$37.2 \pm 0.9$	$1.40 \times 10^{17}$	$(8.71 \pm 0.83) \times 10^{17}$	$(4.94 \pm 0.47) \times 10^{16}$	$(3.19 \pm 0.38) \times 10^{-4}$
195	$25.2 \pm 1.7$	$1.86 \times 10^{17}$	$(8.46 \pm 1.16) \times 10^{17}$	$(4.79 \pm 0.66) \times 10^{16}$	$(4.60 \pm 0.94) \times 10^{-4}$
197	$25.1 \pm 1.4$	$2.70 \times 10^{17}$	$(1.23 \pm 0.16) \times 10^{18}$	$(6.94 \pm 0.88) \times 10^{16}$	$(6.70 \pm 1.23) \times 10^{-4}$
200	$22.5 \pm 3.1$	$3.38 \times 10^{17}$	$(1.41 \pm 0.18) \times 10^{18}$	$(7.97 \pm 1.79) \times 10^{16}$	$(8.68 \pm 1.67) \times 10^{-4}$
200	$20.3 \pm 2.5$	$4.22 \times 10^{17}$	$(1.63 \pm 0.32) \times 10^{18}$	$(9.21 \pm 1.80) \times 10^{16}$	$(1.11 \pm 0.36) \times 10^{-3}$
205	$16.3 \pm 1.0$	$6.63 \times 10^{17}$	$(2.78 \pm 0.37) \times 10^{18}$	$(1.58 \pm 0.21) \times 10^{17}$	$(2.39 \pm 0.46) \times 10^{-3}$
209	$11.6 \pm 0.8$	$1.11 \times 10^{18}$	$(3.62 \pm 0.51) \times 10^{18}$	$(2.10 \pm 0.29) \times 10^{17}$	$(4.43 \pm 0.93) \times 10^{-3}$

\*corrigé pour la diffusion moléculaire



Table A-2: Constante de vitesse de condensation,  $k_c$ , flux d'évaporation  $J_{ev}$  et pression d'équilibre  $P_{eq}$  pour la glace B.

Température (K)	$k_c^*$ ( $s^{-1}$ )	$F_{SS}$ $\pm 5 \times 10^{13}$ (molécule $s^{-1}$ )	$F_{ev}$ (molécule $s^{-1}$ )	$J_{ev}$ (molécule $s^{-1} cm^{-2}$ )	$P_{eq}$ (Torr)
150	$57.7 \pm 2.4$	$5.66 \times 10^{13}$	$(3.81 \pm 3.80) \times 10^{14}$	$(2.16 \pm 2.15) \times 10^{13}$	$(7.94 \pm 8.22) \times 10^{-8}$
155	$48.4 \pm 3.5$	$1.35 \times 10^{14}$	$(7.96 \pm 4.09) \times 10^{14}$	$(4.51 \pm 2.32) \times 10^{13}$	$(2.01 \pm 1.18) \times 10^{-7}$
160	$48.0 \pm 4.5$	$2.88 \times 10^{14}$	$(1.71 \pm 0.58) \times 10^{15}$	$(9.68 \pm 3.28) \times 10^{13}$	$(4.41 \pm 1.91) \times 10^{-7}$
165	$37.5 \pm 4.7$	$7.48 \times 10^{14}$	$(3.68 \pm 0.96) \times 10^{15}$	$(2.08 \pm 0.55) \times 10^{14}$	$(1.23 \pm 0.48) \times 10^{-6}$
170	$35.8 \pm 4.6$	$2.39 \times 10^{15}$	$(1.15 \pm 0.25) \times 10^{16}$	$(6.50 \pm 1.43) \times 10^{14}$	$(4.09 \pm 1.43) \times 10^{-6}$
175	$37.4 \pm 3.0$	$4.98 \times 10^{15}$	$(2.50 \pm 0.40) \times 10^{16}$	$(1.41 \pm 0.23) \times 10^{15}$	$(8.66 \pm 2.10) \times 10^{-6}$
180	$36.0 \pm 2.2$	$1.49 \times 10^{16}$	$(7.35 \pm 0.99) \times 10^{16}$	$(4.16 \pm 0.57) \times 10^{15}$	$(2.68 \pm 0.53) \times 10^{-5}$
187	$29.0 \pm 4.4$	$5.30 \times 10^{16}$	$(2.24 \pm 0.50) \times 10^{17}$	$(1.27 \pm 0.28) \times 10^{16}$	$(1.04 \pm 0.39) \times 10^{-4}$
190	$26.7 \pm 3.3$	$8.17 \times 10^{16}$	$(3.26 \pm 0.64) \times 10^{17}$	$(1.85 \pm 0.36) \times 10^{16}$	$(1.65 \pm 0.53) \times 10^{-4}$
195	$22.2 \pm 3.7$	$1.74 \times 10^{17}$	$(6.12 \pm 1.46) \times 10^{17}$	$(3.47 \pm 0.83) \times 10^{16}$	$(3.77 \pm 1.53) \times 10^{-4}$
200	$16.3 \pm 4.1$	$3.72 \times 10^{17}$	$(1.20 \pm 0.34) \times 10^{18}$	$(6.78 \pm 1.93) \times 10^{16}$	$(8.59 \pm 4.27) \times 10^{-4}$
205	$12.9 \pm 1.8$	$6.73 \times 10^{17}$	$(1.68 \pm 0.35) \times 10^{18}$	$(9.53 \pm 1.97) \times 10^{16}$	$(1.83 \pm 0.63) \times 10^{-3}$

\*corrigé pour la diffusion moléculaire

Table A-3: Constante de vitesse,  $k_c$ , flux d'évaporation  $J_{ev}$  et pression d'équilibre  $P_{eq}$  pour la glace SC pour une dose de  $H_2O$  de  $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse

Température (K)	$k_c^*$ ( $s^{-1}$ )	$F_{SS}$ $\pm 5 \times 10^{13}$ # $s^{-1}$	$F_{ev}$ (molécule $s^{-1}$ )	$J_{ev}$ (molécule $s^{-1} cm^{-2}$ )	$P_{eq}$ (Torr)
165	$44.90 \pm 2.12$	$7.68 \times 10^{14}$	$(5.63 \pm 1.03) \times 10^{15}$	$(3.19 \pm 0.58) \times 10^{14}$	$(1.58 \pm 0.36) \times 10^{-6}$
170	$47.21 \pm 3.50$	$2.07 \times 10^{15}$	$(1.59 \pm 0.27) \times 10^{16}$	$(8.98 \pm 1.52) \times 10^{14}$	$(4.29 \pm 1.04) \times 10^{-6}$
175	$33.36 \pm 4.48$	$4.06 \times 10^{15}$	$(2.31 \pm 0.50) \times 10^{16}$	$(1.31 \pm 0.29) \times 10^{15}$	$(8.99 \pm 3.16) \times 10^{-6}$
180	$26.97 \pm 3.19$	$1.53 \times 10^{16}$	$(7.35 \pm 1.41) \times 10^{16}$	$(4.16 \pm 0.80) \times 10^{15}$	$(3.58 \pm 1.11) \times 10^{-5}$
190	$17.57 \pm 3.88$	$6.51 \times 10^{16}$	$(2.26 \pm 0.66) \times 10^{17}$	$(1.28 \pm 0.38) \times 10^{16}$	$(1.74 \pm 0.89) \times 10^{-4}$
200	$7.95 \pm 2.27$	$2.81 \times 10^{17}$	$(5.96 \pm 2.12) \times 10^{17}$	$(3.38 \pm 1.20) \times 10^{16}$	$(1.04 \pm 0.67) \times 10^{-3}$

\*corrigé pour la diffusion moléculaire

Table A-4: Constante de vitesse,  $k_c$ , flux d'évaporation  $J_{ev}$  et pression d'équilibre  $P_{eq}$  pour la glace SC pour une dose de  $H_2O$  de  $9.0 \times 10^{15}$  molécule/pulse

Température (K)	$k_{eff}^*$ ( $s^{-1}$ )	$F_{SS}$ $\pm 5 \times 10^{13} \# s^{-1}$	$F_{ev}$ (molécule $s^{-1}$ )	$J_{ev}$ (molécule $s^{-1} cm^{-2}$ )	$P_{eq}$ (Torr)
165	$32.35 \pm 2.71$	$7.48 \times 10^{14}$	$(4.16 \pm 0.92) \times 10^{15}$	$(2.36 \pm 0.52) \times 10^{14}$	$(1.62 \pm 0.49) \times 10^{-6}$
170	$23.72 \pm 1.90$	$2.07 \times 10^{15}$	$(9.00 \pm 1.57) \times 10^{15}$	$(5.10 \pm 0.89) \times 10^{14}$	$(4.84 \pm 1.24) \times 10^{-6}$
175	$20.87 \pm 1.21$	$4.06 \times 10^{15}$	$(1.60 \pm 0.23) \times 10^{16}$	$(9.06 \pm 1.28) \times 10^{14}$	$(9.93 \pm 1.97) \times 10^{-6}$
180	$22.71 \pm 1.37$	$1.53 \times 10^{16}$	$(6.43 \pm 0.86) \times 10^{16}$	$(3.64 \pm 0.49) \times 10^{15}$	$(3.72 \pm 0.72) \times 10^{-5}$
190	$10.58 \pm 2.05$	$6.51 \times 10^{16}$	$(1.62 \pm 0.43) \times 10^{17}$	$(9.19 \pm 2.44) \times 10^{15}$	$(2.07 \pm 0.95) \times 10^{-4}$

\*corrigé pour la diffusion moléculaire

Table A-5: Constante de vitesse,  $k_c$ , flux d'évaporation  $J_{ev}$  et pression d'équilibre  $P_{eq}$  pour la glace S pour une dose de  $H_2O$  de  $5.0 \times 10^{16}$  molécule/pulse

Température (K)	$k_{eff}^*$ ( $s^{-1}$ )	$F_{SS}$ $\pm 5 \times 10^{13} \# s^{-1}$	$F_{ev}$ (molécule $s^{-1}$ )	$J_{ev}$ (molécule $s^{-1} cm^{-2}$ )	$P_{eq}$ (Torr)
165	$40.74 \pm 5.33$	$8.76 \times 10^{14}$	$(5.91 \pm 1.53) \times 10^{15}$	$(3.35 \pm 0.86) \times 10^{14}$	$(1.82 \pm 0.71) \times 10^{-6}$
175	$48.05 \pm 4.20$	$5.89 \times 10^{15}$	$(4.58 \pm 0.67) \times 10^{16}$	$(2.59 \pm 0.43) \times 10^{15}$	$(1.23 \pm 0.31) \times 10^{-5}$
185	$44.57 \pm 5.86$	$3.18 \times 10^{16}$	$(2.32 \pm 0.71) \times 10^{17}$	$(1.31 \pm 0.27) \times 10^{16}$	$(6.93 \pm 2.32) \times 10^{-5}$
195	$42.32 \pm 3.98$	$1.86 \times 10^{17}$	$(1.30 \pm 0.21) \times 10^{18}$	$(7.34 \pm 1.21) \times 10^{16}$	$(4.19 \pm 1.08) \times 10^{-4}$
202	$31.92 \pm 4.40$	$4.75 \times 10^{17}$	$(2.61 \pm 0.54) \times 10^{18}$	$(1.48 \pm 0.31) \times 10^{17}$	$(1.69 \pm 0.59) \times 10^{-3}$

\*corrigé pour la diffusion moléculaire

Table ESI-6 : Constante de vitesse,  $k_c$ , flux d'évaporation  $J_{ev}$  et pression d'équilibre  $P_{eq}$  pour la glace B en utilisant la méthode des flux compensés « Compensated Flow Method » (CFM).

Température (K)	$F_{in} = F_{SS}$ $\pm 5 \times 10^{13} \# s^{-1}$	$P_{eq}$ (Torr)	$k_c^*$ ( $s^{-1}$ ) données sur la glace B+	$F_{ev}$ (molécule $s^{-1}$ )	$J_{ev}$ (molécule $s^{-1} cm^{-2}$ )
170	$2.10 \times 10^{15}$	$(3.78 \pm 0.36) \times 10^{-6}$	$35.6 \pm 4.2$	$(1.05 \pm 0.18) \times 10^{16}$	$(5.97 \pm 0.70) \times 10^{14}$
180	$1.20 \times 10^{16}$	$(2.22 \pm 0.17) \times 10^{-5}$	$37.3 \pm 3.7$	$(6.30 \pm 0.83) \times 10^{16}$	$(3.57 \pm 0.35) \times 10^{15}$
190	$7.80 \times 10^{16}$	$(1.48 \pm 0.11) \times 10^{-4}$	$24.2 \pm 2.7$	$(2.65 \pm 0.37) \times 10^{17}$	$(1.51 \pm 0.17) \times 10^{16}$
200	$4.10 \times 10^{17}$	$(8.00 \pm 0.56) \times 10^{-4}$	$19.2 \pm 3.6$	$(1.11 \pm 0.18) \times 10^{18}$	$(6.28 \pm 0.85) \times 10^{16}$
210	$2.20 \times 10^{18}$	$(4.40 \pm 0.31) \times 10^{-3}$	$13.6 \pm 2.5$	$(4.21 \pm 0.89) \times 10^{18}$	$(2.39 \pm 0.44) \times 10^{17}$

\*corrigé pour la diffusion moléculaire

+moyenné sur les doses en utilisant les données de la figure 3.2

Table A-7: Constante de vitesse,  $k_c$ , flux d'évaporation  $J_{ev}$  et pression d'équilibre  $P_{eq}$  pour la glace B en utilisant TASSM « Two Aperture Steady State Method ».

Température (K)	$F_{ss}(L)$ ( $\pm 5 \times 10^{13} \# s^{-1}$ )	$F_{ss}(S)$ ( $\pm 5 \times 10^{13} \# s^{-1}$ )	$F_{ev}$ (molécule $s^{-1}$ )	$J_{ev}$ (molécule $s^{-1} cm^{-2}$ )	$k_c$ ( $s^{-1}$ )*	$P_{eq}$ (Torr)
175	$1.56 \times 10^{15}$	$7.57 \times 10^{14}$	$(9.6 \pm 6.27) \times 10^{15}$	$(5.42 \pm 3.55) \times 10^{14}$	$36.5 \pm 32.1$	$(3.40 \pm 5.23) \times 10^{-6}$
185	$2.70 \times 10^{16}$	$1.3 \times 10^{16}$	$(1.63 \pm 0.71) \times 10^{17}$	$(9.25 \pm 4.02) \times 10^{15}$	$35.8 \pm 15.9$	$(6.07 \pm 5.34) \times 10^{-5}$
188	$4.00 \times 10^{16}$	$1.99 \times 10^{16}$	$(1.84 \pm 0.66) \times 10^{17}$	$(1.04 \pm 0.38) \times 10^{16}$	$25.6 \pm 9.4$	$(9.67 \pm 7.01) \times 10^{-5}$
192	$6.66 \times 10^{16}$	$3.33 \times 10^{16}$	$(2.96 \pm 1.03) \times 10^{17}$	$(1.68 \pm 0.59) \times 10^{16}$	$24.5 \pm 8.6$	$(1.64 \pm 1.15) \times 10^{-4}$
195	$1.21 \times 10^{17}$	$6.00 \times 10^{16}$	$(5.71 \pm 2.07) \times 10^{17}$	$(3.23 \pm 1.17) \times 10^{16}$	$26.4 \pm 9.6$	$(2.96 \pm 2.15) \times 10^{-4}$
200	$2.42 \times 10^{17}$	$1.22 \times 10^{17}$	$(1.02 \pm 0.34) \times 10^{18}$	$(5.77 \pm 1.94) \times 10^{16}$	$22.8 \pm 7.7$	$(6.20 \pm 4.17) \times 10^{-4}$
205	$5.20 \times 10^{17}$	$2.75 \times 10^{17}$	$(1.68 \pm 0.48) \times 10^{18}$	$(9.52 \pm 2.73) \times 10^{16}$	$15.8 \pm 4.6$	$(1.49 \pm 0.85) \times 10^{-3}$

\*corrigé pour la diffusion moléculaire

$F_{ss}(L)$  et  $F_{ss}(S)$  sont les flux en régime stationnaire en utilisant respectivement les orifices de fuite de 14 et de 4 mm

Table A-8: Effet du temps de séjour moyen de  $H_2O$  sur  $k_c$  en utilisant une dose de  $H_2O$  de  $5 \times 10^{16}$  molécule/pulse sur une glace  $C_2$ .

Temperature (K)	Orifice de fuite (mm)	$k_{esc}$ ( $s^{-1}$ )	Temps de séjour $1/k_{esc}$ de $H_2O$ (s)	$K_{dec}$ ( $s^{-1}$ )	$k_c$ ( $s^{-1}$ )	$\gamma$
190	4	$0.89 \pm 0.03$	1.12	$40.69 \pm 4.15$	$39.80 \pm 4.18$	$0.28 \pm 0.03$
	8	$3.22 \pm 0.15$	0.31	$41.55 \pm 3.78$	$38.33 \pm 3.93$	$0.27 \pm 0.03$
	14	$6.81 \pm 0.20$	0.15	$45.31 \pm 4.12$	$38.50 \pm 4.32$	$0.27 \pm 0.03$
198	4	$0.89 \pm 0.03$	1.12	$14.65 \pm 2.11$	$13.76 \pm 2.14$	$0.10 \pm 0.02$
	8	$3.22 \pm 0.15$	0.31	$15.56 \pm 1.89$	$12.34 \pm 2.04$	$0.09 \pm 0.01$
	14	$6.81 \pm 0.20$	0.15	$20.12 \pm 2.20$	$13.31 \pm 2.40$	$0.09 \pm 0.02$
204	4	$0.89 \pm 0.03$	1.12	$12.20 \pm 3.89$	$11.22 \pm 2.92$	$0.08 \pm 0.02$
	8	$3.22 \pm 0.15$	0.31	$14.26 \pm 3.95$	$11.04 \pm 4.10$	$0.08 \pm 0.03$
	14	$6.81 \pm 0.20$	0.15	$18.34 \pm 3.23$	$11.53 \pm 2.43$	$0.08 \pm 0.02$

# Curriculum Vitae

Pascal PRATTE

Date de naissance : 13 décembre 1976  
Lieu de naissance : Montréal, Province de Québec, Canada  
Nationalité : Canadien

## ETUDES

1994-1996 Collège de l'Assomption (Canada)  
1996-2001 Ecole Polytechnique de Montréal  
2002-2006 Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

## LANGUES

Français Langue maternelle  
Anglais Ecrit, parlé

## PUBLICATIONS

- Pascal Pratte, Hubert van den Bergh, Michel J. Rossi, "The kinetic of H<sub>2</sub>O vapor condensation and evaporation on different types of ice ion the range 130-210 K" *Journal of Physical Chemistry A* (2005), DIO: 10.1021/jp053974s.
- Pascal Pratte, Michel J. Rossi, "The heterogeneous kinetics of HOCl and HOBr on acidified and surrogate sea salt aerosol in the relative humidity range 40-90% at ambient temperature" *Submitted to PCCP* (2006).
- Pascal Pratte, Michel J. Rossi, "Heterogeneous chemistry of HOCl on natural sea salt (NSS), recrystallized sea salt (RSS) and on KCl frozen solution in the range 200-215 K: a laboratory study" *In preparation*.