



THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Discipline : Optique et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère

par

Carole AGHNATIOS

<p>ÉTUDES D'INTERACTIONS ENTRE LE DIOXYDE D'AZOTE ET DES PARTICULES MINÉRALES D'INTÉRÊT ATMOSPHERIQUE</p>
--

Soutenue le Vendredi 4 Avril 2008 devant la Commission d'Examen

Président du jury **J.F. PAUWELS** Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Rapporteurs **J.L. COLIN** Professeur à l'Université de Paris VII
S. LE CALVE Chargé de recherche CNRS (HDR)
à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg

Examineurs **F. BOHR** Professeur à l'Université de Reims
L. CANTREL Chercheur à l'Institut de la Radioprotection et de la Surêté Nucléaire
(IRSN)
S. SOBANSKA Chargée de recherche CNRS
à l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Directeurs **F. LOUIS** Maître de conférences (HDR)
de thèse à l'Université des Sciences et Technologies de Lille
D. PETITPREZ Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille

MERCI...

*Et comme ils disent les ch'timis, un étranger quand il va dans le ch'nord,
il pleure deux fois : une fois quand il arrive et une fois quand il repart.*

Et ... c'est l'heure de repartir...

MERCI

Ces travaux de recherche ont été effectués au laboratoire de physico-chimie des processus de combustion et de l'atmosphère de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je commence ces quelques lignes par remercier Monsieur Jean François Pauwels, le directeur du laboratoire. Je tiens tout particulièrement à lui exprimer ma gratitude pour son attention, son soutien et son aide qui ont permis le bon déroulement et l'aboutissement de ce travail. Je le remercie également pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de thèse.

Monsieur Denis Petitprez et Monsieur Florent Louis, mes deux directeurs de thèse, je ne peux trouver les mots pour leur exprimer toute ma reconnaissance. Sans leur présence, leur soutien, leur aide et leurs conseils, aller jusqu'au bout du chemin n'aurait pas été possible. Merci pour toutes les réunions et les discussions que nous avons eues ensemble ainsi que pour les encouragements.

Monsieur Jean Louis Colin, il m'avait ouvert la porte sur la recherche en France en acceptant ma candidature au DEA de chimie de la pollution atmosphérique et physique de l'environnement à Paris en 2003. Et maintenant il me fait l'honneur d'accepter d'être rapporteur et de juger avec beaucoup d'attention ces travaux de recherche. Je ne sais comment le remercier pour tout ce parcours.

Monsieur Stéphane Le Calvé, je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteur. Je le remercie pour toutes ses remarques indispensables pour le bon accomplissement du manuscrit.

Madame Sophie Sobanska, je lui adresse tous mes remerciements pour son aide et ses conseils. Merci pour la permission de l'utilisation du spectromètre Raman au LASIR, Merci pour toutes les discussions et tous les conseils, Merci d'avoir accepté de faire partie du jury.

Monsieur Frédéric Bohr et Monsieur Laurent Cantrel ont également accepté de juger ce travail en étant membres du jury. Je leur en suis reconnaissante. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt porté à ce travail ainsi que pour leurs remarques au cours de la soutenance de la thèse.

Au cours de ces travaux, des expériences et des essais ont été effectués dans plusieurs laboratoires et donc nécessairement avec beaucoup de personnes.

MERCI

Je tiens à remercier Monsieur Jacky Laurens pour les expériences effectuées au LASIR avec le spectromètre Raman, Monsieur Philippe Recourt pour les expériences effectuées au centre commun de mesure de l'USTL avec le microscope électronique à balayage environnemental, Monsieur Olivier Gardoll pour les essais de mesure d'aires spécifiques effectués au laboratoire de catalyse de Lille.

Et également, mes pensées vont vers Madame Juliette Rimetz pour son aide et sa présence lors de l'utilisation de la chromatographie ionique à l'école des mines de Douai.

Après quatre ans passés au PC2A, entre la thèse et l'ATER, beaucoup de souvenirs et de moments inoubliables ! Je remercie tout le personnel technique et administratif du laboratoire !! Des personnes toujours présentes pour faciliter les tâches, assurer le bon déroulement des travaux... et en parallèle assurer la bonne ambiance ! Madame Béatrice Lecrenier, Madame Valérie Vilain, Madame Sylvie Gosselin, Monsieur Patrick Bartier, Monsieur Jean Jacques Ledee, Monsieur Pascal Demaux MERCI ! Je remercie également des personnes qui sont déjà parties du PC2A (Monsieur Richard Bertaux...) ou qui étaient juste de passage (Madame Hélène Claverie, Monsieur Romain Descamps...).

Un grand merci pour tous les permanents (professeurs, maîtres de conférences, ingénieurs...) du laboratoire, toujours prêts à fournir leur aide.

Un petit salut et un grand merci à tous les étudiants que j'ai connus au laboratoire, certains sont déjà docteurs (Guillaume, Gontrand, Isabelle, Nicolas, Yoann, Benoit, Katarzyna, Gautier, Jérôme T et Jérôme D, Claudia, Ahmed, Kamal, Sabine,...) d'autres bientôt (Solène, Moïse, Elodie, Etienne, Silvia, Jérémy, Pascal, Romain...) ou se trouvent au milieu / au début du chemin (Sara, Raluca, Alina, Alessandro, Claudio, Emese, Maxime, Quang...). Chacun d'entre eux a contribué d'une manière ou d'une autre à l'aboutissement de cette thèse ! MERCI !

Un réseau de soutien moral s'est développé en partant du nord de la France vers le sud en passant par Paris, Orléans, Toulouse... et même ... traversant la méditerranéepour arriver aux côtes et aux montagnes libanaises. Dany, Elise, Agnella, Marianne, Nancy, Hikmat, Marcela, Sylvain, Nicole ... MERCI !

Je remercie, et je ne le ferai jamais assez, mes parents, mes frères ainsi que mon oncle et sa famille pour leur soutien et leurs encouragements. Qu'ils reçoivent ici l'expression de ma plus sincère gratitude.

**UN GRAND MERCI A TOUTES LES PERSONNES QUE J'AI CONNUES PENDANT CES 4 ANS
ET QUE SUREMENT J'AI DÛ OUBLIER DE CITER DANS CES QUELQUES LIGNES !!**

SOMMAIRE

<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre 1 : Pollution et réactivité hétérogène dans la troposphère</u>	7
I. POLLUTION ATMOSPHERIQUE	9
I.1. PHASE GAZEUSE ATMOSPHERIQUE.....	10
I.2. LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES	13
I.2.1. Sources d'émission et voies de dégradation dans l'atmosphère	14
I.2.2. Distribution en taille	15
I.2.3. Composition chimique.....	16
II. IMPACTS DE LA POLLUTION	18
II.1. IMPACTS SUR LA SANTE	18
II.2. IMPACTS SUR LE CLIMAT ET LE BILAN RADIATIF.....	19
II.2.1. Définitions : bilan radiatif et forçage radiatif.....	19
II.2.2. Impacts des particules sur le bilan radiatif global	20
II.3. IMPACTS SUR LES CYCLES BIOGEOCHIMIQUES	22
II.4. IMPACTS SUR LA CHIMIE ATMOSPHERIQUE	22
II.4.1. Les pluies acides	22
II.4.2. La réactivité hétérogène	24
III. L'AEROSOL MINERAL	25
III.1. SOURCES D'EMISSION.....	25
III.2. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'AEROSOL MINERAL.....	25
III.3. HYGROSCOPICITE	26
III.3.1. Point de déliquescence et point d'efflorescence de certaines particules inorganiques	26
III.3.2. Hygroscopicité et propriétés optiques des particules inorganiques	27
III.3.3. Paramètres influençant l'hygroscopicité	28
III.4. INTERACTION AVEC LES NO _x	29
IV. INTEGRATION DES MESURES DE CHIMIE HETEROGENE DANS LES MODELES GLOBAUX	31
<u>Chapitre 2 : Méthodes expérimentales en chimie hétérogène</u>	35
I. INCORPORATION DE MOLECULES EN PHASE GAZEUSE PAR UNE PHASE CONDENSEE	37
I.1. INCORPORATION D'UN GAZ DANS UNE PHASE LIQUIDE	38
I.1.1. Aspect thermodynamique	39
I.1.2. Aspect cinétique.....	42
I.2. INCORPORATION DES MOLECULES EN PHASE GAZEUSE DANS UNE PHASE SOLIDE	45

II. METHODES EXPERIMENTALES -----	46
II.1. ETUDES EXPERIMENTALES DE REACTIONS HETEROGENES GAZ/LIQUIDE -----	47
II.1.1. Réacteur à film liquide tombant-----	47
II.1.2. Réacteur à écoulement -----	48
II.1.3. Réacteur à train de bulles-----	50
II.1.4. Réacteur à train de gouttelettes -----	51
II.1.5. Réacteur à jet liquide-----	52
II.1.6. Aérosol entraîné-----	54
II.1.7. Techniques de la 'goutte individuelle' -----	55
II.2. METHODES EXPERIMENTALES DE REACTIONS GAZ/SOLIDE -----	57
II.2.1. Réacteur à écoulement à parois recouvertes -----	57
II.2.2. Cellule de Knudsen -----	58
II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion diffuse -----	59
II.3. CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHERIQUE -----	60

Chapitre 3 : Incorporation du dioxyde d'azote par des surfaces aqueuses

-----	65
I. TRAVAUX ANTERIEURS : CHIMIE HETEROGENE DE NO₂ AVEC DES SURFACES AQUEUSES -----	67
I.1. DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES -----	67
I.2. MECANISME REACTIONNEL -----	69
II. PARTIE EXPERIMENTALE -----	73
II.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL -----	73
II.1.1. Réacteur à écoulement gazeux à film liquide tombant -----	73
II.1.2. Spectroscopie d'absorption UV/Visible pour l'analyse de la phase gazeuse -----	75
II.2. PROPRIETES DES ECOULEMENTS FLUIDES-----	76
II.2.1. Caractéristiques du flux gazeux-----	76
II.2.2. Caractéristiques du film liquide tombant-----	81
II.2.3. Notion de temps de contact gaz/liquide et temps de contact liquide/gaz -----	83
II.3. PRINCIPE DE DETERMINATION DU COEFFICIENT DE CAPTURE-----	83
II.3.1. Principe -----	83
II.3.2. Exemple de calcul-----	85
III. INCORPORATION DE NO₂ DANS (H₂O)_{LIQ} -----	86
III.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES -----	86
III.1.1. Phase aqueuse-----	86
III.1.2. Conditions paramétriques -----	86
III.2. COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE INITIALE-----	86
III.2.1. Dimérisation de NO ₂ en phase gazeuse -----	87

III.2.2. Spectre d'absorption de NO_2 dans le domaine UV/Visible	87
III.2.3. Photolyse de NO_2 en phase gazeuse	88
III.3. RESULTATS ET DISCUSSION	91
III.3.1. Composition de la phase gazeuse en fonction du temps	91
III.3.2. Analyse de la phase aqueuse	93
III.3.3. Variation de la concentration initiale de NO_2 en phase gazeuse	94
III.3.4. Coefficients de capture	95
III.3.5. Variation du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide	98
III.3.6. Variation du coefficient de capture en fonction de la vitesse maximale de chute du film liquide	99
IV. INCORPORATION DE NO_2 DANS DES SURFACES ACIDES DE PH = 3	100
IV.1. CONDITION EXPERIMENTALES	100
IV.2. RESULTATS ET DISCUSSION	100
IV.2.1. Variation de la concentration initiale de NO_2 en phase gazeuse	100
IV.2.2. Coefficients de capture	102
IV.2.3. Variation du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide	104
V. INCORPORATION DE NO_2 DANS DES SOLUTIONS ACIDES DE PH = 1	105
V.1. CONDITION EXPERIMENTALES	105
V.2. RESULTATS ET DISCUSSION	105
V.2.1. Variation de la concentration de NO_2	105
V.2.2. Coefficient de capture	106
V.2.3. Variation du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide	107
VI. INCORPORATION DE NO_2 DANS DES SURFACES MINERALES (NaCl)	108
VI.1. CONDITION EXPERIMENTALES	109
VI.2. RESULTATS ET DISCUSSION	109
VI.2.1. Variation de la concentration de NO_2	109
VI.2.2. Coefficient de capture	110
VI.2.3. Variation du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide	110
VI.2.4. Les produits de réactions :	111
VII. COEFFICIENT D'ACCOMMODATION MASSIQUE	112
VIII. RECAPITULATIF	113
Chapitre 4 : Incorporation du dioxyde d'azote par des surfaces solides	115
I. TRAVAUX ANTERIEURS	117
I.1. INTERACTIONS ENTRE LES OXYDES D'AZOTE ET LES PARTICULES MINERALES ATMOSPHERIQUES	117

I.2. INCORPORATION HETEROGENE DE NO ₂ DANS DES SURFACES DE NaCl -----	120
I.2.1. Mécanisme réactionnel-----	120
I.2.2. Coefficients de capture γ -----	121
II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL-----	123
II.1. REACTEUR A ECOULEMENT A TIGE MOBILE RECOUVERTE -----	123
II.2. DISPOSITIF RETENU -----	125
III. LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER POUR L'ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE -----	128
III.1. PRINCIPE -----	128
III.2. SPECTROMETRE D'ABSORPTION INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER-----	129
IV. LES DIFFERENTES TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES POUR L'ANALYSE DE LA PHASE SOLIDE -----	129
IV.1. MICROSPECTROMETRIE ET IMAGERIE RAMAN-----	129
IV.1.1. Principe de la diffusion Raman -----	130
IV.1.2. Microspectrométrie et Imagerie Raman-----	132
IV.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ENVIRONNEMENTAL-----	135
IV.2.1. Principe -----	135
IV.2.2. Point de déliquescence de (NH ₄) ₂ SO ₄ et NH ₄ NO ₃ -----	136
V. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INCORPORATION DE NO₂ PAR DES SURFACES MINERALES, NaCl ET (NH₄)₂SO₄-----	138
V.1. PROTOCOLE OPERATOIRE -----	138
V.1.1. Préparation de la phase solide : -----	138
V.1.2. Images optiques de NaCl et (NH ₄) ₂ SO ₄ -----	138
V.1.3. Mise en œuvre pratique :-----	139
V.2. RESULTATS ET DISCUSSION-----	140
V.2.1. Incorporation de NO ₂ par des surfaces de NaCl-----	140
V.2.2. Incorporation de NO ₂ par des surfaces de (NH ₄) ₂ SO ₄ -----	151
VI. RECAPITULATIF -----	159
 <u>Chapitre 5 : Implications atmosphériques-----</u>	161
I. DUREE DE VIE DE NO₂ DANS LA TROPOSPHERE -----	163
I.1. PRINCIPAUX PUIITS DE NO ₂ DANS LA TROPOSPHERE -----	164
I.2. CALCUL DES DUREES DE VIE-----	164
I.2.1. Photolyse-----	164
I.2.2. Oxydation par les radicaux OH-----	164

I.2.3. Oxydation par l'ozone troposphérique-----165

I.2.4. Processus multiphasiques-----165

II. IMPACT ENVIRONNEMENTAL-----169

Conclusion-----171

Bibliographie-----177

INTRODUCTION

Les recherches sur les processus physico-chimiques et les mécanismes réactionnels atmosphériques ont permis de mieux appréhender les effets néfastes de la pollution sur l'environnement ainsi que sur la santé humaine.

Les travaux scientifiques visent aussi à mieux comprendre les liens entre pollution atmosphérique et changement climatique global. Dans le but de prédire les évolutions futures du climat, les modèles atmosphériques sont de plus en plus sophistiqués et englobent un nombre important de processus et de données issus de champs disciplinaires très diversifiés (météorologie, chimie atmosphérique, cadastre des émissions...).

Dans les premiers modèles, seuls les processus de chimie atmosphérique se déroulant en phase gazeuse étaient pris en compte. Pourtant l'atmosphère est bien connue comme étant un milieu multiphasique principalement constitué d'espèces en phase gazeuse avec une faible fraction volumique de matière condensée en suspension dans la phase gazeuse : les particules d'aérosols. Les études récentes montrent que ces aérosols jouent un rôle primordial dans la chimie atmosphérique et engendrent de nouveaux chemins réactionnels.

A titre d'exemple, il apparaît que les aérosols dans la couche limite marine (majoritairement du NaCl) présentent un déficit en chlorures par rapport à l'eau de mer. Les ions halogénures sont transformés en radicaux halogénés par des réactions hétérogènes (Graedel et Keene, 1995).

D'un autre côté, l'acide nitreux était supposé se former principalement la nuit et être dégradé en radicaux libres par la lumière le jour. Il s'est avéré récemment qu'il peut se former également le jour par des voies hétérogènes avec des concentrations dépassant largement les prédictions calculées par les modèles numériques de chimie atmosphérique (Stemmler *et al.*, 2006).

Suite à ces observations, les scientifiques se sont donc rendu compte de l'importance des processus hétérogènes et de la nécessité de les introduire dans les modèles atmosphériques. Cependant, ces processus sont encore mal connus et le manque de données fiables est préjudiciable à l'élaboration de modèles atmosphériques réalistes.

C'est dans ce cadre que nous cherchons à contribuer à une meilleure connaissance des processus hétérogènes se déroulant dans l'atmosphère.

L'étude est réalisée au sein de l'équipe "Cinétique atmosphérique homogène et hétérogène" du laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A UMR CNRS USTL 8522) de l'université de Lille 1. Cette équipe est dotée de méthodes expérimentales permettant l'étude de processus hétérogènes notamment un réacteur à écoulement gazeux à parois recouvertes et un réacteur à écoulement à film liquide tombant. Les études déjà réalisées portaient sur l'incorporation des radicaux OH, HO₂ et NO₃ par des aérosols minéraux (Gratpanche, 1998) ainsi que l'incorporation de composés organiques oxygénés par des surfaces aqueuses (Leysens, 2004).

Notre travail porte tout particulièrement sur la réactivité hétérogène du dioxyde d'azote avec des particules minérales en phase solide et en phase liquide. Nous cherchons à identifier les produits et à déterminer les paramètres cinétiques nécessaires pour modéliser les processus que ces réactions mettent en jeu. Ces travaux ont eu lieu dans le cadre du projet IRENI "Institut de Recherche en ENvironnement Industriel" qui regroupe 5 établissements d'enseignement supérieur de la région Nord Pas de Calais et du CNRS pour effectuer des recherches concertées et coopératives sur la qualité de l'air.

Le manuscrit débute avec une synthèse bibliographique présentant le contexte de l'étude : la pollution atmosphérique et la réactivité hétérogène dans la troposphère. Les deux phases, gazeuse et condensée, de l'atmosphère seront détaillées ainsi que les impacts de la pollution sur notre environnement. L'importance de l'aérosol minéral atmosphérique sera mise en évidence ainsi que sa réactivité avec les oxydes d'azote.

Le chapitre II sera une présentation des aspects théoriques régissant l'incorporation d'un gaz par une phase condensée. Le cheminement suivi pour aboutir aux constantes cinétiques sera également détaillé. Les méthodes expérimentales permettant l'étude des réactions hétérogènes à intérêt atmosphérique seront décrites.

Le chapitre III portera sur l'incorporation du dioxyde d'azote par des surfaces aqueuses. Le dispositif expérimental sera décrit (le réacteur à écoulement gazeux à film liquide tombant) et les techniques analytiques utilisées seront présentées. Les systèmes étudiés étant les suivants :

- ❖ $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$ pur,
- ❖ $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ pH = 3,
- ❖ NO_2/HNO_3 pH = 3,
- ❖ $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{SO}_3$ pH = 1,
- ❖ NO_2/NaCl (solutions aqueuses à différentes concentrations).

Les résultats obtenus seront détaillés et discutés.

Le chapitre IV sera centré autour de la réactivité du dioxyde d'azote avec des surfaces minérales solides. Le dispositif expérimental monté au laboratoire sera présenté ainsi que les techniques utilisées pour l'analyse de la phase gazeuse (spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier) et de la phase condensée (microspectrométrie et imagerie Raman, microscopie électronique à balayage environnementale). Les systèmes étudiés sont :

- ❖ NO_2/NaCl
- ❖ $\text{NO}_2/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

L'étude sera menée à des différentes valeurs d'humidité relative. Les résultats obtenus seront détaillés et critiqués.

La dernière partie de ce manuscrit constituera notre conclusion et les perspectives à l'issue de nos résultats.

Chapitre I

**POLLUTION
ET REACTIVITE HETEROGENE
DANS LA TROPOSPHERE**

I. Pollution Atmosphérique

Après les révolutions industrielles qu'a connues le Monde vers la fin du XVIII^e siècle et le début du XIX^e siècle, les problèmes liés à la qualité de l'air dus à la pollution atmosphérique sont devenus le centre des préoccupations majeures des sociétés modernes. Afin de renforcer la surveillance et la prévention de la pollution de l'air, la Loi cadre sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (loi dite "LAURE") a été promulguée au Journal Officiel le 1^{er} Janvier 1997. La pollution atmosphérique y est définie comme "l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux sources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives" (Journal Officiel, 1997).

Les variations dues à l'introduction de substances par l'homme dans l'atmosphère sont d'une plus grande importance pour l'environnement que dans les domaines de l'eau ou des sols (Bliefert et Perraud, 2001) car :

- l'atmosphère est le compartiment le plus important pour le transport des polluants,
- la masse de l'atmosphère est bien plus petite que celle d'autres grands réservoirs (cours d'eau, océans et sols).

L'augmentation potentielle des émissions terrestres depuis le temps préindustriel est donc un problème environnemental majeur qui menace l'équilibre de notre système atmosphérique. Les domaines atmosphériques les plus touchés par la pollution sont la troposphère et la stratosphère.

La troposphère est la couche la plus basse de l'atmosphère, elle s'étend du sol jusqu'à une altitude moyenne de 12 km. Elle est ainsi sous influence directe des émissions terrestres. Dans la troposphère, le gradient vertical de température est négatif ce qui permet des mouvements de convection des masses d'air assurant le transport et le mélange des substances. La troposphère contient environ 90 % de la masse totale de l'air et la quasi-totalité de la vapeur d'eau.

La stratosphère est délimitée par la tropopause et la stratopause dont les limites se situent respectivement à des altitudes moyennes de 18 et 50 km. Elle contient 90 % de l'ozone atmosphérique. L'élévation de température observée dans la stratosphère est la conséquence de l'absorption des rayons solaires UV par les molécules d'ozone qui y sont présentes. L'inversion dans le gradient de température entre la troposphère et la stratosphère fait de sorte que les échanges d'air entre les deux couches sont extrêmement lents.

L'atmosphère est de par sa nature un système multiphasique. Des particules solides et liquides d'aérosols coexistent avec la phase gazeuse atmosphérique. Il est donc important de connaître leurs compositions et leurs propriétés physico-chimiques.

I.1. Phase gazeuse atmosphérique

L'air atmosphérique est considéré comme étant un mélange d'air sec et de vapeur d'eau. L'air sec est majoritairement composé de diazote (78 %) et de dioxygène (20 %). Les 2 % restant comportent quelques gaz rares et des gaz à l'état de traces dont les effets peuvent être significatifs sur le changement climatique, la chimie de la troposphère et la destruction de l'ozone stratosphérique. Les sources d'émission de ces composés peuvent être d'origines naturelles ou anthropiques. Leurs émissions globales ont augmenté suite aux développements industriels. A titre d'exemple, les évolutions depuis l'ère préindustrielle des rapports de mélange volumique des principaux gaz à effet de serre à longue durée de vie sont regroupées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1: Evolution des rapports de mélange des principaux gaz à effet de serre depuis l'ère préindustrielle (IPCC, 2007).

Polluant	Rapport de mélange volumique au temps préindustriel	Rapport de mélange volumique en 2005	Variation depuis le temps préindustriel
CO₂	280 ppm	379 ppm	+ 35 %
CH₄	715 ppb	1774 ppb	+ 148 %
N₂O	270 ppb	319 ppb	+ 18 %

La mise en œuvre de certaines réglementations en terme de qualité de l'air a aboutit à des changements notables dans les émissions de polluants dans certains pays développés, notamment la France. Le Tableau 1.2 fournit les évolutions depuis 1980 des émissions annuelles de quatre polluants majeurs caractéristiques de l'usage de combustibles fossiles et de la circulation automobile. Les objectifs en 2010 pour la France reposent sur ceux issus de la directive européenne 2001/81 fixant des plafonds d'émission par Etat membre de l'Union Européenne (Elichegaray, 2006).

Tableau 1.2: Evolution des émissions de SO₂, NO_x, COV et NH₃ en France (Elichegaray, 2006).

Polluant	Principaux émetteurs	Emissions (kt/an)	Emissions (kt/an)	Emissions (kt/an)
		en 1980	en 2003	en 2010
SO ₂	foyers fixes de combustion, chaudières industrielles et domestiques	3200	492	375
NO _x	foyers fixes de combustion, chaudières industrielles et domestiques, automobiles	1980	1220	810
COV*	automobiles, solvants, raffineries	3000	1400	1050
NH ₃	agriculture et élevage	840	753	780

*COV : Composé Organique Volatil

Bien que les émissions de certains polluants dans les pays européens soient en baisse, les émissions globales au niveau mondial sont en augmentation notamment pour les oxydes d'azote. Les émissions de NO₂ dans des différentes régions du monde sont regroupées dans le Tableau 1.3. Ces valeurs sont basées sur des modèles qui tiennent compte des perspectives de chaque pays pour le développement économique ainsi que du contrôle des émissions suite aux différentes législations (Acid News, 2005).

Une légère diminution des émissions des NO_x est prévue entre 2000 et 2010. Suite à l'augmentation des émissions anthropiques dans certains pays en voie de développement, une hausse de 13 % est prévue jusqu'à 2030. D'autres estimations prévoient une augmentation des émissions de NO_x de 50 % entre 2000 et 2020. Ceci est dû principalement à l'accroissement des sources anthropiques notamment en Asie (IPCC, 2007).

L'augmentation de la concentration des NO_x dans l'atmosphère peut influencer significativement la qualité de l'air car ceux-ci jouent un rôle important dans les processus de formation de l'ozone troposphérique (Wild et Prather, 2001 ; Derwent *et al.*, 2004 ; Matthes *et al.*, 2007).

Tableau 1.3 : Emissions des NO₂ (en million de tonnes) par région (Acid News, 2005).

Région	1990	2000	2010	2020	2030
Europe occidentale	14,1	10,8	7,5	6,0	2,8
Europe centrale et orientale	3,5	2,8	2,0	1,7	0,6
Nouveaux états indépendants	11,2	7,2	6,7	5,9	6,7
Asie centrale et Chine	7,8	12,3	13,8	15,0	16,2
Pays OCDE* (Pacifique)	3,7	3,7	3,4	3,2	2,8
Asie du sud	3,1	5,4	7,6	9,7	11,6
Asie pacifique	3,5	5,6	5,8	6,9	8,2
Amérique du nord	23,4	19,9	18,3	20,8	22,2
Amérique latine	5,5	6,4	6,0	5,8	6,3
Moyen Orient et Afrique du nord	2,6	3,3	2,6	2,8	3,1
Afrique saharienne	2,6	3,7	3,7	4,8	6,7
Total Mondial	81	81	77	82	92

*OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economique

Les oxydes d'azote jouent un rôle essentiel dans la chimie de l'atmosphère (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000). Le dioxyde d'azote, NO_2 , est l'espèce clé intervenant dans la formation de l'ozone troposphérique, dans les pluies acides et dans la formation du radical nitrate. On regroupe généralement les oxydes d'azote en deux grandes familles : les NO_x (NO et NO_2) et les NO_y ($\text{NO}_x + \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO}_3 + \text{autres composés azotés réactifs}$). Le terme NO_z peut être trouvé également dans la littérature, il est défini comme étant la différence entre NO_y et NO_x . Les NO_z ayant une durée de vie troposphérique plus longue que les NO_x , ils sont utilisés comme traceurs des émissions des oxydes d'azote atmosphériques (Frost *et al.*, 2006).

Les NO_x sont majoritairement émis dans la troposphère sous forme de NO (90 %) et sont par suite oxydés en NO_2 . Les principales sources d'émissions anthropiques de NO_x sont :

- le transport routier : environ 60 % des émissions totales. Sa contribution est en baisse depuis une dizaine d'années grâce à l'équipement des véhicules en pots catalytiques.
- le secteur de l'industrie et de la production d'énergie (centrales thermiques, usines d'incinération et installations de chauffage) : environ 20 % des émissions totales.

Une part non négligeable des émissions de NO_x provient de sources naturelles (feux de biomasse, phénomènes de nitrification et de dénitrification des sols, sources biogéniques et foudre) (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000).

Le temps de vie troposphérique des NO_x est généralement inférieur à deux jours (Takegawa *et al.*, 2004). Leur concentration dans l'atmosphère dépend énormément des épisodes de pollution. Des mesures de concentration en NO_x par Zhang *et al.* (2007) montrent une variation importante des valeurs obtenues d'une période non polluée (environ $275 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) à une période polluée (environ $419 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

I.2. Les aérosols atmosphériques

Par définition, un aérosol est une 'suspension, dans un milieu gazeux, de particules solides ou liquides présentant une vitesse de chute négligeable' (Le Petit Robert).

Leur présence dans l'air influence significativement les processus physico-chimiques atmosphériques (IPCC, 2007).

On peut classer les aérosols en deux catégories. Un aérosol est dit primaire quand il est émis directement dans l'atmosphère. Il est dit secondaire lorsqu'il résulte d'une transformation physico-chimique d'un aérosol primaire ou d'une conversion de gaz atmosphériques en particules par coagulation ou par condensation. Il est à noter que ces transformations correspondent à des processus d'oxydation ou des réactions hétérogènes qui libèrent alors des particules plus fines en suspension dans l'air (Andreae et Crutzen, 1997).

Les aérosols peuvent être caractérisés selon leur source d'émission, leur taille et leur composition chimique.

1.2.1. Sources d'émission et voies de dégradation dans l'atmosphère

Les sources d'émission des aérosols atmosphériques peuvent être soit d'origines naturelles, soit d'origines anthropiques.

L'aérosol naturel provient majoritairement de l'érosion éolienne, du pétilllement des océans, des émissions volcaniques ou de sources biogéniques liées à la présence des organismes vivants et à la végétation.

L'aérosol anthropique (industriel, urbain, transport...) consiste en un mélange de sulfates et de nitrates secondaires, d'espèces organiques condensées, de suies et de poussières minérales et métalliques. De par l'érosion des champs d'agriculture, la salinisation, le surpâturage, la déforestation, l'urbanisation et l'industrialisation, cet aérosol est en augmentation dans la troposphère. Des modèles montrent qu'en 2100 sa quantité sera de 10 % supérieure à celle mesurée actuellement (IPCC, 2001).

Une fois que ces particules sont dans l'air, elles peuvent être transformées, transportées ou déposées comme le montre la Figure 1.1. Leur devenir dépend énormément de leurs propriétés physico-chimiques ainsi que des conditions météorologiques où elles se trouvent. Leur vitesse de sédimentation est fonction de leur taille. Les petites particules, très légères, peuvent rester en suspension dans l'air pendant des jours, alors que les plus grosses, se déposent très rapidement du fait de leur poids. En absence de précipitation, les particules de taille moyenne restent en suspension pendant environ quelques heures.

La taille ainsi que la composition des aérosols peuvent changer suite à ces transformations.

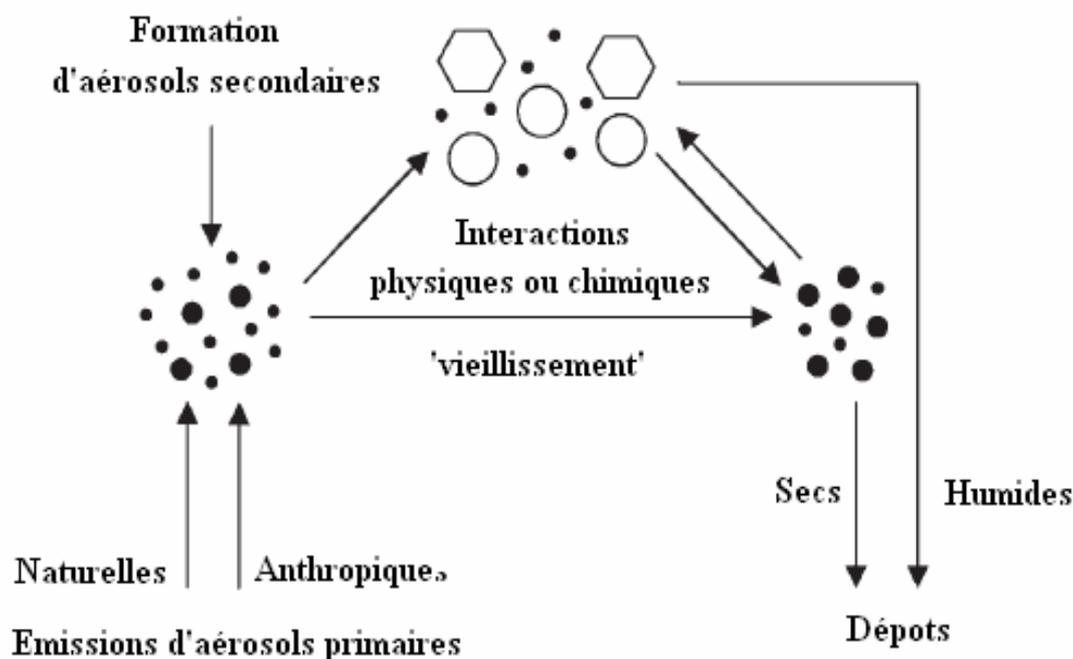


Figure 1.1 : Cycle de l'aérosol atmosphérique, d'après Pöschl (2005).

1.2.2. Distribution en taille

Les aérosols atmosphériques sont généralement assimilés à des particules sphériques et classés selon leur diamètre aérodynamique. Ce dernier est par définition le diamètre d'une particule sphérique de densité égale à 1 g.cm^{-3} ayant la même vitesse de dépôt que la particule mesurée.

La taille d'une particule influence énormément ses propriétés physico-chimiques, les aérosols atmosphériques sont classés selon trois modes de distributions en taille :

- ✓ Mode d'accumulation, diamètre aérodynamique compris entre $0,005$ et $0,1 \mu\text{m}$,
- ✓ Fines particules, diamètre aérodynamique compris entre $0,1$ et $2,5 \mu\text{m}$,
- ✓ Grosses particules, diamètre aérodynamique supérieur à $2,5 \mu\text{m}$.

On appelle PM_{10} 'Particulate Matter' les particules de diamètre aérodynamique moyen inférieur à $10 \mu\text{m}$ et $\text{PM}_{2,5}$ les particules fines inférieures à $2,5 \mu\text{m}$ (Finlaysons Pitts et Pitts, 2000).

Généralement, les particules les plus grosses ($> 2,5 \mu\text{m}$) sont produites par des phénomènes mécaniques (frottements, érosion...), on y trouve en quantité des éléments minéraux et organiques venant du sol, de la mer et en quantité beaucoup plus faible les particules d'origine biologique (spores, pollens, bactéries...). Les particules les plus fines (moins de $0,1 \mu\text{m}$) résultent de transformations gaz-solide dans l'atmosphère, celles de la gamme de $0,1$ à $2 \mu\text{m}$ proviennent surtout de la condensation de vapeurs d'espèces peu volatiles (conversion gaz-particule) mais également de phénomènes de coagulation.

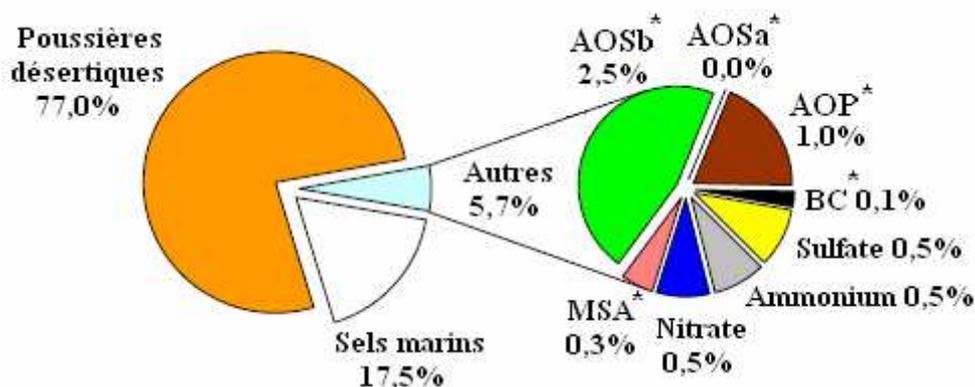
Pratiquement, la distribution en taille des aérosols est difficile à déterminer puisqu'elle dépend d'un certain nombre de paramètres comme la source, le vent, la minéralogie et les propriétés physiques des minéraux (Usher *et al.*, 2003).

1.2.3. Composition chimique

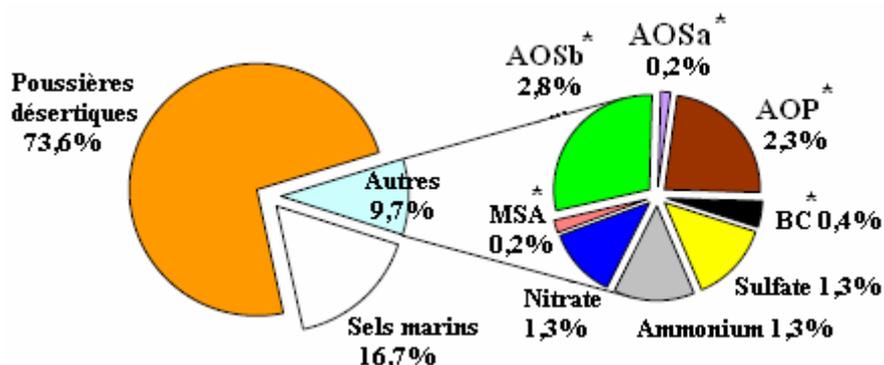
La composition chimique des aérosols est généralement liée à leur source d'émission et aux différents processus de vieillissement (condensation, coagulation, réactions chimiques, etc...). D'une manière générale, les composés chimiques les plus dominants sont les sulfates, les nitrates, les sels d'ammonium, les sels marins, les poussières minérales, les composés organiques et les suies. La contribution de chaque composé à la masse totale de l'aérosol a beaucoup changé depuis l'ère préindustrielle. Pour évaluer l'effet des activités humaines sur la composition chimique des particules atmosphériques, plusieurs études ont été menées pour comparer l'évolution de la composition de l'aérosol depuis l'ère préindustrielle. Ces études, basées sur des mesures ou des calculs à partir de modèles, montrent des changements significatifs dans la composition chimique de l'aérosol depuis l'ère préindustrielle (IPCC, 2007). Des calculs réalisés par Tsigaridis *et al.* (2006) montrent une augmentation de 26,8 à 28,9 Tg de la masse totale moyenne annuelle des aérosols (1 Tg "téragramme" = 10^9 kg) dans l'atmosphère. Elle peut être attribuée à tous les composés à l'exception des poussières désertiques et des sels marins. Si on ne tient pas compte de ces derniers, la masse totale moyenne annuelle des aérosols passe de 2,7 à 4,8 Tg.

La Figure 1.2 montre respectivement les compositions chimiques de (i) l'aérosol préindustriel (~ 1750) et de (ii) l'aérosol en 2006 respectivement.

Les sulfates et les nitrates sont des particules secondaires d'origine anthropique. Leur augmentation est attribuée à celle de leurs précurseurs (dioxyde de soufre et oxydes d'azote) dont les quantités actuelles dans la troposphère sont beaucoup plus importantes que lors de l'ère préindustrielle.



(i) : aérosol atmosphérique au temps préindustriel



(ii) : aérosol atmosphérique en 2006

Figure 1.2 : Comparaison entre la composition chimique de l'aérosol au temps préindustriel et celle de l'aérosol en 2006, d'après Tsigaridis *et al.* (2006).

- * AOSb : Aérosol Organique Secondaire de source biogénique,
- * AOSa : Aérosol Organique Secondaire de source anthropique,
- * AOP : Aérosol Organique Primaire,
- * BC : " Black Carbon" ou carbone élémentaire,
- * MSA : Acide méthylsulfonique.

La contribution des particules organiques à la masse totale moyenne de l'aérosol montre également une augmentation. Ces aérosols peuvent être primaires et provenir directement des émissions anthropiques (AOP), comme ils peuvent être secondaires et produits chimiquement à partir de l'oxydation des composés organiques volatils d'origine biogénique (AOSb) ou anthropique (AOSa) (Kanakidou *et al.*, 2005). La production des aérosols organiques secondaires dans la troposphère est donc liée directement à la présence de leur précurseurs notamment les COVs et les oxydants troposphériques comme l'ozone dont les teneurs sont de plus en plus importantes dans l'atmosphère (Tsigaridis et Kanakidou, 2003).

La contribution des aérosols primaires comme les AOP, les BC 'Black Carbon' ou carbone élémentaire, à la masse moyenne totale de l'aérosol atmosphérique est aussi plus importante de nos jours en comparaison à l'ère préindustrielle, notamment à cause de l'augmentation de leurs émissions.

II. Impacts de la pollution

L'augmentation de la quantité des polluants émis par les activités humaines, qu'ils soient à l'état de gaz ou sous forme de fines particules solides ou liquides en suspension dans l'air, peut avoir des impacts sur la santé, le climat et le bilan radiatif, les cycles biogéochimiques et la chimie atmosphérique.

II.1. Impacts sur la santé

Les gaz en traces, dépassant certains seuils de concentration dans l'atmosphère, peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine. A titre d'exemple, le smog londonien de 1954, où le taux de SO_2 a dépassé $2000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, fut la cause de quatre mille décès. Actuellement des effets néfastes liés à des pollutions élevées telles qu'on pouvait en rencontrer dans les années 1950 à 1970 n'existent plus. Les risques actuels proviennent surtout d'expositions chroniques de plus faibles niveaux dont les effets à court, moyen et long terme ne sont pas bien appréhendés.

La plupart des études montrent que la pollution joue un rôle dans le développement de plusieurs pathologies notamment sur l'appareil respiratoire chez les personnes sensibles, les enfants et les personnes âgées. C'est ce qui a mené l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) à fixer des seuils de concentration pour certains polluants atmosphériques à ne pas dépasser. Le Tableau 1.4 représente les valeurs recommandées par l'OMS et les principaux risques pour SO_2 , NO_2 , O_3 et CO (Elichegaray, 2006).

Les particules présentent également des impacts non négligeables sur la santé humaine. Le plus dangereux est celui des petites particules de diamètre aérodynamique inférieur à 100 nm ($\text{PM}_{0,1}$), inhalées par le système respiratoire (Gauderman *et al.*, 2004). Ces dernières peuvent être facilement incorporées dans la circulation sanguine ou transportées par les nerfs olfactifs directement vers le cerveau (Oberdorster *et al.*, 2005). Elles peuvent, mais très rarement, causer directement la mort (Wagner *et al.*, 1998).

La gravité de la situation est souvent fonction des propriétés physiques ou chimiques de ces particules comme la taille, la composition chimique de la surface et la morphologie (Richards, 2003). Les minéraux de petite taille et en structure fibreuse peuvent se fixer sur les tissus pulmonaires, ceux dont la surface est réactive peuvent contribuer à la formation de nouvelles espèces chimiques nocives et dangereuses comme ils peuvent également être porteurs d'organismes responsables de certaines maladies infectieuses (Usher *et al.*, 2003).

La valeur recommandée par l'OMS pour les PM₁₀ est égale à 125 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne journalière. En revanche, la réglementation européenne impose moins de 35 fois par an des concentrations journalières supérieures à 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Tableau 1.4 : Valeurs recommandées par l'OMS pour quatre polluants atmosphériques (Elichegaray, 2006).

Polluant	Concentration maximale ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Durée d'exposition	Principaux risques
SO₂	500	10 min	Effets cardiorespiratoires
	120	24 h	
	50	1 an	
NO₂	200	24 h	Atteintes de la fonction pulmonaire
	40	1 an	
O₃	120	8 h	Risques respiratoires
CO	10000	8h	Risques cardiovasculaires et neurocomportementaux
	100000	15 min	

II.2. Impacts sur le climat et le bilan radiatif

II.2.1. Définitions : bilan radiatif et forçage radiatif

La compréhension des effets des émissions terrestres sur le climat nécessite la clarification de quelques termes comme bilan radiatif et forçage radiatif.

Le bilan radiatif correspond à la différence entre le flux solaire absorbé par le système Terre/atmosphère (incident – réfléchi) et le flux thermique émis vers l'espace. Une température moyenne stable à la surface de la Terre correspond à un bilan radiatif nul. Pour être modifié, un des trois cas suivants doit se présenter :

- changement de la radiation solaire incidente ou autrement dit modification importante de l'orbite terrestre autour du soleil,
- changement au niveau de la fraction solaire réfléchie ce qui implique des modifications au niveau de la surface de la terre (végétation), de la couverture nuageuse et des particules atmosphériques,
- changement de la radiation thermique émise vers l'espace, elle dépend essentiellement de la concentration des gaz à effet de serre dans la troposphère.

Comme déjà cité précédemment, suite au développement des activités humaines depuis le début de l'ère industrielle, les quantités d'aérosols et de gaz en traces sont en augmentation dans la troposphère. Ces variations vont imposer des perturbations sur le bilan radiatif du système climatique de la terre. Le changement de l'énergie transmise à l'ensemble du système terre/atmosphère causé par ces espèces est appelé le forçage radiatif. Ce dernier est calculé pour chaque espèce et est exprimé en $W.m^{-2}$. Un forçage positif indique un effet de réchauffement sur le système climatique alors qu'un forçage négatif présente un effet de refroidissement (Mickley *et al.*, 2004).

II.2.2. Impacts des particules sur le bilan radiatif global

L'effet des aérosols sur le climat a été identifié depuis les années 70 mais ce n'est que récemment que les chercheurs se sont rendu compte de l'importance des particules en suspension dans l'air sur le bilan radiatif. Cependant leur impact sur le climat est toujours mal connu (IPCC, 2007). Cette méconnaissance induit une grande source d'incertitude dans le calcul du forçage radiatif. En effet, les particules d'aérosols ont à la fois la capacité de rétrodiffuser le rayonnement solaire visible et d'absorber le rayonnement infrarouge réémis. Par conséquent, le forçage dû aux particules dépend de leur concentration et de leurs propriétés physico-chimiques.

Leur impact peut être direct ou indirect selon que ces particules modifient directement les radiations solaires ou indirectement en changeant les propriétés optiques et le temps de vie des nuages (Charlson *et al.*, 1992).

La Figure 1.3 montre la moyenne globale du forçage radiatif estimée en 2005 (IPCC, 2007). Le réchauffement causé par les gaz à effet de serre et le refroidissement dû aux aérosols anthropiques sont bien mis en évidence. Il est à noter que l'incertitude liée à l'estimation du forçage radiatif des aérosols est très importante. Le bilan net des activités humaines reste un forçage radiatif positif.

Dans le rapport IPCC 1990, un réchauffement global moyen compris entre 0,15 et 0,30 °C a été prédit pour la période allant de 1990 à 2005. La valeur observée pour cette période a été de 0,2 °C. Dans le nouveau rapport de l'IPCC 2007, un réchauffement de 0,2 °C par décennie est prévu pour les vingt ans à venir (IPCC, 2007).

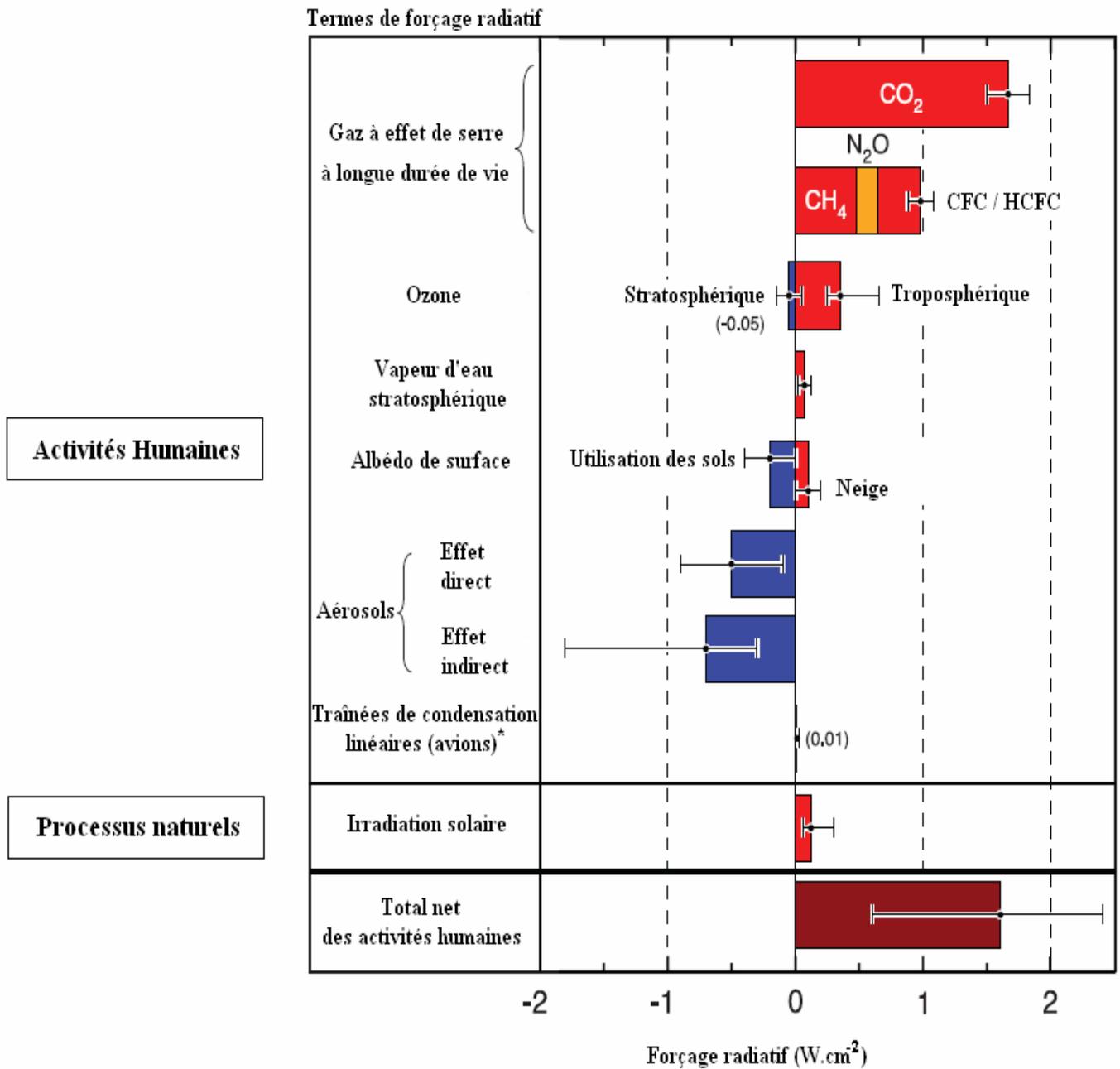


Figure 1.3 : Moyenne annuelle du forçage radiatif estimée en 2005, d'après IPCC (2007).

* les trâînées de condensation se forment à l'arrière des avions dans l'atmosphère lorsque l'écart de température entre les gaz d'échappement et l'air est suffisant pour faire condenser les vapeurs.

II.3. Impacts sur les cycles biogéochimiques

Les éléments se trouvant dans l'atmosphère, sont en échange continu avec les autres compartiments de la Terre comme les sols, les mers et les océans.

Les particules peuvent agir sur le transport global des aérosols, leur déposition et leur sédimentation. Les sols et les cours d'eau où elles seront déposées, s'enrichissent en nutriments qui n'étaient pas présents initialement (Kurtz *et al.*, 2001).

Comme ces particules sont une source de nutriments pour les écosystèmes terrestres et marins, des changements dans les émissions et les concentrations influencent la productivité. Une modification sur la productivité induit réciproquement une modification sur les émissions et par conséquent sur la composition chimique de l'atmosphère et le climat (Harrison *et al.*, 2001).

II.4. Impacts sur la chimie atmosphérique

L'augmentation des émissions des gaz en traces a modifié la plupart des mécanismes troposphériques déjà existants et a renforcé la production des oxydants comme les radicaux OH et l'ozone troposphérique. Certains gaz à durée de vie élevée comme les CFC (Chloro-Fluoro-Carbone) atteignent la stratosphère où leur dissociation photochimique libère des halogénures, destructeurs des molécules d'ozone. Leur émission est devenue de moins en moins importante depuis les années 80 suite aux protocoles qui ont réglementé puis interdit leur usage dans l'industrie (IPCC, 2007).

II.4.1. Les pluies acides

Le problème des pluies acides a été découvert depuis le 19^{ème} siècle par un pharmacien anglais qui avait mesuré des valeurs élevées de pH au dessus des régions industrialisées de l'Angleterre. Mais ce n'est qu'en 1950 que ce problème a attiré l'attention du comité scientifique, après la découverte de l'abaissement des populations de poissons dans des lacs au sud de la Norvège (Jacob, 1999). Ces découvertes ont intensifiées les recherches pour comprendre ce phénomène.

En absence d'activités humaines, le pH normal d'une eau de pluie a une valeur de 5,7 au lieu de 7. Ceci est dû à la présence de CO₂ dissous dans les gouttes d'eau atmosphérique. Une pluie est dite acide lorsque son pH devient inférieur à 5 suite aux interactions avec des gaz anthropiques (Jacob, 1999).

Les principaux gaz anthropiques responsables de l'acidification de l'eau des pluies sont le dioxyde d'azote (NO₂) et le dioxyde de soufre (SO₂).

L'oxydation de NO_2 dans la troposphère va aboutir à la formation de l'acide nitrique. Les principales réactions aboutissant à sa production sont présentées sur la Figure 1.4. Une étude récente montre que cet acide est considéré comme un puits irréversible de NO_2 dans la troposphère car une fois qu'il est formé, les processus photochimiques conduisant à la régénération de NO_2 sont très lents par rapport au temps de vie de HNO_3 (Neuman *et al.*, 2006). Ce dernier, éliminé par précipitation, augmentera l'acidité des pluies.

Le dioxyde de soufre SO_2 contribue également aux pluies acides troposphériques à travers son oxydation par les radicaux OH pour former l'acide sulfurique (H_2SO_4). Le mécanisme se présente comme suit (où $M = \text{O}_2$ ou N_2) :

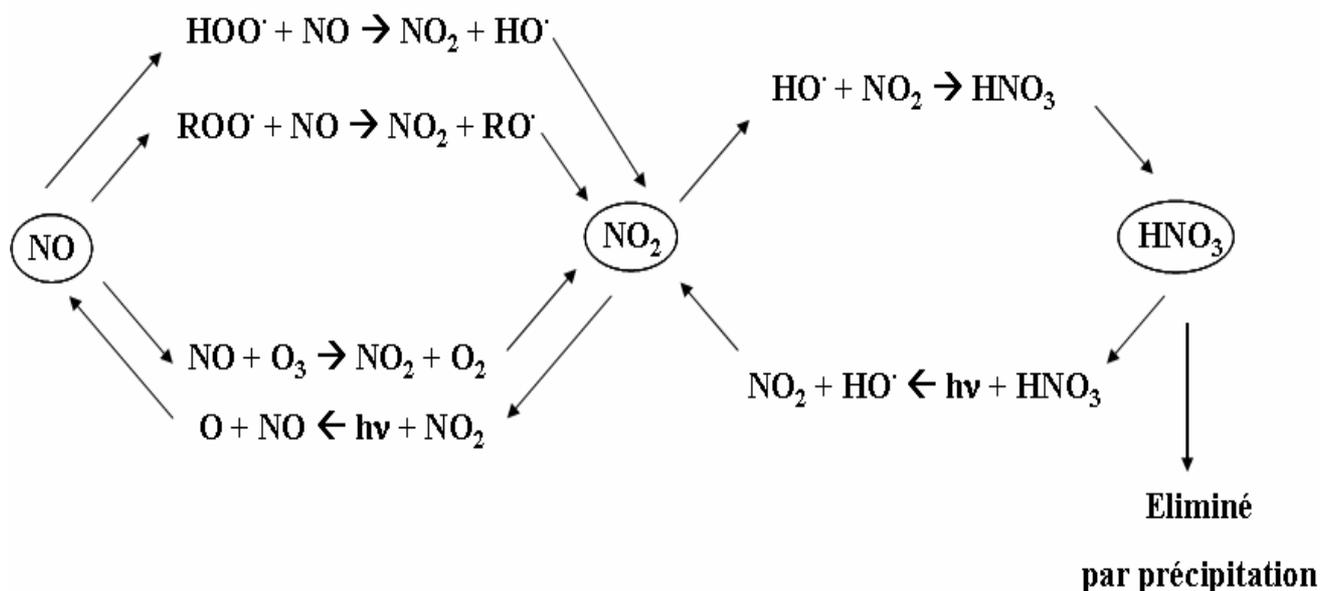
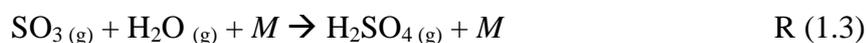
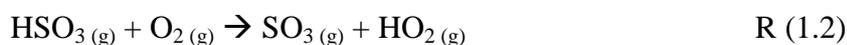
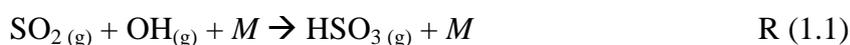


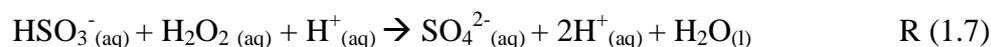
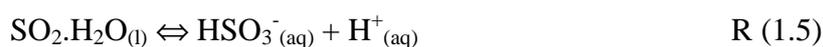
Figure 1.4 : Réactions principales entre NO , NO_2 et HNO_3 dans la troposphère, d'après Manahan, (2000).

* $\text{ROO} \cdot$: radical peroxy.

* $\text{RO} \cdot$: radicale alkoxy.

* $\text{HOO} \cdot$: radical hydroperoxy.

SO_2 peut également s'oxyder directement au sein des gouttelettes d'eau des nuages. Le mécanisme, présenté ci dessous, est beaucoup plus rapide que le premier (Jacob, 1999).



Par précipitation, ces gouttes d'eau acides seront déposées à la surface de la terre où elles attaquent directement la biosphère et présentent des effets nocifs pour la végétation et la population marine.

En présence de certaines bases atmosphériques comme le gaz ammoniac (NH_3) et les particules de calcite (CaCO_3), la neutralisation de ces acides peut avoir lieu (Rastogi et Sarin, 2006).

II.4.2. La réactivité hétérogène

De manière générale, les particules solides ou liquides d'aérosols peuvent réagir chimiquement avec certains composés en traces de la phase gazeuse et modifier la capacité oxydante de la troposphère. Cette modification de composition de la phase gazeuse et/ou particulaire peut résulter d'interactions complexes gaz/solide ou gaz/liquide, faisant jouer aux particules :

- ❖ un rôle de "puits " en adsorbant ou absorbant certaines espèces localement présentes en phase gazeuse, ou en transformant par réactions catalytiques ou photo catalytiques des molécules actives en molécules " réservoirs ",
- ❖ un rôle de "sources" de composés photolytiquement actifs, capables d'initier des réactions d'oxydation par exemple en phase gazeuse.

Avec le développement des activités humaines et l'accroissement des émissions particulières le nombre de sites réactifs sur les particules est de plus en plus important et la probabilité d'interactions entre la phase gazeuse atmosphérique et la phase particulaire est de plus en plus favorable.

L'importance de ces interactions réside dans leur pouvoir de changer la composition de la phase gazeuse atmosphérique en agissant sur la concentration des espèces gazeuses. Toutefois, leur effet n'est pas limité à la seule chimie de la phase gazeuse. Les propriétés optiques et chimiques des particules atmosphériques seront aussi modifiées induisant des effets sur le climat et la santé (Grassian, 2002 ; Tie *et al.*, 2005).

III. L'aérosol minéral

III.1. Sources d'émission

L'émission totale annuelle d'aérosols minéraux dans l'atmosphère est estimée à 1 – 2 Pg.année⁻¹ (1 Pg 'Pétagramme' = 10¹² kg) ce qui représente approximativement la moitié de la production totale d'aérosols dans la troposphère (IPCC 2007).

L'érosion éolienne en est la source principale. En effet 30 % de la totalité des continents sont des sources de poussières minérales (Harrison *et al.*, 2001). Le pétillage des océans et les sources biogéniques contribuent également aux émissions des particules minérales dans l'atmosphère. Il existe également d'autres sources anthropiques, tels que les aérosols secondaires obtenus par oxydation de certaines espèces gazeuses comme NO₂, SO₂ ou encore les COV biogéniques (Zhang *et al.*, 2007).

III.2. Composition chimique de l'aérosol minéral

Composition chimique et sources d'émission sont assez souvent liées. Généralement, la composition chimique des particules minérales est identique à celle de la terre où a eu lieu l'érosion (Goudie et Middleton, 2001).

Leur minéralogie dépend donc énormément de leur source d'émission. A titre d'exemple, les aérosols provenant de l'Afrique, où le pourcentage de Fer est élevé, sont de couleur marron, jaune et/ou rouge, alors que ceux de l'Asie sont plutôt gris (Usher *et al.*, 2003).

Toutefois, certains composés sont presque présents dans la plupart de ces particules comme le quartz, le feldspath et les carbonates, ceux de taille plus petite et plus fine sont souvent du mica. Durant leur transport, ces aérosols peuvent être enrichis en d'autres composés comme l'illite, la kaolinite (Finlaysons-Pitts et Pitts, 2000).

Une part non négligeable de l'aérosol minéral est constituée de sulfates, de nitrates et d'ammoniums. Leur concentration dans les aérosols dépend énormément de la pollution de l'environnement où ils se trouvent comme le montre la Figure 1.5. Lors d'une période polluée, leur concentrations augmentent de 4 à 8 fois (Zhang *et al.*, 2007).

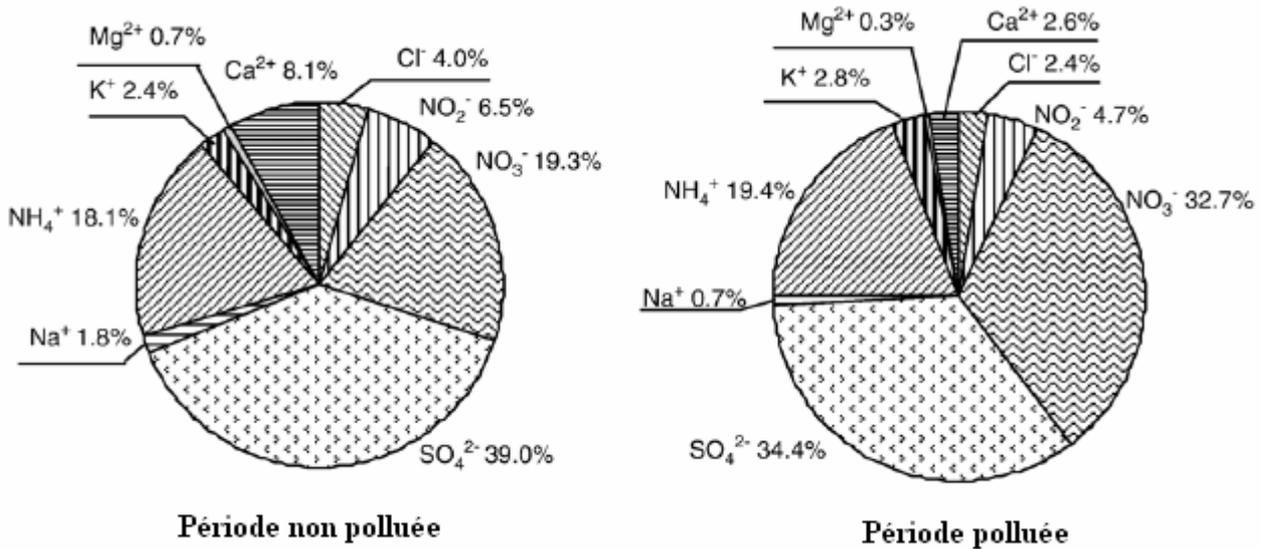


Figure 1.5 : Proportions des composés inorganiques et solubles dans les aérosols atmosphériques, d'après Zhang *et al.* (2007).

III.3. Hygroscopicité

Les particules inorganiques dans les aérosols minéraux sont des composés hygroscopiques, elles absorbent les molécules d'eau qui se trouvent dans leur environnement. La quantité absorbée dépend de la quantité de la vapeur d'eau voisine et détermine l'état physique, solide liquide ou déliquescent de la particule. L'atmosphère est un milieu humide où l'eau est toujours présente. La teneur en eau peut être exprimée en termes d'humidité relative (*HR*). Elle est définie par la relation suivante :

$$HR (\%) = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}} \right) \times 100 \quad \text{Eq (1.1)}$$

où $p_{\text{H}_2\text{O}}$ et $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$ représentent respectivement la pression partielle en vapeur d'eau et la pression de vapeur saturante à une température donnée.

La valeur de l'humidité relative dans l'atmosphère est variable avec l'altitude. Dans la troposphère sa valeur varie entre 48 et 93 %, dans la stratosphère elle peut aller de 8 jusqu'à 25 %, et dans la tropopause elle peut présenter des valeurs entre 30 et 55 % (Borchi *et al.*, 2005).

III.3.1. Point de déliquescence et point d'efflorescence de certaines particules inorganiques

Le point de déliquescence est le point où, une particule hygroscopique soumise à une élévation de *HR* augmente en taille et passe de l'état solide à l'état liquide.

Pour la plupart des composés minéraux ce point se situe entre 60 et 80 % d'humidité relative.

Le point d'efflorescence se présente quand une particule liquide se cristallise par évaporation de l'eau ou autrement dit par diminution de la valeur du *HR*. Il est généralement situé à des valeurs faibles de *HR* comprises entre 10 et 40 %. Chaque composé inorganique possède son propre diagramme de changement de phase.

Le comportement hygroscopique des particules a été étudié depuis très longtemps notamment pour NaCl, (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄ et NH₄NO₃ (Tang, 1976). Les particules d'aérosols, ayant des compositions chimiques différentes, répondent différemment aux variations de l'humidité relative de l'atmosphère.

En présence d'un mélange de sels, les points de déliquescence et d'efflorescence sont différents de ceux des produits purs. Les points de déliquescence sont plus bas pour un mélange que pour un produit pur.

III.3.2. Hygroscopicité et propriétés optiques des particules inorganiques

Le grossissement hygroscopique de l'aérosol influence ses propriétés notamment l'absorption et la diffusion de la lumière solaire (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000 ; Martin *et al.*, 2004), la formation des nuages et la précipitation (Martin, 2000), la durée de vie atmosphérique et la réactivité chimique des particules individuelles (Charlson *et al.*, 1992).

Le Tableau 1.5 montre que le diamètre des particules de sulfate ainsi que l'efficacité d'extinction augmentent avec le *HR* alors que l'indice de réfraction diminue (Koch *et al.*, 2007).

Tableau 1.5 : Propriétés optiques en fonction de *HR* pour les particules de sulfate.

<i>HR</i> (%)	25	50	75	85	95	99
Diamètre (mm)	0,20	0,24	0,28	0,32	0,42	0,71
Indice de réfraction	1,53	1,44	1,41	1,39	1,36	1,34
Efficacité d'extinction m ² .g ⁻¹	4,7	6,9	10	13	26	78

III.3.3. Paramètres influençant l'hygroscopicité

Les valeurs du point de déliquescence et du point d'efflorescence des particules changent légèrement avec la température. A titre d'exemple, les valeurs obtenues pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et NaCl par Onasch *et al.* (1999) et Cziczo et Abbatt (2000) sont reportées dans le Tableau 1.6.

Tableau 1.6 : Variations des points de déliquescence et d'efflorescence avec la température pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et NaCl.

Composé	HR (%) Point de déliquescence	HR (%) Point d'efflorescence	T (K)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	80	32	294,8
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	82	-	258,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-	39	234,3
NaCl	75	45	283,0
NaCl	80	35	253,0

Pour certains composés ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KBr, NaCl, CsCl et NaBr) la taille des particules avec des diamètres compris entre 0,1 et 4 μm n'a pas d'influence sur la position des points de déliquescence et d'efflorescence (Wise *et al.*, 2007).

Il est à noter que dans l'atmosphère, ces particules sont loin d'être des composés purs. Elles sont constituées d'un mélange hétérogène de composés solubles et insolubles, organiques et inorganiques. Prédire ainsi leurs propriétés hygroscopiques en fonction de la valeur de l'humidité relative de leur environnement semble être une tâche difficile.

Villani (2006) a travaillé sur des échantillons d'aérosols atmosphériques collectés dans des différents environnements : proche des sources d'émission, loin des sources d'émission et dans les masses d'air anthropiques. Les caractéristiques principales suivantes ont pu être déterminées :

- les aérosols atmosphériques ne sont jamais purs même s'ils proviennent d'une source unique. Ils consistent en un mélange externe de particules modérément hygroscopiques avec des particules hydrophobes ou hygroscopiques selon l'origine de la masse d'air, polluée ou propre,
- l'aérosol âgé est modérément hygroscopique,
- dans les zones urbaines, deux modes hygroscopiques sont présents et ceci pourrait être lié à la formation des particules. Le mode le plus hygroscopique peut être le résultat d'un processus d'oxydation rapide de l'aérosol le moins hygroscopique ou d'un transport à longue distance.

Les propriétés hygroscopiques des particules minérales sont importantes pour les modèles atmosphériques, notamment les modèles traitant la chimie de l'ozone, le changement climatique et la dégradation de la visibilité.

III.4. Interaction avec les NO_x

L'importance des particules d'aérosols réside également dans leur rôle comme siège de réactions hétérogènes impliquant des espèces gazeuses atmosphériques. Parmi les espèces piégées, se présentent les dioxydes d'azotes.

Tous les processus chimiques mettant en jeu les oxydes d'azote dans l'atmosphère sont importants, vu le rôle de ces espèces azotées dans la production de l'ozone troposphérique et par conséquent leur effet sur la capacité oxydante de l'atmosphère. La Figure 1.6 montre les principales réactions chimiques et photochimiques en phase gazeuse ainsi que les conversions et les captures hétérogènes qui peuvent avoir lieu entre les oxydes d'azote et les particules minérales. En présence d'aérosols minéraux, NO_2 peut être converti en HONO ou NO et HNO_3 en NO_2 ou NO. La capture de HNO_3 ou N_2O_5 peut également avoir lieu, elle aboutit à la formation de particules de nitrate dans la phase condensée (Usher *et al.*, 2003 ; Rossi, 2003).

Plusieurs études de chimie atmosphériques s'orientent de nos jours vers cette chimie multiphasique vue l'abondance des nitrates dans la plupart des particules minérales qu'elles soient de sources anthropiques, marines ou même désertiques.

L'importance de cette chimie hétérogène réside également dans sa capacité à fournir des explications à ce qui est toujours inconnu et mal appréhendé dans la chimie atmosphérique.

Bien que la chimie de la phase gazeuse soit bien connue, une divergence existe entre les concentrations de certaines espèces mesurées directement dans l'atmosphère et les valeurs obtenues par les modèles globaux qui ne prennent en compte que la phase gazeuse.

Les mesures de terrain faites par Lammel et Neil Cape (1996) montrent que le rapport HONO/ NO_x est beaucoup plus élevé que la valeur estimée à partir des sources et puits déjà connus de HONO. Hauglustaine *et al.* (1996) montrent également que le rapport HNO_3/NO_x mesuré dans la basse troposphère est inférieur d'un facteur 5 à 10 à celui prédit à partir des modèles numériques. Thakur *et al.* (1999) ont comparé les valeurs observées des espèces azotées réactives avec celles obtenues à partir de 3 modèles globaux. Leurs résultats montrent que les modèles ont tendance à sous-estimer la quantité de NO_x dans la troposphère et surestimer HNO_3 en été. L'accord mesure/simulation paraît être meilleur en hiver.

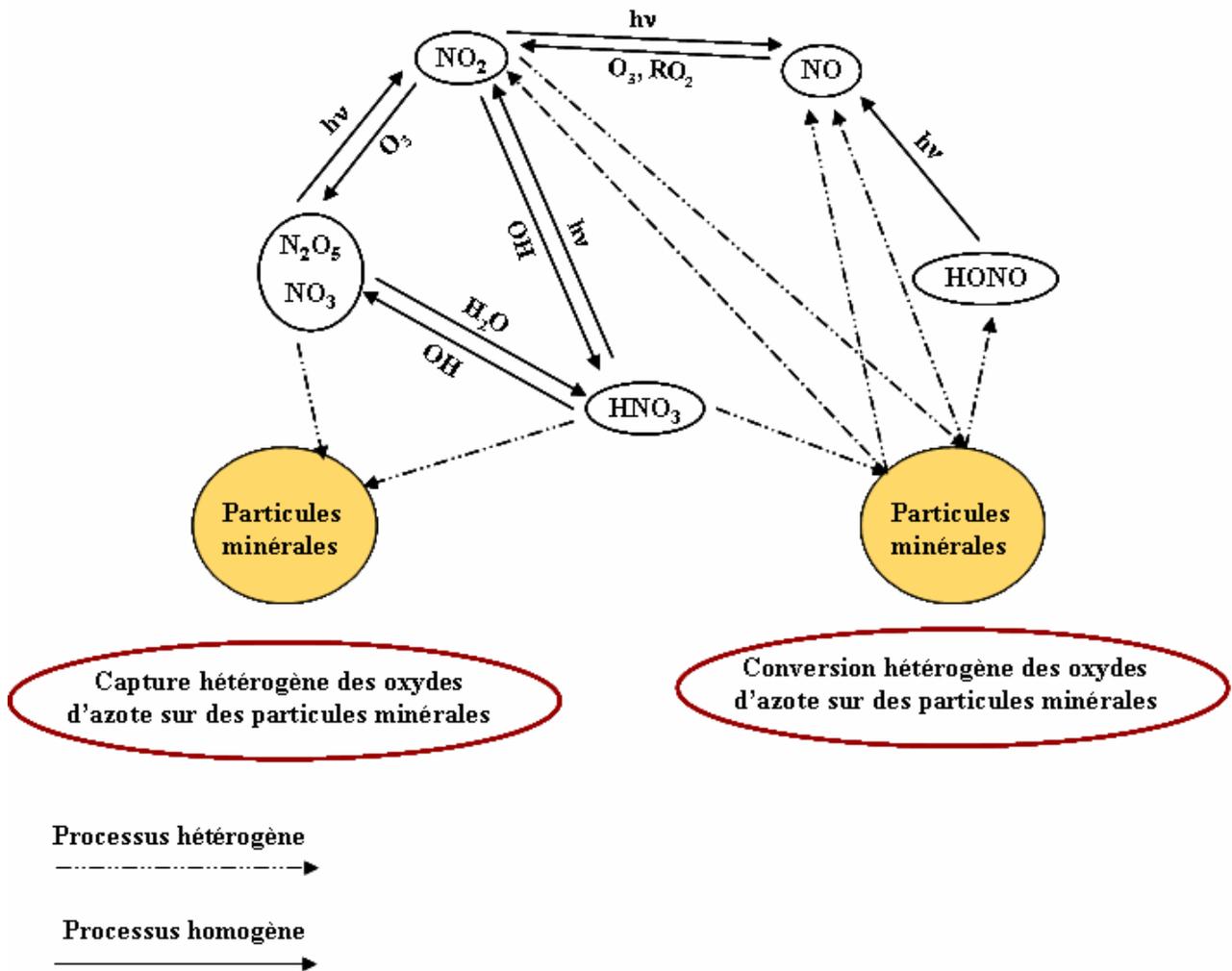


Figure 1.6: Les différents processus, homogènes et hétérogènes, mettant en jeu les oxydes d'azote dans l'atmosphère, d'après Usher *et al.* (2003).

Toutes ces divergences entre mesures et estimations montrent la présence de processus inconnus ou non pris en compte par les modèles. En été la quantité de particules dans la troposphère est beaucoup plus importante qu'en hiver, certains auteurs suggèrent que ces processus inconnus mettent en jeu des particules en suspension dans l'air et font ainsi appel à la chimie multiphasique pour expliquer ces discordances.

Pour mieux évaluer l'impact de cette chimie hétérogène sur les concentrations en oxydes d'azote et en ozone, des études comparatives ont été réalisées par Underwood *et al.* (2001) ; Bauer *et al.*, (2004). Ces auteurs ont comparé les concentrations observées à celles obtenues à partir des modèles. Ils ont trouvé que ces divergences sont réduites ou parfois même rectifiées lorsque des réactions hétérogènes sont incluses dans leurs modèles. L'importance de la prise en compte de la chimie hétérogène dans les modèles globaux atmosphériques n'est donc plus à démontrer.

IV. Intégration des mesures de chimie hétérogène dans les modèles globaux

La composition de l'air résulte d'équilibres complexes entre d'une part des apports permanents de matière provenant de sources naturelles ou anthropiques, et d'autre part l'élimination et le recyclage continu de cette matière par divers mécanismes physicochimiques (dépôts secs et dépôts humides de gaz et de particules, assimilation par la végétation et les océans, transformation homogène et hétérogène dans l'atmosphère...). Si le bilan de ces échanges est perturbé, notamment par les activités humaines, la composition de l'air va l'être aussi avec pour risques des effets indésirables sur la santé et sur l'environnement. Comprendre et prédire l'effet de ces perturbations représentent le but principal des recherches dans le domaine de la chimie atmosphérique.

Le système est complexe et difficile à étudier vu les différents processus qui sont mis en jeu. Il nécessite plusieurs collaborations pour aboutir à une approche interdisciplinaire entre observation *in situ*, études de laboratoire et études de modélisation (Figure 1.7).

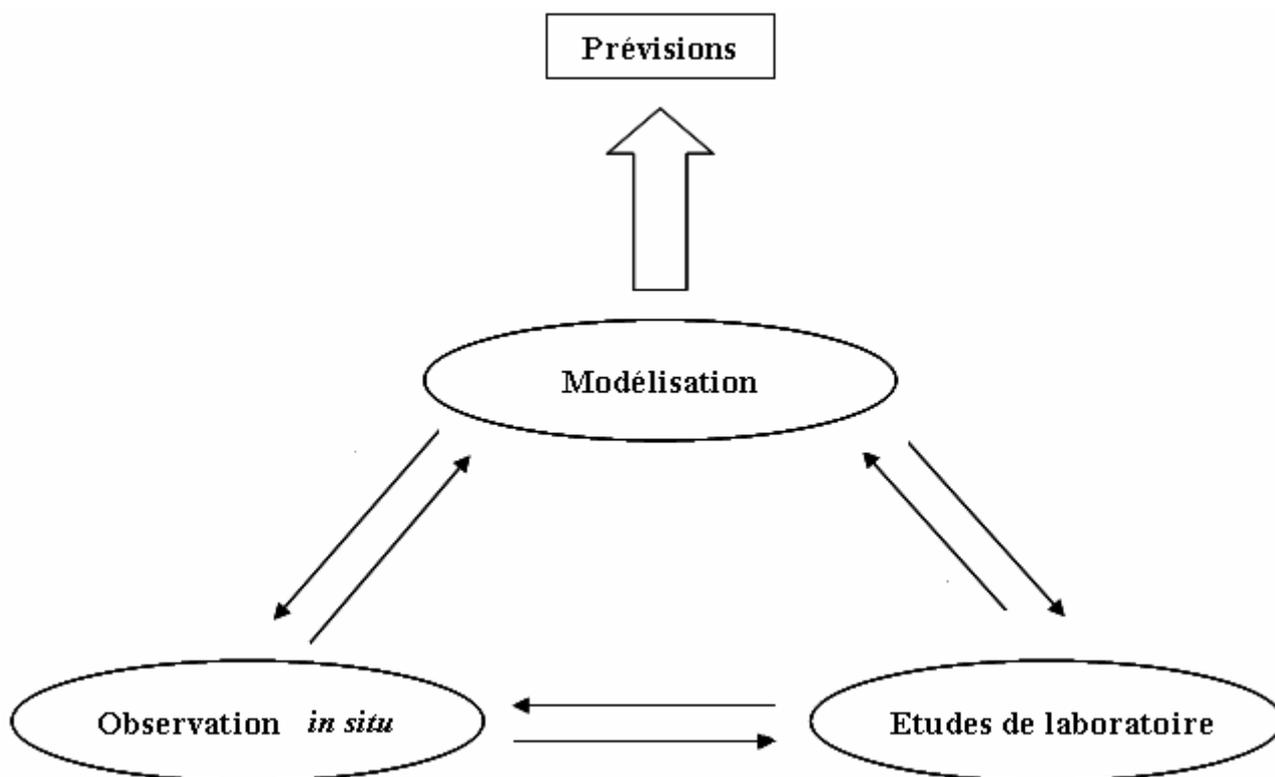


Figure 1.7 : Approche interdisciplinaire.

Les modèles de chimie atmosphériques utilisent les données obtenues par les études de laboratoire et les observations *in situ* à long et à court terme. Ils prennent en considération les propriétés des aérosols, la chimie homogène et hétérogène, la météorologie et les processus de transport. Ils ont la capacité de coupler tous les systèmes, prédire les changements futurs aussi bien à l'échelle régionale qu'à l'échelle globale. Ils sont également indispensables pour trouver les directions futures dans les études de laboratoire et les mesures *in situ*.

L'importance de ces études réside également dans leur intégration sur des grandes échelles spatiale et temporelle (Figure 1.8).

Des données d'entrée manquent toujours aux modèles notamment certains processus multiphasiques avec leurs paramètres thermo-cinétiques, ce qui signifie la nécessité d'identifier des réactions hétérogènes clés qui jouent un rôle primordial dans la troposphère.

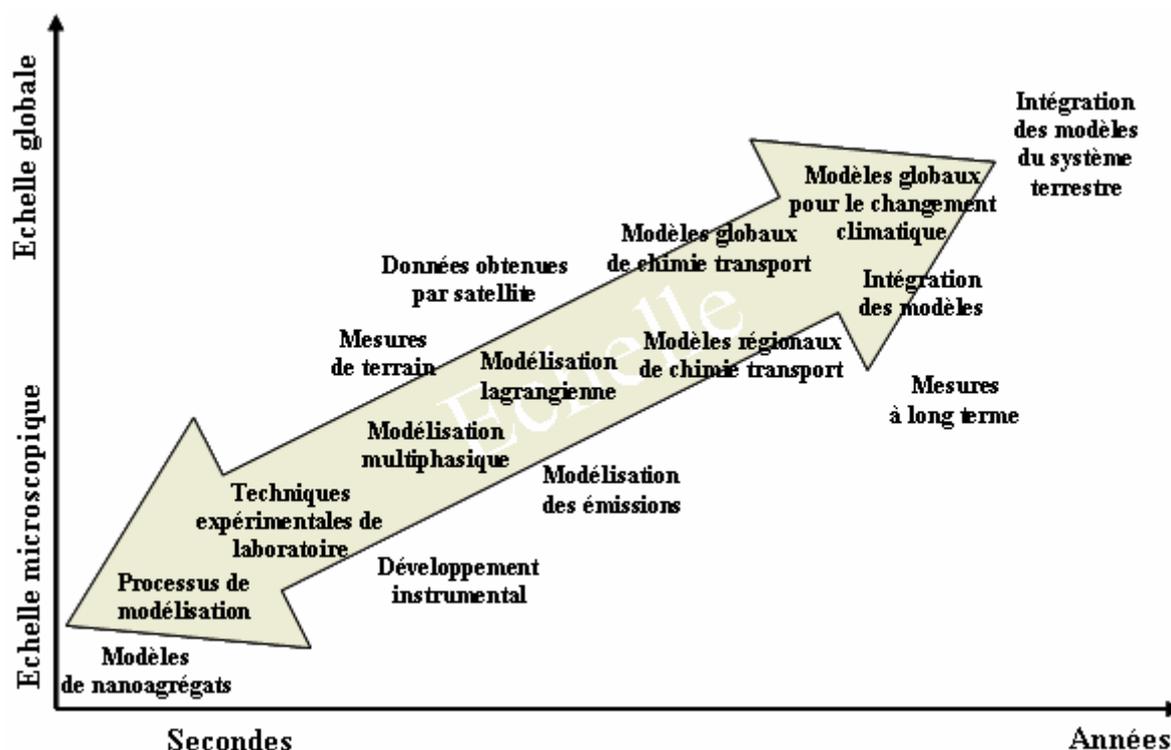


Figure 1.8 : Intégration sur les différentes échelles des études expérimentales et études de modélisation d'intérêt atmosphérique, d'après Kulmala *et al.* (2007).

Dans un premier temps, il est nécessaire de simplifier les processus chimiques atmosphériques en développant des méthodes expérimentales de laboratoire permettant de travailler avec des composés ciblés et dans des conditions contrôlées. Bien que ces conditions ne représentent pas toujours celles de l'atmosphère, ces études permettent de déterminer les constantes thermo-cinétiques et de mieux appréhender la réactivité du système étudié afin de les prendre en compte dans la modélisation à l'échelle globale.

Chapitre II

**MÉTHODES EXPÉRIMENTALES
EN CHIMIE HÉTÉROGÈNE**

I. Incorporation de molécules en phase gazeuse par une phase condensée

Une molécule entrant en contact avec une particule peut être capturée ou non par cette dernière. Le processus de capture peut être soit réversible : la molécule est de nouveau libérée dans la phase gazeuse, soit irréversible : la molécule est incorporée définitivement. Suite à son incorporation définitive, elle peut réagir chimiquement et produire de nouvelles espèces.

A l'échelle macroscopique plusieurs molécules sont en contact avec la phase condensée (Figure 2.1). Décrire quantitativement le système est une tâche difficile. La difficulté réside dans la possibilité de pouvoir définir un paramètre pertinent, représentatif du processus et pouvant être utilisé par les différentes communautés scientifiques.

Pour y aboutir, nous déterminons à partir d'un nombre N_{initial} de molécules initialement présentes en phase gazeuse, le nombre $N_{\text{incorporé}}$ de molécules qui seront capturées par la phase condensée. A partir de ces deux valeurs, nous pouvons accéder à la probabilité qu'à une molécule, à l'interface, d'être introduite dans la phase condensée.

Cette probabilité d'incorporation n'est autre que le coefficient de capture γ , qui sera détaillé ultérieurement.

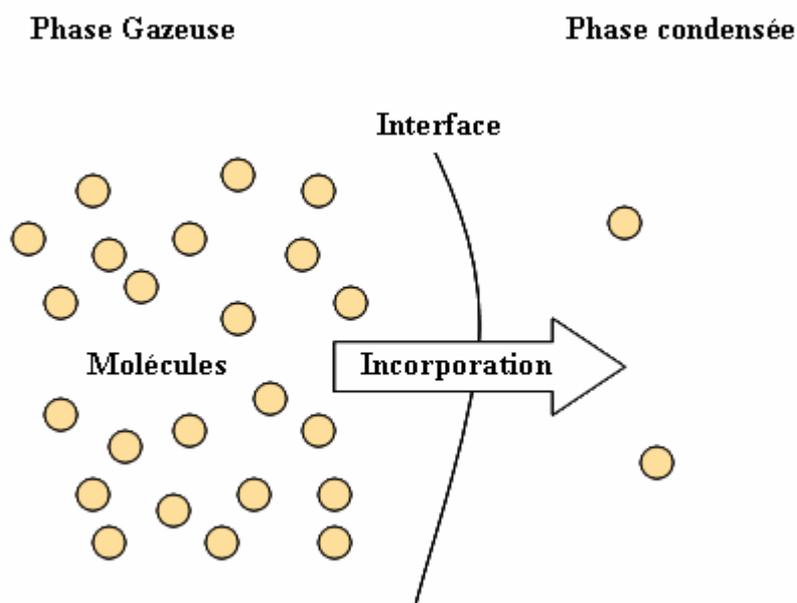


Figure 2.1 : Représentation schématique de l'incorporation de molécules en phase gazeuse dans une phase condensée.

L'intérêt des études de chimie hétérogène est donc de suivre le devenir de la phase gazeuse en contact avec la phase condensée.

C'est dans ce cadre que plusieurs méthodes expérimentales ont été développées. La phase condensée est représentée soit comme une surface solide soit comme une surface liquide. Dans les deux cas, l'incorporation multiphasique des molécules est un processus complexe qui peut être décomposé en plusieurs processus élémentaires.

I.1. Incorporation d'un gaz dans une phase liquide

Les différentes étapes représentant, l'incorporation des molécules en phase gazeuse dans une phase liquide sont schématisées à la Figure 2.2 et peuvent être décomposées comme suit :

- diffusion des molécules en phase gazeuse pour atteindre l'interface gaz/liquide, paramètre pertinent : D_g (coefficient de diffusion en phase gazeuse)
- accommodation massique ou l'équilibre à l'interface, paramètre pertinent : α (coefficient d'accommodation massique)
- réactivité de surface, paramètre pertinent : k_s (constante de vitesse de la réaction à la surface)
- diffusion en phase liquide, paramètre pertinent : D_l (coefficient de diffusion en phase liquide)
- réactivité chimique en phase liquide. paramètre pertinent : k_l (constante de vitesse de réaction en phase liquide)

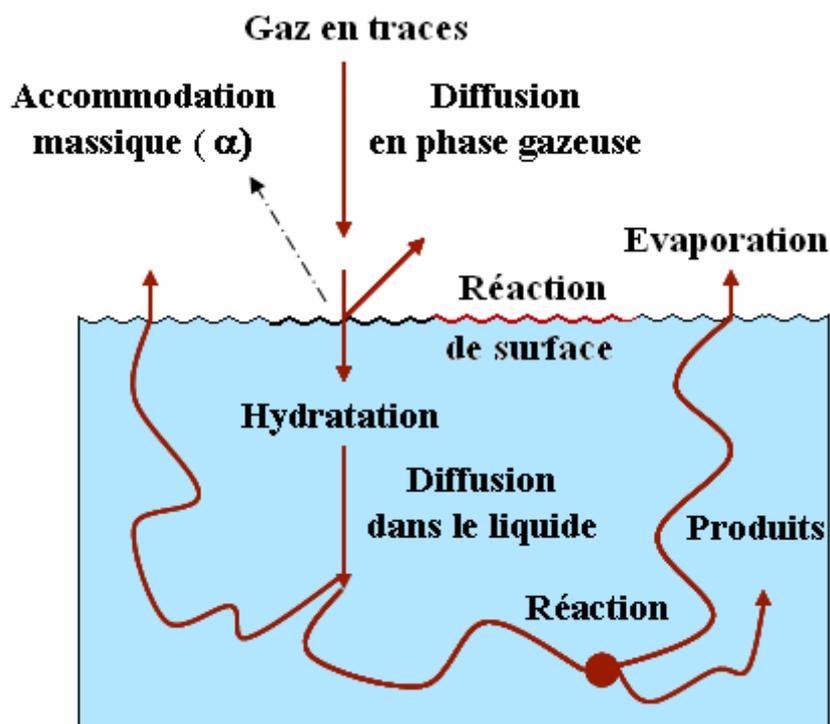


Figure 2.2 : Représentation schématique de l'incorporation d'un gaz dans une phase liquide.

Les différentes grandeurs régissant ce transfert de masse de la phase gazeuse vers la phase condensée sont divisées entre aspect thermodynamique et aspect cinétique. Elles sont développées ci-dessous.

I.1.1. Aspect thermodynamique

Du point de vue thermodynamique, l'incorporation d'un gaz dans une phase liquide est régie par la diffusion en phase gazeuse, la diffusion en phase liquide et la constante de la loi de Henry.

I.1.1.1. Diffusion en phase gazeuse

La détermination expérimentale du coefficient de diffusion d'un gaz en traces dans un gaz diluant n'est pas toujours possible. Pour l'estimer, plusieurs méthodes semi empiriques ont été développées. Celle utilisée dans nos travaux est la méthode de Fuller présentée par Reid *et al.* (1987). D'après cette méthode, le coefficient de diffusion d'un gaz [1] dans un gaz [2] est :

$$D_{1,2} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \cdot \left[\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right]^{0,5}}{P \left[\left(\sum v_1 \right)^{1/3} + \left(\sum v_2 \right)^{1/3} \right]^2} \quad (\text{Eq 2.1})$$

- T est la température en K,
- M_1 et M_2 sont les masses molaires respectives des deux gaz [1] et [2] en g.mol^{-1} ,
- P est la pression en atm,
- $\sum v_1$ et $\sum v_2$ représentent les volumes de diffusion molaires des gaz en $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$.

Les gaz vecteurs utilisés dans nos expériences sont des mélanges d'un gaz inerte (He ou N_2) et de la vapeur d'eau (H_2O), le gaz en traces est le dioxyde d'azote (NO_2). Le volume de diffusion molaire représente la somme des volumes de diffusion atomique, les données nécessaires aux calculs sont présentées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Volumes de diffusion atomique nécessaire à l'estimation des coefficients de diffusion par la méthode de Fuller (Reid *et al.*, 1987).

Atome/molécule	Volume de diffusion atomique v ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
N	4,54
O	6,11
He	2,67
H_2O^*	13,1

(*) Volume de diffusion moléculaire correspondant à des exceptions. Contrairement aux gaz étudiés, ils ne correspondent pas à la somme des volumes de diffusion atomique.

Les coefficients de diffusion binaires sont influencés par la température et la pression selon l'équation suivante

$$D_{1,2} = D_{1,2}^0(T^0, P^0) \left(\frac{P^0}{P} \right) \left(\frac{T}{T^0} \right)^{1,75} \quad (\text{Eq 2.2})$$

- $D_{1,2}^0$ est le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, dans les conditions standard de température et de pression où $T^0 = 298 \text{ K}$ et $P^0 = 0,9869 \text{ atm}$,
- T, T^0 sont les températures en K,
- P, P^0 sont les pressions en atm.

Le coefficient de diffusion du gaz en traces est fonction de ses coefficients de diffusion binaires dans les gaz inerte et dans la vapeur d'eau pour une température et une pression données, il est défini par l'équation :

$$\frac{1}{D_g} = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{D_{\text{NO}_2-\text{H}_2\text{O}}} + \frac{P_{\text{gaz_inerte}}}{D_{\text{NO}_2-\text{gaz_inerte}}} \right) \times \frac{1}{P} \quad (\text{Eq 2.3})$$

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ et $P_{\text{gaz_inerte}}$ sont les pressions partielles de l'eau et du gaz inerte, ce dernier étant l'hélium (He) ou le diazote (N_2).

A titre d'exemple, pour le dioxyde d'azote, le gaz en traces utilisé dans nos travaux, les coefficients de diffusion obtenus lors d'une expérience typique ($P = 770 \text{ Torr}$ et $T = 293 \text{ K}$) dans l'hélium, la vapeur d'eau et un mélange hélium/vapeur d'eau sont :

$$D_{\text{NO}_2/\text{He}} = 0,68 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0,234 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{NO}_2/(\text{He}+\text{H}_2\text{O})} = 0,66 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

1.1.1.2. Diffusion en phase liquide

Dans le cas où la phase condensée est à l'état liquide, les molécules ayant franchi l'interface gaz/liquide vont diffuser à l'intérieur de la phase condensée.

Le coefficient de diffusion en phase liquide est également estimé par des méthodes semi empiriques. Celle de Wilke et Chang présentée par Reid *et al.* (1987) sera utilisée dans notre étude :

$$D_{AB} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_B)^{1/2} T}{\eta V_A^{0,6}} \quad (\text{Eq 2.4})$$

Avec :

- D_{AB} est le coefficient de diffusion en phase aqueuse, en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, d'un soluté A dans un solvant B,
- M_B est la masse molaire du solvant en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- V_A est le volume molaire du soluté à son point d'ébullition en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- η est la viscosité en cP,
- ϕ est le paramètre d'association du solvant, égal à 2,6 pour l'eau.

Nos études cinétiques de capture ne portent pas uniquement sur l'eau, mais également sur des solutions de NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. La variation du coefficient de diffusion avec la nature du soluté et également avec la température est exprimée par l'équation suivante :

$$D_{AB} = D_{AB} [T^0, \eta(T^0)] \left[\frac{T}{T^0} \right] \left[\frac{\eta(T^0)}{\eta(T)} \right] \quad (\text{Eq 2.5})$$

- $D_{AB} [T^0, \eta(T^0)]$ est le coefficient de diffusion, en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, de 'référence' à la température T^0 et de viscosité $\eta(T^0)$,
- $\eta(T)$ est la viscosité de la solution, en cP, à la température T ,
- T est la température en K.

1.1.1.3. Loi de Henry

La loi de Henry décrit l'équilibre thermodynamique qui s'établit entre la phase liquide et la phase gazeuse pour une solution diluée d'une espèce A.



La concentration de A en solution est directement proportionnelle à sa pression de vapeur p_A régnant au dessus de la solution :

$$[A]_{\text{aq}} = H p_A \quad (\text{Eq 2.6})$$

- H est la constante de Henry en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$,
- $[A]_{\text{aq}}$ est la concentration de A dans le liquide en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- p_A est la pression de vapeur de A au dessus du liquide en atm.

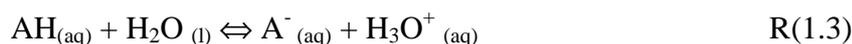
La constante de la loi de Henry ne dépend que de la température, sa variation en fonction de T est prédite selon une loi dite loi de Van't Hoff :

$$H_A = H_A^0 \exp \left[\frac{\Delta H_{\text{solv}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \right] \quad (\text{Eq 2.7})$$

- H_A^0 est la valeur de la constante de la loi de Henry, en $\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$, dans les conditions standard de température et de pression où $T^0 = 298 \text{ K}$ et $P^0 = 0,9869 \text{ atm}$,
- ΔH_{solv} est l'enthalpie de solvatation de l'espèce dans la solution en J.mol^{-1} ,
- R est la constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$,
- T est la température en K.

En absence de dissociation du soluté dans le solvant, la constante de la loi de Henry est appelée constante de la loi de Henry physique. Dans le cas contraire où le gaz se solubilise en donnant lieu à des équilibres de dissociation, une pseudo-constante de la loi de Henry est définie et est appelée constante de la loi de Henry effective (H^*). Elle permet d'étendre la loi aux différentes espèces dissoutes issues des équilibres de dissociation.

A titre d'exemple, la dissociation d'un acide dans l'eau a lieu selon le mécanisme suivant :



La constante de Henry effective H^* sera définie par

$$H^* = \frac{[\text{AH total dissous}]}{p_{\text{AH}}} = H \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right) \quad (\text{Eq 2.8})$$

- K_a est la constante d'acidité en mol.L^{-1} .

Cette relation montre que la solubilité des acides dépend fortement du pH du milieu où ils sont incorporés et donc elle peut être supérieure à la constante de la loi de Henry physique. La constante de la loi de Henry effective représente réellement la solubilité d'un gaz dans une phase condensée.

I.1.2. Aspect cinétique

I.1.2.1. Détermination du flux effectif

Quand un gaz est mis en contact avec une phase condensée, les molécules gazeuses vont diffuser et un certain nombre d'entre elles va entrer en collision avec la surface. D'après la théorie cinétique des gaz, le nombre de chocs moléculaires ϕ_{coll} par unité de temps et par unité de surface est donné par :

$$\phi_{\text{coll}} = \frac{1}{4} c [\text{A}]_{\text{g}} \quad (\text{Eq 2.9})$$

- ϕ_{coll} est le nombre de chocs moléculaires par unité de temps et de surface en molécules.cm⁻².s⁻¹,
- $[A]_g$ est la concentration de l'espèce A en phase gazeuse près de la surface en molécules.cm⁻³,
- c est la vitesse moyenne de déplacement des molécules en phase gazeuse due à l'agitation thermique en cm.s⁻¹.

c est définie par l'équation suivante :

$$c = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{Eq 2.10})$$

- M est la masse molaire du composé A en g.mol⁻¹.

Chaque choc moléculaire ne sera pas obligatoirement suivi par une incorporation de la molécule. Le flux maximum, ϕ_{max} , de molécules traversant l'interface gaz/liquide par unité de temps et par unité de surface est calculé en tenant compte du coefficient d'accommodation massique α :

$$\phi_{\text{max}} = \alpha \phi_{\text{coll}} \quad (\text{Eq 2.11})$$

Le coefficient d'accommodation massique est défini comme étant la probabilité pour qu'un choc moléculaire sur l'interface gaz/liquide soit suivi de l'incorporation du gaz dans le liquide ou autrement dit la probabilité qu'aura l'espèce A de passer de la phase gazeuse vers la phase liquide.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules de A pénétrant dans la phase liquide}}{\text{nombre total de collisions moléculaires sur la surface}} \quad (\text{Eq 2.12})$$

La valeur de α est comprise entre 0 et 1, et ceci dépend de la résistance de l'interface vis-à-vis de l'incorporation du gaz dans le liquide. Ainsi, pour une valeur de $\alpha = 1$ toutes les molécules gazeuses passent dans le liquide, et pour une valeur de $\alpha = 0$ aucune molécule gazeuse ne traverse l'interface.

Le flux maximum de molécules de A traversant l'interface sera donc estimée à partir de l'équation suivante :

$$\phi_{\text{max}} = \frac{1}{4} c \alpha [A]_g \quad (\text{Eq 2.13})$$

Ce flux maximum peut être réduit par une faible diffusion en phase aqueuse, une faible solubilité et/ou une faible réactivité chimique.

- La diffusion en phase gazeuse peut limiter le flux de molécules traversant l'interface. En effet, si la vitesse de passage des molécules de la phase gazeuse à la phase liquide est importante, un gradient de concentration peut se créer en phase gazeuse au voisinage de l'interface. Ceci limitera l'apport des espèces vers la phase condensée et par conséquent réduit le flux traversant l'interface.
- Une faible solubilité de l'espèce étudiée induit une difficulté d'homogénéisation dans la phase liquide et donc une saturation de l'interface. En absence de réactivité chimique, les deux phases vont s'équilibrer et le flux entrant de molécules gazeuses dans le liquide va diminuer.
- Ce flux peut également être limité par la réactivité chimique de A dans la phase aqueuse. Une faible réactivité peut réduire le nombre de molécules incorporé dans le liquide.

Si l'un de ces trois cas se présente, l'équation (2.13) ne sera plus valable et la valeur de ϕ_{\max} ne représentera plus la réalité. Ce flux sera remplacé par un flux effectif qui prend en compte les différents processus limitant l'incorporation.

$$\phi_{\text{eff}} = \frac{1}{4} c \gamma [A]_g \quad (\text{Eq 2.14})$$

Dans cette nouvelle équation, le coefficient d'accommodation massique α est remplacé par le coefficient de capture γ .

γ représente la probabilité globale de réaction sur la surface du liquide.

$$\gamma = \frac{\text{nombre de molécules de A capturées par la phase liquide}}{\text{nombre total de collisions moléculaires sur la surface}} \quad (\text{Eq 2.15})$$

Ce coefficient représente la cinétique réelle de capture et peut être déterminé expérimentalement. Il permet d'accéder par la suite à α , le paramètre pertinent, représentatif de l'incorporation des molécules gazeuses dans une phase liquide.

Comme le flux effectif est toujours inférieur au flux maximum ($\phi_{\text{eff}} < \phi_{\max}$), le coefficient de capture est toujours inférieur au coefficient d'accommodation massique ($\gamma < \alpha$).

1.1.2.2. Détermination expérimentale du coefficient de capture

D'une manière générale, les techniques expérimentales de chimie hétérogène permettent des mesures directes du coefficient de capture γ .

La vitesse de capture instantanée d'un gaz, A, par une phase condensée peut être déterminée par la théorie cinétique des gaz. La variation de A dans la phase gazeuse en fonction du temps est donnée par :

$$\frac{d[A]_g}{dt} = -\phi_{\text{eff}} \frac{S}{V} \quad (\text{Eq 2.16})$$

- S est la surface exposée en cm²,
- V est le volume du réacteur en cm³.

Le flux effectif a déjà été défini comme étant égal à :

$$\phi_{\text{eff}} = \frac{1}{4} c \gamma [A]_g \quad (\text{Eq 2.14})$$

Ces deux équations aboutissent à la relation suivante :

$$\frac{d[A]_g}{[A]_g} = - \frac{S}{V} \frac{c}{4} \gamma dt \quad (\text{Eq 2.17})$$

Le traitement de cette équation dépend de la méthode expérimentale utilisée et permet de mesurer le coefficient de capture γ .

I.2. Incorporation des molécules en phase gazeuse dans une phase solide

Dans le cas où la phase condensée est une phase solide, les différentes étapes se présentent comme suit (Figure 2.3) :

- diffusion des réactifs en phase gazeuse vers la surface,
- adsorption sur la surface,
- réactivité chimique à la surface,
- diffusion au niveau des couches internes du solide (dépend de la porosité),
- réactivité à l'intérieur du solide,
- désorption des produits loin de la surface.

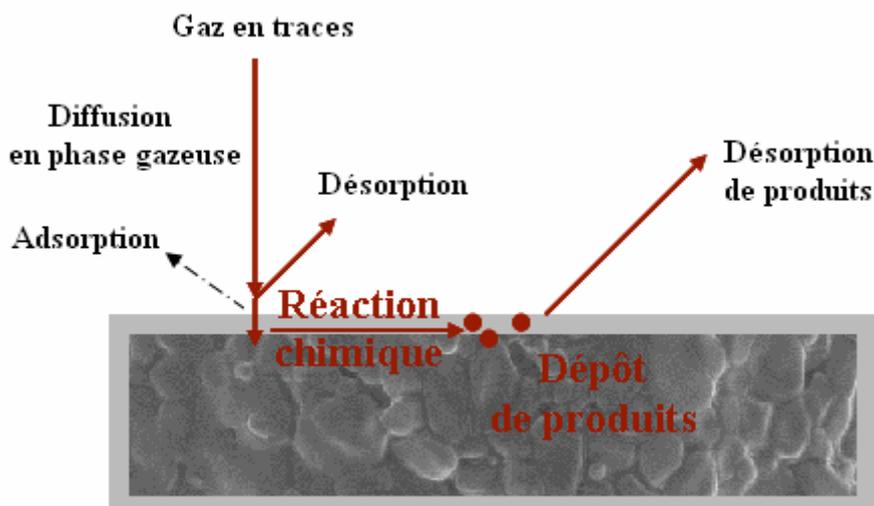


Figure 2.3 : Représentation schématique de l'incorporation d'un gaz dans une phase solide.

Au niveau expérimental, il est difficile de caractériser tous ces processus élémentaires. Des méthodes analytiques peuvent être utilisées pour suivre en continu la phase gazeuse et/ou la phase solide. Une étude cinétique permet de déterminer le transfert total des molécules et accéder au paramètre pertinent, le coefficient de capture γ .

II. Méthodes expérimentales

Des méthodes expérimentales ont été développées pour étudier les interactions phase gazeuse / phase condensée et mesurer les coefficients de capture. Le principe de ces mesures est simple dans son concept : une phase gazeuse est mise en contact avec une phase condensée de surface géométrique connue. La quantité de molécules gazeuses incorporées dans le liquide ou le solide est déterminée pendant un temps de contact connu.

La variation du temps de contact entre les deux phases permet de déterminer les paramètres cinétiques du système étudié, notamment le coefficient de capture γ qui permet, dans certains cas, d'accéder au coefficient d'accommodation massique α . Généralement, c'est la composition de la phase gazeuse qui est suivie en fonction du temps. Néanmoins, dans certains cas, l'étude cinétique est menée en suivant la formation des produits dans la phase condensée.

Dans ce qui va suivre les principales méthodes expérimentales sont décrites. Elles seront réparties en deux paragraphes, les interactions gaz / liquide et les interactions gaz / solide. Dans chaque cas, elles seront citées par ordre décroissant de surface géométrique de la phase condensée, en allant des grandes surfaces pour arriver aux petites particules d'aérosols, les plus représentatives de la phase particulaire atmosphérique. Enfin nous décrirons la chambre de simulation atmosphérique (CSA), développée dans les laboratoires pour simuler les processus atmosphériques, entre autres la chimie en phase homogène et en phase hétérogène.

II.1. Etudes expérimentales de réactions hétérogènes gaz /liquide

II.1.1. Réacteur à film liquide tombant

Le réacteur à film liquide tombant est composé d'un cylindre à double enveloppe, thermostaté. Le film liquide est créé sur les parois internes du réacteur, par gravitation dans le cas d'un cylindre vertical ou par rotation s'il est disposé à l'horizontal.

Le premier est utilisé dans nos expériences et sera donc détaillé au chapitre 3. Le deuxième est appelé réacteur à film liquide tombant rotatoire, il est présenté à la Figure 2.4.

La phase liquide est placée dans un cylindre interne contenant une tige en pyrex. La rotation du cylindre et la présence de la tige vont aboutir à la création d'un film homogène de liquide sur les parois internes du réacteur.

L'introduction de la phase gazeuse se fait à travers un injecteur central mobile à l'intérieur du tube cylindrique, et dont la position va déterminer le temps de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse.

Le suivi de l'évolution de la phase gazeuse est assuré à la sortie du réacteur par une technique analytique qui peut être variable selon l'espèce à quantifier (IR, UV-VIS, SM, absorption laser...). C'est la consommation de cette dernière par le film qui va permettre de déterminer le coefficient de capture γ (Esteve et Nozière, 2005 ; Frinak et Abbatt, 2006).

Cette méthode est adéquate pour des valeurs de γ comprises entre 10^{-7} et 10^{-2} .

Elle est limitée en température et aux réactions lentes. Contrairement au réacteur à film liquide tombant, elle ne permet pas le renouvellement de la phase condensée ce qui pourrait aboutir à la saturation de cette dernière.

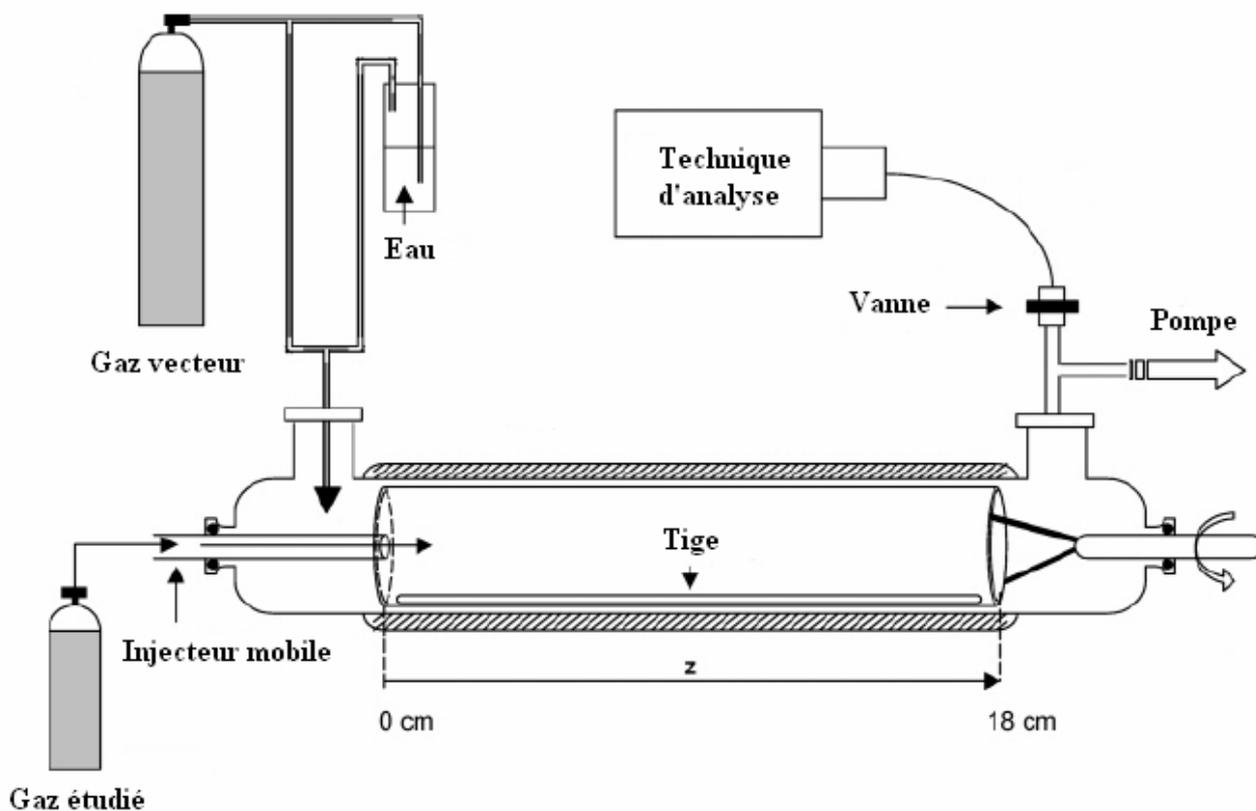


Figure 2.4 : Film liquide tombant rotatoire, d'après Esteve et Nozière (2005).

II.1.2. Réacteur à écoulement

Un nouveau réacteur à écoulement, développé récemment par Knopf *et al.* (2007), permet les études des réactions hétérogènes sur des monocouches organiques (Figure 2.5).

La phase liquide est contenue dans une cuvette en verre placée au fond du réacteur. C'est une solution aqueuse pouvant être recouverte d'une monocouche organique. Un injecteur mobile, en forme de T, permet l'introduction du gaz en traces. Le changement de la position de l'injecteur permet de changer le temps de contact gaz / liquide et accéder ainsi aux paramètres cinétiques. La phase gazeuse est analysée à la sortie du réacteur.

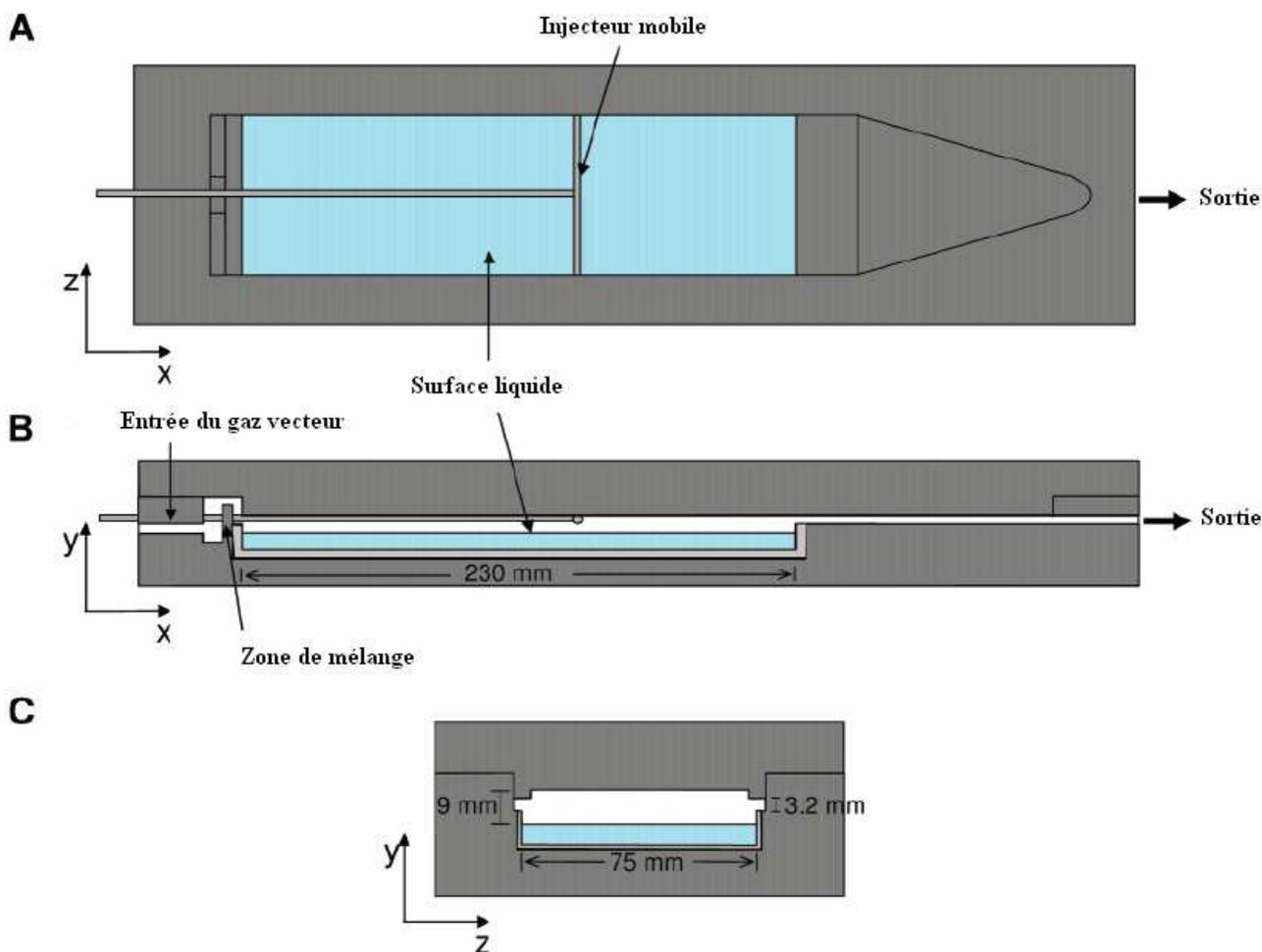


Figure 2.5 : Nouveau réacteur à écoulement, d'après Knopf *et al.* (2007).

(A) : coupe horizontale du réacteur à écoulement.

(B) : vue latérale du réacteur à écoulement.

(C) : coupe verticale du réacteur à écoulement.

Avec ce réacteur, l'effet de la diffusion en phase gazeuse sur le processus de capture est réduit et ceci en minimisant au maximum la distance entre l'injecteur et la surface du liquide (9 mm) (Figure 2.5 / 1C). Par conséquent, la détermination des constantes cinétiques (k_p et γ) à partir des données expérimentales est simplifiée.

Les coefficients de capture pouvant être mesurés varient entre 10^{-5} et 10^{-2} .

Ce réacteur ne permet pas le renouvellement de la phase condensée ce qui pourrait causer la saturation de cette dernière.

II.1.3. Réacteur à train de bulles

Dans le réacteur à train de bulles, montré à la Figure 2.6, le gaz en traces est contenu dans des bulles traversant une colonne de liquide. Cette technique a été développée pour augmenter le temps d'interaction gaz/liquide dans les expériences de chimie hétérogène.

La phase liquide est pompée jusqu'au tube horizontal avec une vitesse de 15 à 25 cm.s⁻¹. La phase gazeuse est contenue dans un injecteur mobile horizontalement. Son introduction dans la colonne du liquide va aboutir à la formation de bulles de diamètres connus. Ces bulles, contenant l'espèce en traces diluée dans le gaz vecteur, sont entraînées par le flux liquide jusqu'à la fin du tube où elles vont éclater pour libérer le gaz en traces n'ayant pas réagi. Ce dernier est envoyé par un flux additif de gaz inerte vers un spectromètre de masse pour l'analyse quantitative et la phase liquide est récupérée dans un réservoir. Le temps d'interaction gaz/liquide peut varier de une à quelques secondes en changeant la position de l'injecteur horizontal. La détermination des paramètres cinétiques se fait en suivant la composition du flux gazeux en fonction du temps de contact.

Le traitement des données nécessite un modèle complexe puisque la forme ainsi que la taille des gouttelettes changent au fur et à mesure qu'elles avancent dans la colonne. Le système est modélisé en utilisant des techniques numériques qui couplent la densité de la phase gazeuse, la diffusion dans la phase liquide, la réactivité et le changement de forme des bulles (Swartz *et al.*, 1997 ; Rattigan *et al.*, 2000).

Les coefficients de capture pouvant être mesurés avec cette technique varient entre 10⁻⁸ et 10⁻³.

La méthode a permis d'augmenter le temps de contact gaz/liquide de quelques secondes, par comparaison avec les autres techniques de mesure, et présente l'avantage de renouveler en permanence la phase liquide. Mais elle est limitée aux réactions relativement lentes et ne permet d'analyser que la composition de la phase gazeuse.

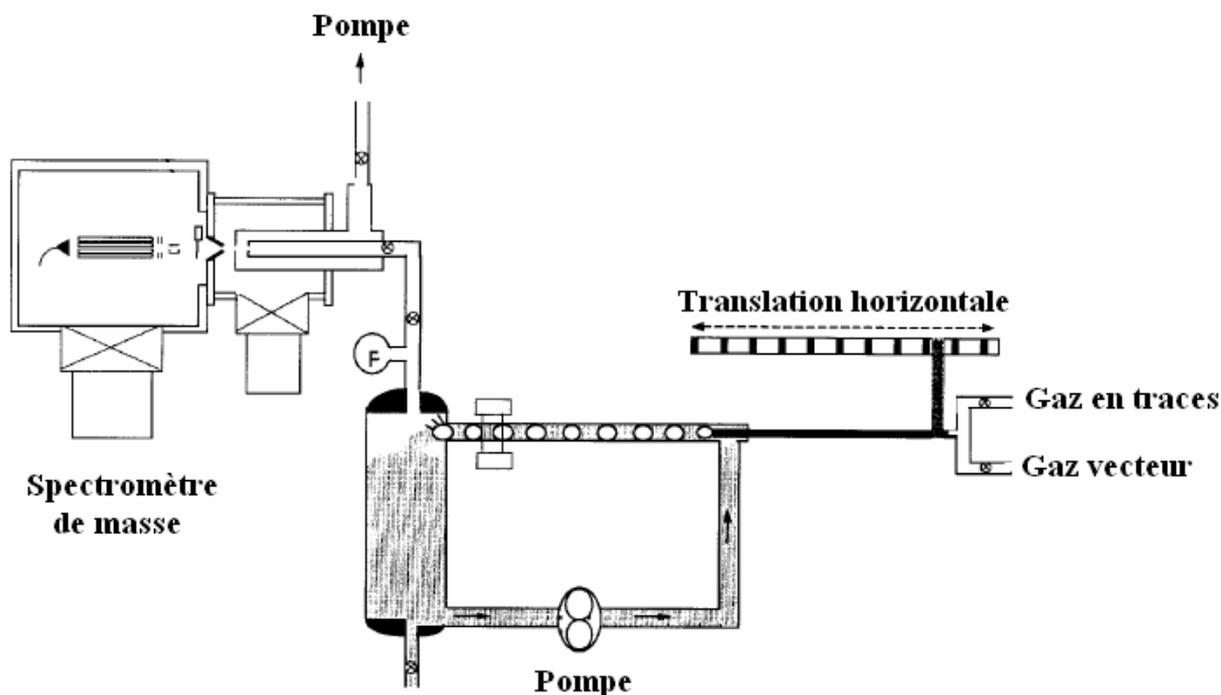


Figure 2.6 : Réacteur à train de bulles, d'après Rattigan *et al.* (2000).

II.1.4. Réacteur à train de gouttelettes

C'est un réacteur à écoulement vertical où les interactions gaz/liquide sont étudiées en suivant les concentrations du gaz en traces en contact avec un filet de gouttelettes d'eau.

Le train de gouttelettes est formé dans la chambre de production, à partir d'un jet d'eau forcé au travers d'un orifice calibré et mis en vibration par une céramique piézo-électrique. Il passe dans un réacteur vertical, la chambre d'interaction, contenant le gaz en traces dilué dans un gaz vecteur inerte (He ou N₂).

Un exemple d'un réacteur à train de gouttelettes est montré à la Figure 2.7. Il comporte une boucle d'injection de la phase gazeuse en amont de la chambre d'interaction. La variation du temps de contact entre les deux phases est assurée grâce à une canne de prélèvement mobile tout le long du réacteur. La variation du temps de réaction est aussi possible en modifiant la taille de l'orifice ou la fréquence de production (Magi *et al.*, 1997). Ceci induit des changements au niveau de la taille ou du nombre des gouttelettes, autrement dit de la surface du liquide exposée au gaz.

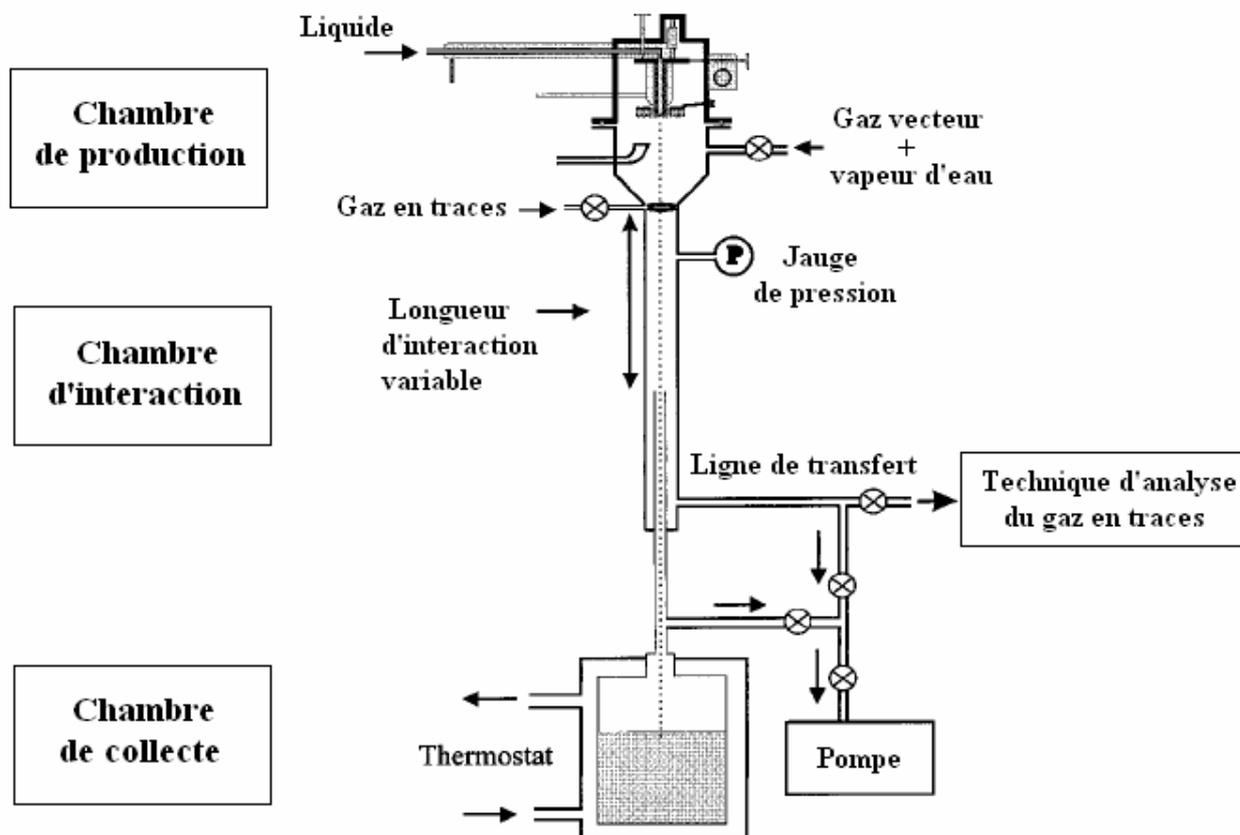


Figure 2.7 : Technique du train de gouttelettes, d'après Worsnop *et al.* (2001).

Typiquement, le diamètre des gouttelettes varie entre 80 et 150 μm et le temps d'interaction entre 2 et 20 ms (Schweitzer *et al.*, 1998). Les coefficients de capture déterminés sont supérieurs à 0,001.

Bien qu'elle soit limitée aux réactions rapides, cette technique présente plusieurs avantages comme le renouvellement permanent de la phase liquide, l'analyse des deux phases et surtout la possibilité de travailler à des températures relativement basses même au dessous de 273 K (Magi *et al.*, 1997 ; Morita *et al.*, 2003).

II.1.5. Réacteur à jet liquide

Dans un réacteur coaxial à jet liquide, présenté sur la Figure 2.8, le liquide est forcé à travers un capillaire pour former un jet de diamètre 100 μm environ et de longueur de l'ordre de 1 mm.

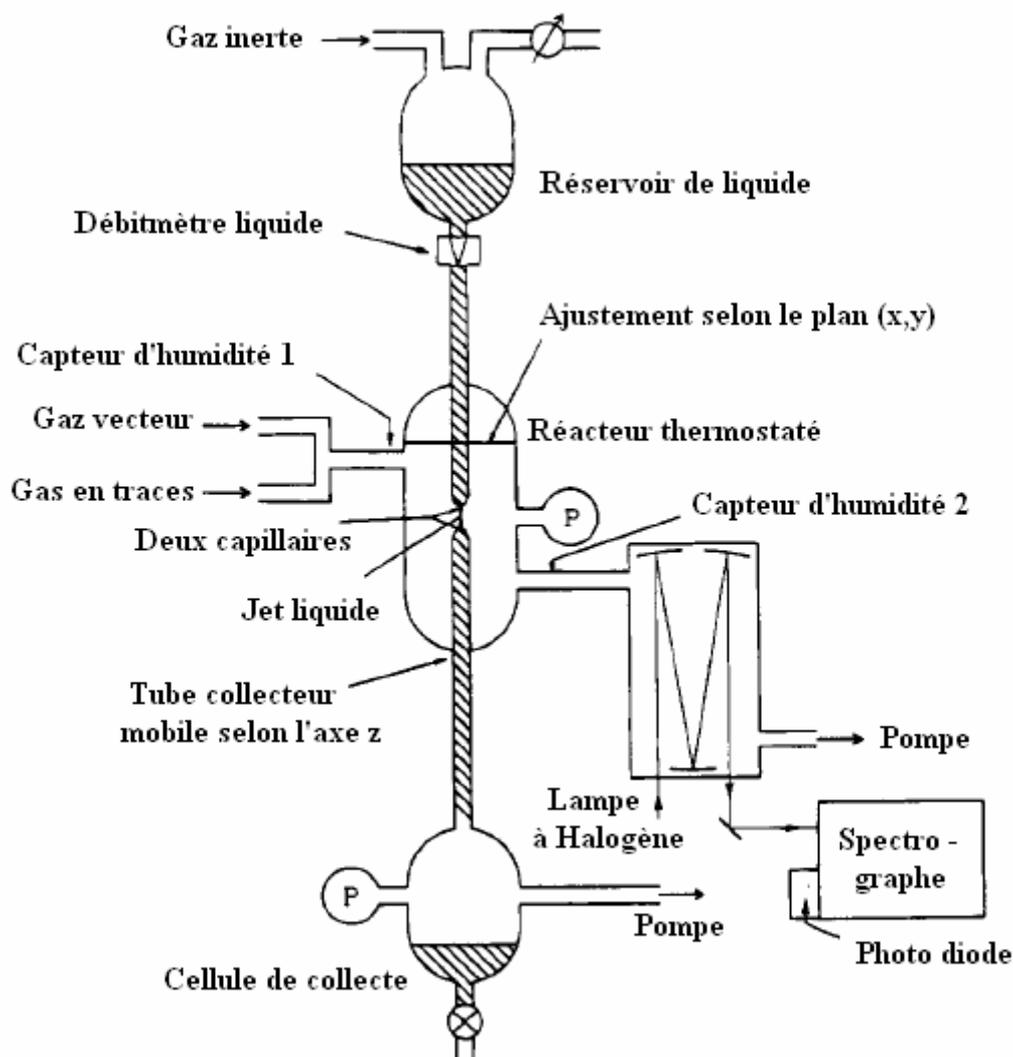


Figure 2.8 : Réacteur à jet liquide, d'après Mertes et Wahner (1995).

Le capillaire est surmonté d'un tube en verre et d'un réservoir de liquide en surpression. Le jet formé est recueilli par un deuxième capillaire de 150 μm de diamètre connecté à un tube mobile et à une cellule de collecte. La longueur du jet peut être modifiée en changeant la position du tube collecteur, ce qui permet de faire varier le temps de contact gaz/liquide généralement entre 0,7 et 1,4 ms (Mertes et Wahner, 1995).

Les analyses des données nécessitent un modèle détaillé de transfert de masse englobant les processus de diffusion dans les deux phases gazeuse et aqueuse, le transfert de masse à l'interface et la réactivité chimique dans le liquide.

Les valeurs de coefficient de capture γ mesurées sont de l'ordre de 10^{-3} .

Cette technique permet de renouveler en continu la phase liquide. L'analyse des deux phases gazeuse et liquide est possible ce qui permet de détecter la formation de nouveaux produits gazeux et aqueux.

II.1.6. *Aérosol entraîné*

La technique expérimentale, présentée sur la Figure 2.9, dispose de 4 parties principales :

- un système de génération d'aérosol,
- un réacteur à écoulement où les deux phases, gazeuse et condensée, seront mises en contact,
- un système analytique pour l'étude de la phase condensée,
- un système analytique pour suivre en continu l'évolution de la phase gazeuse.

Les aérosols sont générés à l'aide d'un atomiseur et d'une solution saturée. Ils sont entraînés par un gaz porteur inerte (He, N₂ ou air) vers un tube vertical où ils seront séparés en fonction de leur masse grâce à leur différence de mobilité électrique. Les suivis de leur distribution en taille et de leur composition chimique peuvent être effectués par spectrométrie de masse ou par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.

Le flux est par la suite dirigé vers le tube à écoulement qui représente la partie réactionnelle. Ce dernier vertical (Kane *et al.*, 2001) ou horizontal (Tolocka *et al.*, 2004 ; Morris et Davidovits, 2002) est constitué d'un cylindre en pyrex avec un injecteur central mobile dont les parois internes sont désactivées par des revêtements en téflon ou en cire halogénée. L'introduction de la phase condensée peut se faire en amont du cylindre et celle de la phase gazeuse à travers l'injecteur central mobile qui permet de changer le temps de réaction. La densité de la phase gazeuse est suivie avec des techniques spectrométriques de masse ou des techniques optiques (Davidovits, 2006).

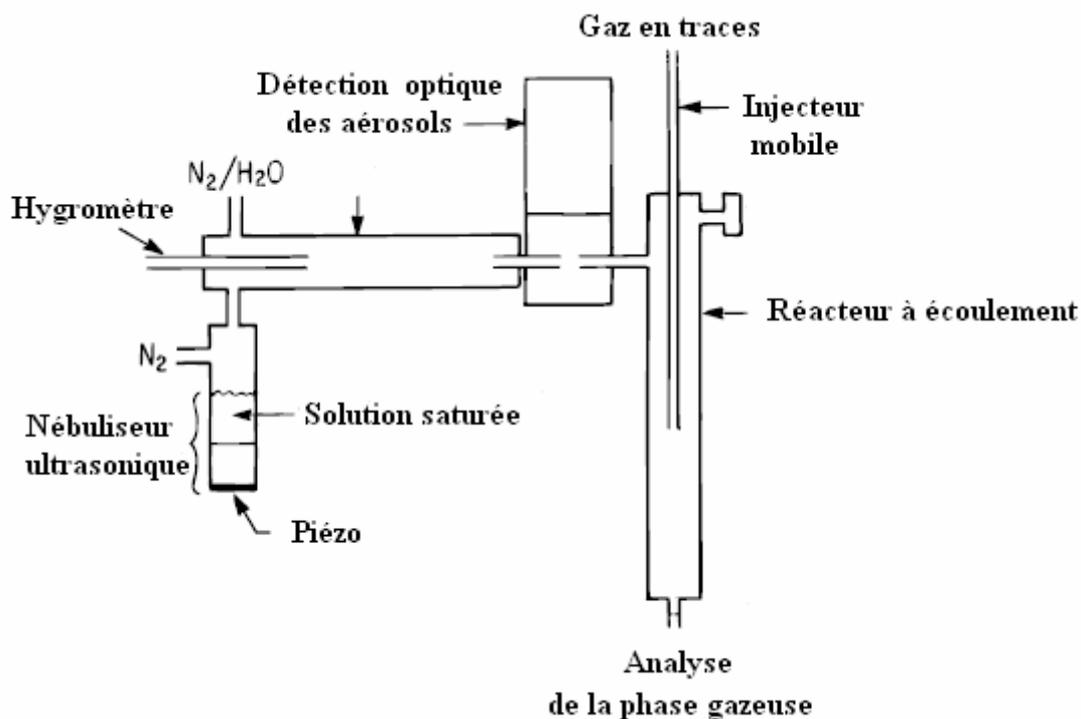


Figure 2.9 : Technique de l'aérosol entraîné, d'après Hu et Abbatt (1997).

Cette méthode permet de mesurer des coefficients de capture de l'ordre de 10^{-4} .

Elle présente plusieurs avantages comme l'analyse en continu des phases gazeuse et condensée, le renouvellement constant des aérosols et le rapprochement des conditions rencontrées dans l'atmosphère. Son inconvénient est qu'elle est limitée aux réactions relativement lentes et ne convient pas aux radicaux libres. Pour résoudre ce problème, un tube à écoulement à basse pression a été mis au point par (Remorov *et al.*, 2005). Ce réacteur permet de travailler à température ambiante, à des pressions allant de 30 à 750 Torr et de mesurer des coefficients d'accommodation massique de l'ordre de 10^{-3} .

Il est à noter qu'avec cette méthode les aérosols peuvent également se trouver à l'état solide et ceci va dépendre de la valeur de l'humidité relative.

II.1.7. Techniques de la 'goutte individuelle'

Plusieurs techniques ont été développées pour mesurer la capture d'un gaz au niveau de la goutte individuelle. Ces expériences mettent en contact une goutte de liquide avec un gaz en traces et suivent l'évolution de la masse de la goutte par mesure de différence de potentiel électrique ou de sa taille par des méthodes optiques (Davidovits, 2006).

La Figure 2.10 montre une coupe transversale du réacteur développée par Schütze et Hermmann (2002). C'est un tube cylindrique en quartz, de longueur 30 cm et de diamètre interne 2,2 cm. Il présente plusieurs orifices de sortie qui servent à l'introduction de la phase gazeuse, au pompage, à mesurer la pression et à analyser la phase gazeuse après exposition.

La goutte de liquide est introduite à travers une pipette en verre connectée à deux réserves de liquide par un tube en téflon. Une fois qu'elle est déposée, la goutte est mise en contact avec une phase gazeuse contenant l'espèce gazeuse, sa composition chimique est suivie *in situ* par analyse optique. Un rayonnement incident est envoyé par la fibre optique 1, la lumière traverse la goutte et sera partiellement absorbée par cette dernière. Le rayonnement sortant passe par la fibre optique 2 pour arriver à un spectromètre équipé d'un détecteur.

La technique permet de mesurer des coefficients de capture entre 10^{-4} et 10^{-2} . Elle présente l'avantage de suivre les deux phases gazeuse et liquide.

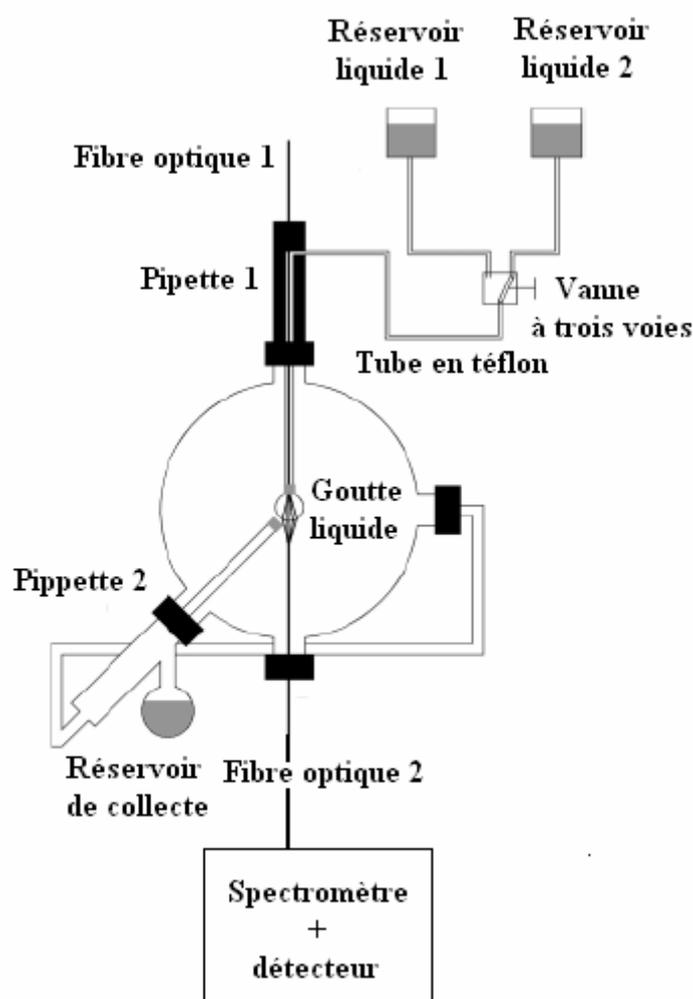


Figure 2.10 : Coupe transversale du réacteur à écoulement 'single drop', d'après Schütze et Hermann (2002).

II.2. Méthodes expérimentales de réactions gaz/solide

II.2.1. Réacteur à écoulement à parois recouvertes

C'est un réacteur en pyrex à double enveloppe de diamètre interne de 2,5 cm et de 40 cm de longueur moyenne (Figure 2.11). Il est muni d'un tube cylindrique et d'un injecteur central mobile servant à l'introduction du gaz en traces.

La phase solide est déposée sous forme de film sur les parois internes du tube qui sera introduit à l'intérieur du réacteur. La variation du temps de contact se fait en modifiant la position de l'injecteur central. La composition de la phase gazeuse est suivie en continu, le choix de la technique analytique dépend de l'espèce gazeuse et des conditions expérimentales. Les expériences avec cette technique peuvent être menées sous une large gamme de pression (quelques Torr jusqu'à la pression atmosphérique) et de température (Thornberry et Abbatt, 2004 ; Bartels-Rausch *et al.*, 2005 ; Ivanov *et al.*, 2007 ; McNeill *et al.*, 2007 ; Aubin et Abbatt, 2007).

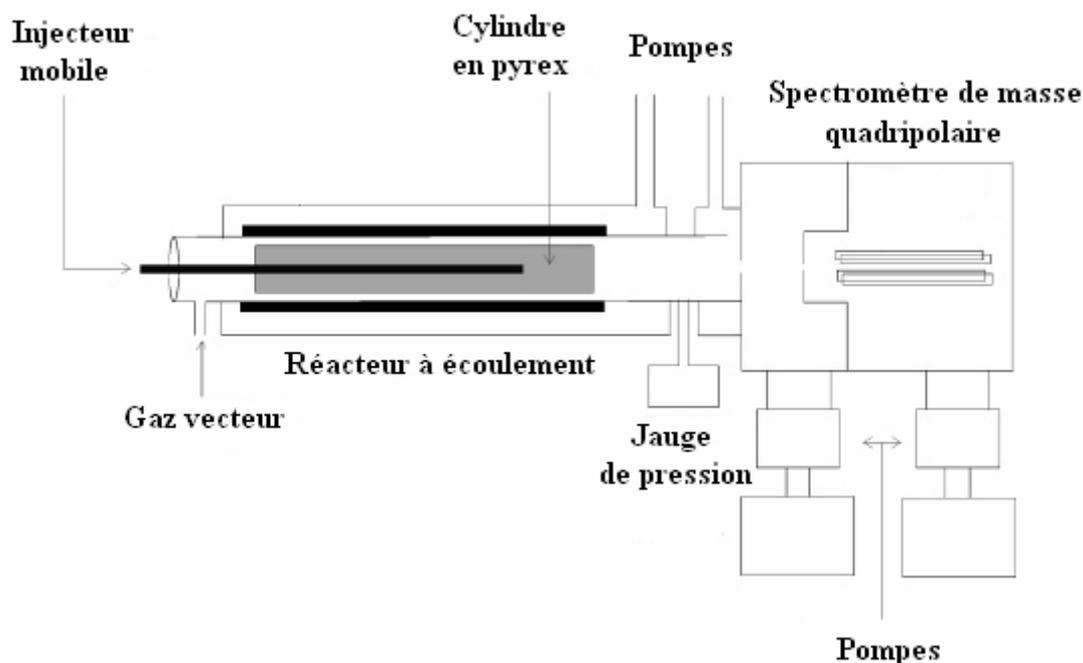


Figure 2.11 : Réacteur à écoulement à parois recouvertes, d'après Aubin et Abbatt (2007).

Les coefficients de mesure qui peuvent être mesurés varient entre 10^{-4} et 10^{-1} . La méthode présente la possibilité de travailler à des faibles températures, jusqu'à 183 K, mais il est à noter que lors des expériences, le vieillissement de la surface solide peut avoir lieu comme elle n'est pas renouvelée.

II.2.2. Cellule de Knudsen

Cette technique est utilisée depuis 40 ans pour des mesures cinétiques de réactions en phase gazeuse ainsi que pour des réactions multiphasiques gaz/solide et gaz/liquide. Elle est particulièrement bien adaptée pour travailler à des pressions inférieures à 10 mTorr. Les effets de couche limite et les collisions en phase gazeuse sont donc diminués.

La diffusion en phase gazeuse n'est pas alors un facteur limitant vis-à-vis de l'interaction des espèces gazeuses avec la phase condensée ce qui facilite le traitement des données (Johnson *et al.*, 2005).

Le réacteur est généralement constitué d'une cellule cubique en acier inoxydable, de volume 100 cm^3 en moyenne et présentant un recouvrement interne en téflon pour limiter la réactivité sur les parois. Elle comporte un porte échantillon où la phase condensée est placée et peut être isolée du reste de la cellule grâce à un cache amovible. La phase gazeuse circule en flux, et est analysée en continu avec un spectromètre de masse quadripolaire à basse pression. Le temps de résidence du flux gazeux dans la cellule est déterminé par la section de l'orifice de sortie dont la taille peut varier entre 1 et 14 mm (Caloz *et al.*, 1997).

La Figure 2.12 présente un réacteur de Knudsen plus volumineux (1500 cm^3) pouvant contenir 4 compartiments à échantillon isolés.

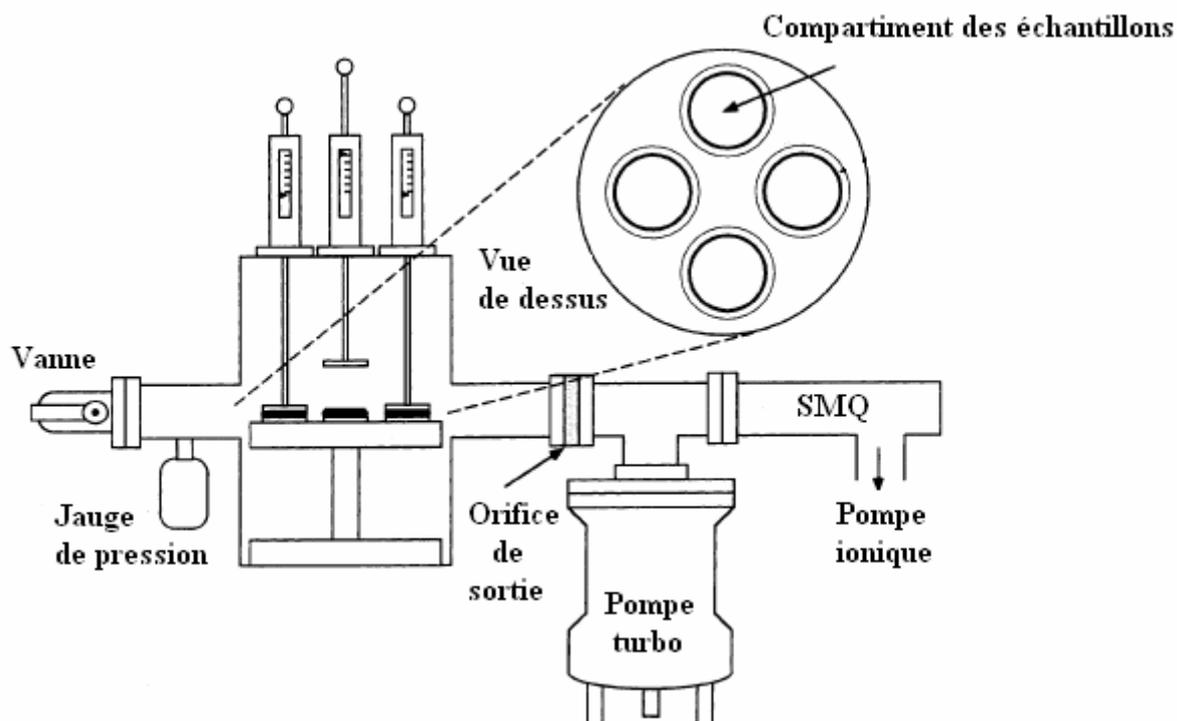


Figure 2.12 : Cellule de Knudsen de 1500 cm^3 de volume, d'après Goodman *et al.* (2001).

La détermination des paramètres cinétiques est assurée par le suivi de la composition de la phase gazeuse.

Cette technique permet de mesurer des coefficients de capture allant de 10^{-7} à 0,1 (Caloz *et al.*, 1997).

Elle présente plusieurs avantages comme la diversité dans la mise en œuvre de la phase condensée (liquide, poudre, couche fine, surfaces gelées, monocristaux), la variation de température (130 K – 750 K) et le dégazage *in situ* de l'échantillon. Ses principaux inconvénients sont la limitation aux surfaces solides ou liquides ayant une très faible tension de vapeur, le vieillissement de la phase condensée qui n'est pas renouvelée et l'analyse unique de la phase gazeuse.

II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion diffuse

La méthode permet de mettre en contact une phase gazeuse avec une surface solide et suivre *in situ* l'évolution des deux phases en fonction du temps par spectroscopie d'absorption infrarouge à réflexion diffuse (IRTF - RD) (Figure 2.13).

L'échantillon solide est pressé sous forme d'une pastille et introduit dans le porte échantillon ou la chambre de réaction. Cette dernière est placée dans le compartiment d'un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.

La réflexion diffuse est rendue possible grâce aux miroirs paraboliques qui se situent au niveau du dôme. Le premier focalise le faisceau incident sur l'échantillon et le deuxième renvoie la radiation diffusée vers le spectromètre pour être détectée et analysée.

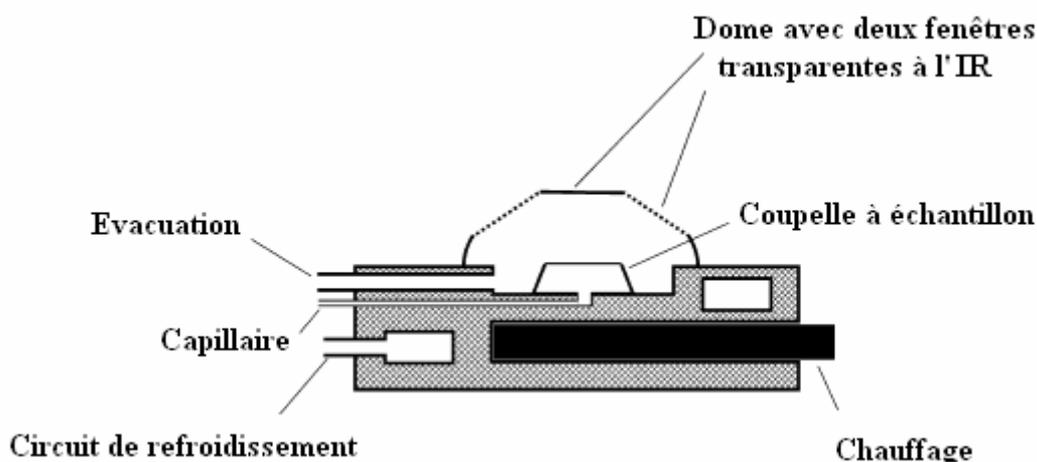


Figure 2.13 : Dispositif expérimental de la IRTF – RD, d'après Muckenhuber et Grothe (2007).

La méthode permet de mesurer des coefficients de capture compris entre 10^{-4} et 10^{-2} .

Son avantage réside dans sa possibilité de suivre cinétiquement les deux phases, gazeuse et solide, elle est limitée par la saturation de la surface solide comme elle n'est pas renouvelée.

II.3. Chambre de simulation atmosphérique

Une des particularités que présentent les chambres de simulation atmosphérique par rapport aux autres méthodes citées ci-dessus, est l'importance du volume de la partie réactionnelle. Alors que ces réacteurs présentent des zones réactionnelles de quelques dizaines de dm^3 de volume au maximum, une chambre de simulation peut atteindre une dimension de quelques centaines de dm^3 (Hunt *et al.*, 2004) ou même quelques centaines de m^3 (Wahner *et al.*, 1998).

Pour les études des réactions hétérogènes, le principe consiste à mettre en contact une phase gazeuse avec des particules d'aérosol et de suivre l'évolution de la composition chimique du mélange en régime statique. Les parois internes sont inactivées par des revêtements en téflon ou en d'autres composés inertes.

La Figure 2.14 représente la chambre de simulation utilisée par Prince *et al.* (2002). L'introduction de la phase gazeuse est effectuée en amont de la chambre ou peut être générée *in situ* à travers de réactions chimiques ou photochimiques. La phase condensée est initialement placée dans une petite préchambre séparée de la chambre principale par une vanne. Une surpression de l'ordre de 3300 Torr et l'ouverture de la vanne vont aboutir à l'introduction rapide de l'échantillon sous forme d'aérosols dans la zone réactionnelle. L'évolution de la phase gazeuse est suivie *in situ* généralement par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier à long trajet optique (Wahner *et al.*, 1998 ; Prince *et al.*, 2002 ; Hunt *et al.*, 2004). D'autres méthodes peuvent également être utilisées comme la spectroscopie d'absorption dans le domaine de l'UV/Visible ou la spectrométrie de masse (Mogili *et al.*, 2006 A).

La chambre présente plusieurs entrées qui permettent de pomper, et de suivre en continu la pression, la température et l'humidité relative à l'intérieur de la partie réactionnelle via l'introduction de jauges de pression, de thermomètres et de sondes hygrométriques.

Cette méthode permet de suivre uniquement l'évolution de la phase gazeuse pour déterminer le coefficient de capture γ . Les valeurs qui peuvent être mesurables sont comprises entre 10^{-8} et 10^{-4} ce qui correspond à des réactions relativement lentes.

Bien que cette technique ait des limitations, elle présente l'avantage de travailler dans des conditions voisines de celles rencontrées dans l'atmosphère.

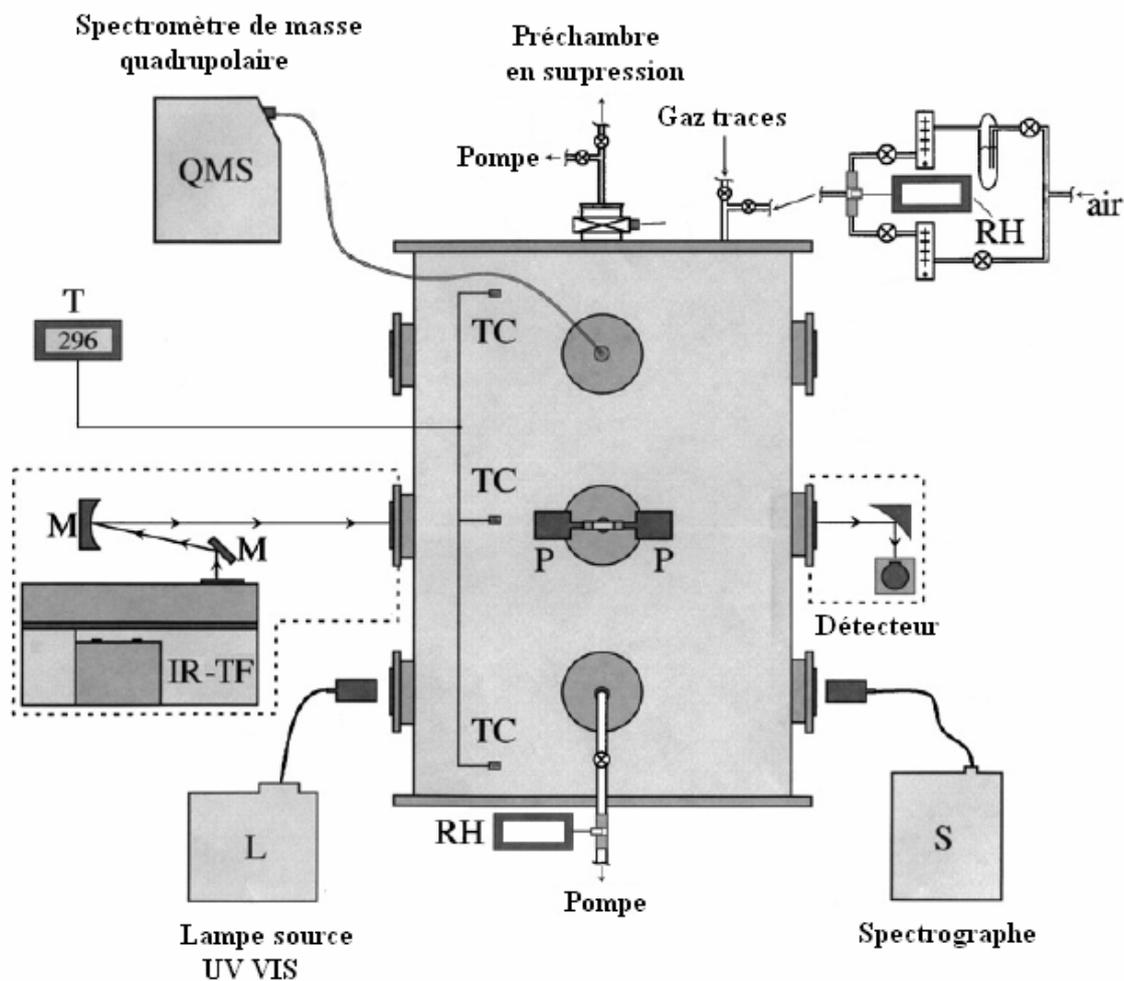


Figure 2.14 : Chambre de simulation de volume égal à 151 L, d'après Prince *et al.* (2002).

Dans le tableau récapitulatif (Tableau 2.2), les méthodes sont présentées ainsi que le domaine de γ accessible pour chaque méthode.

Tableau 2.2 : Caractéristiques des différentes techniques de mesure des coefficients de capture.

	Méthode	Nature de la surface	Domaine de γ accessible	Temps de contact (s)	Pression de travail (Torr)
Gaz / Liquide	Film Liquide Tombant	Film liquide	$10^{-7} - 10^{-2}$	0,01 – 1 (s)	250 - 760
	Réacteur à écoulement	Surface liquide	$10^{-5} - 10^{-2}$	0,01 – 0,08 (s)	2 – 10
	Train de gouttelettes	Gouttelettes	$> 10^{-3}$	$10^{-3} - 10^{-2}$ (s)	5 – 20
	Colonne à bulles	Bulles	$10^{-8} - 10^{-3}$	0,1 – 10 (s)	50 – 100
	Jet liquide	Gouttelettes	$10^{-5} - 10^{-3}$	$10^{-4} - 10^{-3}$ (s)	230 – 270
	Aérosol entraîné	Particules d'aérosols	$\sim 10^{-4}$	10 – 100 (s)	30 - 750
	Technique 'goutte individuelle'	Gouttelette	$10^{-4} - 10^{-2}$	100 – 500 (s)	70 – 600
Gaz / solide	Réacteur à écoulement à parois recouvertes	Film solide	$10^{-4} - 10^{-1}$	60 – 1000 (s)	1 – 760
	Cellule de Knudsen	Surface solide ou particules d'aérosols	$10^{-7} - 10^{-1}$	10 – 10000 (s)	$< 10^{-2}$
	Cellule IRTF - RD	Surface solide ou particules d'aérosols	$10^{-4} - 10^{-2}$	40 – 800 min	2 - 760
Gaz / Aérosols	Chambre de simulation	Particules d'aérosols	$10^{-8} - 10^{-4}$	100 – 900 (min)	760

Chacune des méthodes développées ci-dessus a ses avantages et ses inconvénients. Le choix de l'une par rapport à l'autre va donc dépendre de la réactivité du système étudié et des conditions opératoires choisies.

Dans cette thèse, nous cherchons à mesurer la réactivité du dioxyde d'azote sur des surfaces aqueuses ainsi que sur des surfaces minérales solides. D'après des études antérieures sur ces types de réactivités, ces dernières semblent être relativement faibles. C'est ce qui nous a guidés à effectuer notre choix sur les méthodes expérimentales appropriées.

Les études d'interactions sur des surfaces aqueuses seront effectuées avec un réacteur à écoulement à film liquide tombant alors que les interactions sur des surfaces minérales solides auront lieu au sein d'une cellule d'un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.

Chapitre III

**INCORPORATION DU DIOXYDE D'AZOTE
PAR DES SURFACES AQUEUSES**

I. Travaux antérieurs : Chimie hétérogène de NO₂ avec des surfaces aqueuses

Les interactions hétérogènes mettant en jeu le dioxyde d'azote et des surfaces aqueuses ont déjà fait l'objet de plusieurs études de laboratoires, le but étant de quantifier leur importance vis-à-vis de la chimie troposphérique.

La dissolution de NO₂ dans l'eau pure est bien connue pour libérer des ions nitrites et nitrates dans le milieu aqueux (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000). Avec les problèmes de pluies acides qui menacent notre environnement, des études de laboratoire se développent de plus en plus pour étudier cette interaction à des faibles concentrations en NO₂ allant de 1×10^{13} à 1×10^{16} molécules.cm⁻³.

Nous présentons ci-dessous les principaux résultats obtenus par les équipes de recherche (Ponche *et al.*, 1993 ; Mertes et Wahner, 1995 ; Cheung *et al.*, 2000 ; Finlayson-Pitts *et al.*, 2003).

I.1. Détermination des paramètres cinétiques

Ponche *et al.* (1993) ont utilisé la technique de train de gouttelettes avec une concentration initiale en NO₂ de l'ordre de 10^{14} molécules.cm⁻³. Ils ont déterminé un coefficient d'accommodation massique α égal à $(1,5 \pm 0,6) \times 10^{-3}$ pour une température de 290 K. Cette valeur de α est indépendante du temps de contact gaz/liquide (3,6 – 15 ms) et du pH initial sur une gamme allant de pH 4 à 11. Ces auteurs précisent que ce coefficient d'accommodation massique présente des incertitudes à cause des réactions chimiques, non identifiées, susceptibles d'avoir lieu dans la phase aqueuse.

Afin de déterminer les étapes qui limitent la capture, ils ont comparé les temps caractéristiques de chaque processus ayant lieu dans la phase gazeuse, à l'interface ou même dans le milieu aqueux. Dans leurs conditions expérimentales :

- seule la solubilité physique a lieu,
- la diffusion de NO₂ en phase aqueuse limite la capture,
- la saturation des gouttelettes par NO_{2 (aq)} est également une étape limitante.

Mertes et Wahner (1995) ont utilisé le réacteur à jet liquide pour étudier ce système.

Dans le but de déterminer la valeur du coefficient d'accommodation massique α ainsi que la constante de la loi de Henry, ils ont eu recours à un modèle qui permet d'étudier la cinétique de capture en fonction de ces deux paramètres. L'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs du modèle a lieu pour des valeurs de α supérieures à 2×10^{-4} et une constante de la loi de Henry effective 7 fois plus grande que la valeur physique ($H_{\text{NO}_2(\text{physique})} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M.atm}^{-1}$). Ils ont attribué cet écart à la présence de réactions chimiques dans la phase liquide.

Cheung *et al.* (2000), quant à eux, ont mené leur étude avec deux méthodes expérimentales : le réacteur à train de gouttelettes et le réacteur de colonne à bulles.

Avec la première, la capture de NO_2 par la phase liquide était au dessous de la limite de sensibilité de la méthode. A 273 K, une limite supérieure de coefficient de capture a été fixée à 5×10^{-4} sur une gamme de concentration initiale en NO_2 allant de 10^{13} à 10^{16} molécules. cm^{-3} .

Avec le réacteur de colonnes à bulles, ils ont réalisé des mesures cinétiques pour des concentrations de NO_2 comprises entre 8×10^{13} et 8×10^{16} molécules. cm^{-3} . Les résultats obtenus montrent que la capture de NO_2 par une phase liquide est gouvernée par la solubilité et la réactivité en phase aqueuse pour une température égale à 293 K. Ils ont défini une constante de la loi de Henry effective qui prend en compte la dimérisation de NO_2 dans les deux phases, gazeuse et liquide. Elle est donnée par :

$$H_{\text{eff}} = \frac{[\text{N(IV)}]_{\text{aq}}}{p_{\text{N(IV)}}} \quad (\text{Eq 3.1})$$

Où,

- H_{eff} : constante de la loi de Henry effective de NO_2 ,
- $[\text{N(IV)}]_{\text{aq}} = [\text{NO}_2]_{\text{aq}} + 2 [\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{aq}}$ (concentration en azote au nombre d'oxydation IV dans la phase aqueuse),
- $p_{\text{N(IV)}} = p_{\text{NO}_2} + 2 p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ (pression partielle de l'azote au nombre d'oxydation IV dans la phase gazeuse).

En remplaçant $[\text{N(IV)}]_{\text{aq}}$ et $p_{\text{N(IV)}}$ par leurs expressions dans l'équation (3.1) nous montrons que :

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{NO}_2} (1 + 2 K_{\text{aq}} H_{\text{NO}_2} p_{\text{NO}_2}) \quad (\text{Eq 3.2})$$

Avec,

- H_{NO_2} : constante de la loi de Henry physique de NO_2 ,
- K_{aq} : constante d'équilibre de dimérisation de NO_2 dans la phase aqueuse,
- p_{NO_2} : pression partielle de NO_2 dans la phase gazeuse.

Les mesures de coefficient de capture effectuées montrent une augmentation de ceux-ci avec la concentration initiale en NO_2 pour des concentrations supérieures ou égales à $1,5 \times 10^{15}$ molécules. cm^{-3} .

A des concentrations plus faibles, la capture devient indépendante de la densité du gaz en traces dans la phase gazeuse et sera gouvernée par la solubilité. Dans ces conditions et d'après l'équation (3.1), la constante de la loi de Henry effective sera égale à la constante de la loi de Henry physique. En utilisant le modèle, les paramètres thermo-cinétiques ont pu être déterminés à 293 K :

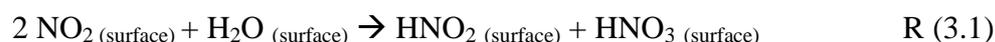
- $H_{\text{NO}_2} = (1,4 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ M.atm}^{-1}$,
- $K_{\text{aq}} = (6,5 \pm 0,3) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$,
- $H_{\text{NO}_2} k_2^{1/2} = (71 \pm 10) \text{ M}^{1/2} \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1/2}$.
- $k_2 = (2,7 \pm 0,7) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

(Avec k_2 la constante de vitesse d'hydrolyse de NO_2).

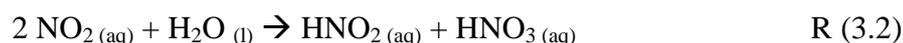
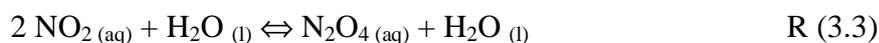
I.2. Mécanisme réactionnel

La technique utilisée par Mertes et Wahner (1995), le réacteur à jet liquide, permet de suivre l'évolution de la phase gazeuse en fonction du temps de contact gaz/liquide ainsi que la formation des ions nitrites et nitrates en phase aqueuse. Ils ont mis en évidence l'augmentation de la vitesse de capture avec la concentration initiale en NO_2 et l'ont associée à la formation d'un intermédiaire de surface qui réagit sur cette dernière pour former les acides nitreux et les acides nitriques.

Comme ils ont mesuré des quantités égales d'ions nitrites et ions nitrates dans la phase liquide, la réaction suivante fut proposée :



Cheung *et al.* (2000) ont proposé deux voies possibles sur la réactivité de NO_2 en phase aqueuse.

Voie 1**Voie 2**

Dans ces deux voies, l'hydrolyse de NO_2 suit une loi cinétique de deuxième ordre par rapport à NO_2 et aboutit à la formation irréversible des acides nitreux et nitriques dans le milieu aqueux.

Lors de cette étude, la formation d'un complexe de surface n'a pas été observée, par contradiction avec d'autres travaux (Ponche *et al.*, 1993 ; Mertes et Wahner, 1995) dont certains sont récents (Finlayson-Pitts *et al.*, 2003 ; Ramazan *et al.*, 2006).

Finlayson Pitts *et al.* (2003) ont réalisé leur étude dans une cellule multi-passages d'un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier, fabriquée en verre borosilicaté. Le dioxyde d'azote est mis en contact avec la vapeur d'eau à des différentes valeurs d'humidité relative (20, 50 et 80 %). Le suivi de la phase gazeuse ainsi que la phase condensée se fait par absorption infrarouge.

Les produits gazeux sont majoritairement du HONO et NO, ce qui a été également observé par (Wainman *et al.*, 2001). Leur vitesse de formation augmente avec l'humidité relative. Une faible quantité de N_2O a été observée pour des valeurs de *HR* supérieures à 80 %.

L'adsorption immédiate du N_2O_4 sur la surface du liquide a été mise en évidence alors que l'adsorption de NO_2 n'a pas été observée. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la constante de la loi de Henry $H_{\text{N}_2\text{O}_4}$ ($1,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) est de deux ordres de grandeurs supérieures à celle de NO_2 ($1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$). Cette observation a également eu lieu lors des études menées par Goodman *et al.* (1999) ou encore Barney et Finlayson-Pitts (2000).

L'identification des produits dans les deux phases, gazeuse et condensée, a mené les auteurs (Finlayson-Pitts *et al.*, 2003) à proposer le mécanisme suivant pour l'hydrolyse de NO_2 (Figure 3.1) :

Le mécanisme peut être décrit par les étapes suivantes :

- le dimère en phase gazeuse, N_2O_4 , s'adsorbe à la surface du liquide,
- isomérisation de N_2O_4 à la surface pour former l'espèce réactive N_2O_4 (ONONO₂),
- ONONO₂ s'autoionise pour donner NO^+NO_3^- ,
- NO^+NO_3^- réagit avec l'eau pour produire HNO_3 et HONO,

- HONO s'évapore en partie de la phase aqueuse, et réagit en partie avec HNO₃ et NO₂⁺ pour donner NO₂⁺ et NO respectivement,
- HNO₃ reste toujours en phase aqueuse pour donner NO₂⁺ (HNO₃ + H⁺ → H₂O + NO₂⁺).

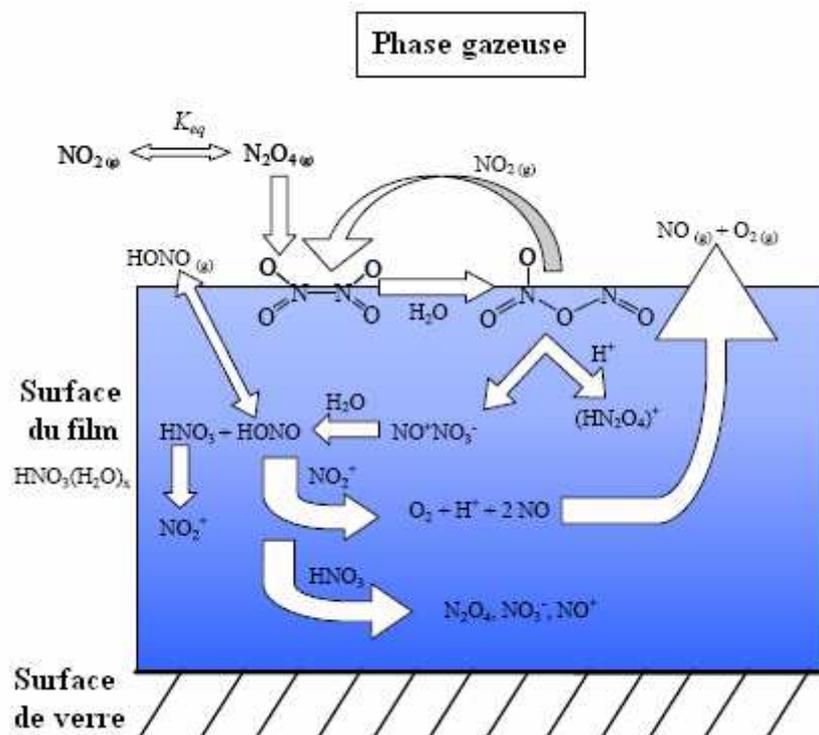


Figure 3.1 : Mécanisme de l'hydrolyse de NO₂, d'après Finlayson-Pitts *et al.* (2003).

Suite à l'observation d'une augmentation de la capture en présence d'acide nitrique, Finlayson-Pitts *et al.* (2003) suggèrent une réactivité entre N₂O₄ et HNO₃ et/ou un complexe de surface HNO₃-H₂O. La vérification a fait l'objet d'une étude récente où ces complexes sont identifiés (Ramazan *et al.*, 2006). La méthode utilisée est un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) équipé d'une cellule en verre borosilicaté à long passage optique pour l'analyse de la phase gazeuse. Ce dispositif est couplé à un deuxième spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée (IRTF – RTA), intégrant la chambre réactionnelle à travers une sonde et assurant ainsi l'analyse de la phase condensée (Figure 3.2).

Les spectres obtenus par IRTF – RTA montrent la présence de complexes de surface comme (HNO₃)_x-(H₂O)_y et NO₃⁻.yH₂O (Figure 3.3).

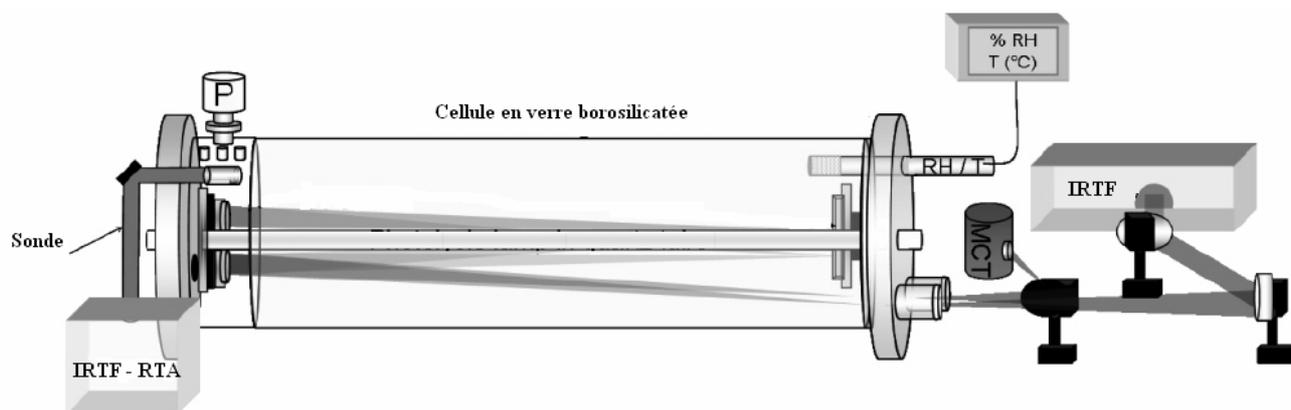


Figure 3.2 : Spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) équipé d'une cellule en verre borosilicatée à long passage optique + un deuxième spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée (IRTF - RTA), d'après Ramazan *et al.* (2006).

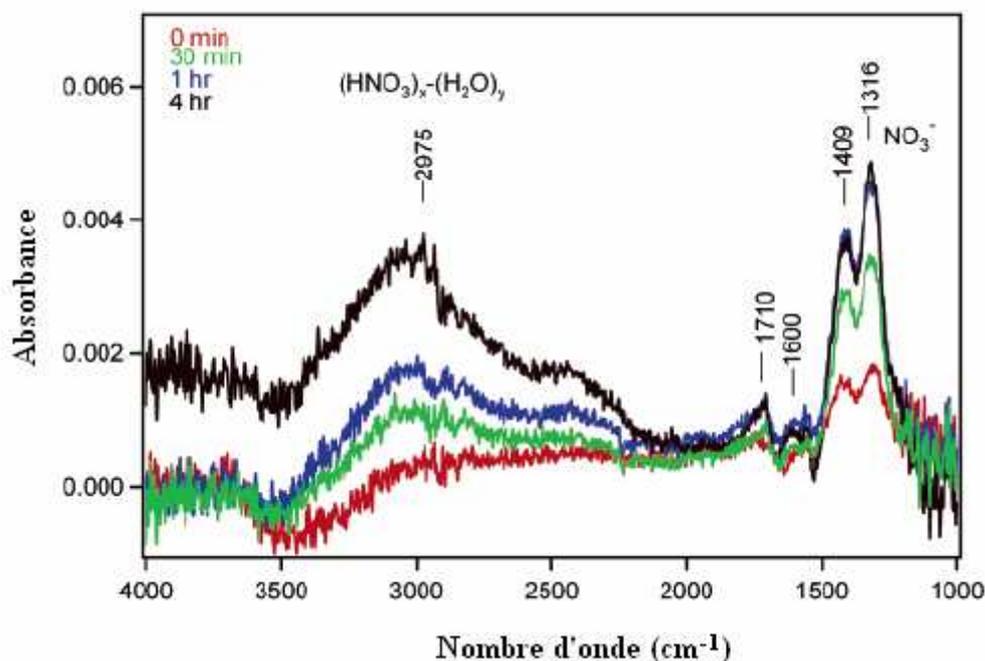


Figure 3.3 : Spectres obtenus en fonction du temps lors de l'hydrolyse de NO_2 pour $HR = 51\%$ et $[\text{NO}_2] = 184 \text{ ppm}$ d'après Ramazan *et al.* (2006).

Les fréquences dans les régions 2975, 1710, 1600, 1409 – 1316 cm^{-1} correspondent respectivement au complexe $(\text{HNO}_3)_x-(\text{H}_2\text{O})_y$, HNO_3 , au complexe $\text{NO}_2\text{-HNO}_3$ et au complexe $\text{NO}_3^- \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Suite à cette étude, Ramazan *et al.* (2006) proposent les équilibres suivant (R 3.5 – R 3.9) susceptibles d'avoir lieu dans la phase aqueuse :



Ces travaux montrent que l'hydrolyse de NO_2 est un mécanisme relativement lent, complexe et produit des acides dans le milieu aqueux. Vu sa complexité, des incertitudes existent toujours sur les paramètres cinétiques qui régissent ce processus.

Il paraissait donc essentiel, avant de démarrer les études de capture hétérogène du dioxyde d'azote par des surfaces aqueuses de commencer avec l'eau pure.

Il est par ailleurs intéressant de noter que cette étude est parmi les rares traitant l'incorporation de NO_2 par des surfaces aqueuses d'eau pure, ou d'acide en faibles concentrations (pH 1 – 3) avec un réacteur à écoulement gazeux à film liquide tombant. Elle est également, à notre connaissance, la première traitant l'incorporation de NO_2 par des surfaces de NaCl avec ce dispositif expérimental.

II. Partie expérimentale

II.1. Dispositif expérimental

II.1.1. Réacteur à écoulement gazeux à film liquide tombant

Pour étudier les expositions d'une phase liquide à une phase gazeuse, une technique de mesure des coefficients de capture a été mise en place au laboratoire par (Leyssens, 2004). Il s'agit de la technique du réacteur à écoulement gazeux à film liquide tombant (Figure 3.4).

La méthode utilisée est basée sur l'emploi d'un réacteur tubulaire vertical (longueur 60 cm, diamètre interne 14 mm), permettant la mise en contact de la phase gazeuse avec une solution aqueuse s'écoulant de façon permanente sur la paroi interne du tube. L'ensemble du dispositif expérimental, comprenant le réacteur à film liquide tombant ainsi que les dispositifs d'alimentation en réactifs, est présenté à la Figure 3.5.

La solution liquide, initialement placée dans un flacon de réserve, est envoyée par surpression de N_2 , vers une petite réserve située en amont du cylindre vertical. Cette dernière est séparée du reste du réacteur par un rodage conique en verre. Une fois qu'elle est remplie, le liquide passe entre la partie mâle et la partie femelle du rodage conique pour créer le film. Ce dernier s'écoule alors d'une façon uniforme et continue tout le long des parois internes du cylindre. Il est récupéré à la sortie dans un ballon en verre de 6 litres de volume. Ce ballon est plongé dans un bain d'eau de température égale à 5°C , inférieure à celle de la partie réactionnelle afin d'éviter l'évaporation des espèces gazeuses une fois qu'elles sont incorporées dans le liquide.

La phase gazeuse initiale est un mélange de gaz en traces dilué dans l'hélium saturé en eau, les débits volumiques sont contrôlés par des régulateurs de débitmètres massiques. Le flux d'hélium passe à travers un saturateur d'eau avant d'être introduit en amont du réacteur. Le but de la saturation préalable est d'éviter les problèmes d'évaporation et d'assèchement du film. Le gaz en traces est le dioxyde d'azote dilué dans l'hélium (1% v/v). Son introduction se fait *via* un injecteur en verre, central et mobile verticalement. Le changement de la position de l'injecteur permet de varier le temps de contact entre le gaz-trace et le film tombant.

L'évolution de la concentration du composé en phase gazeuse est suivie au moyen d'un spectromètre d'absorption dans le domaine de l'UV/Visible.

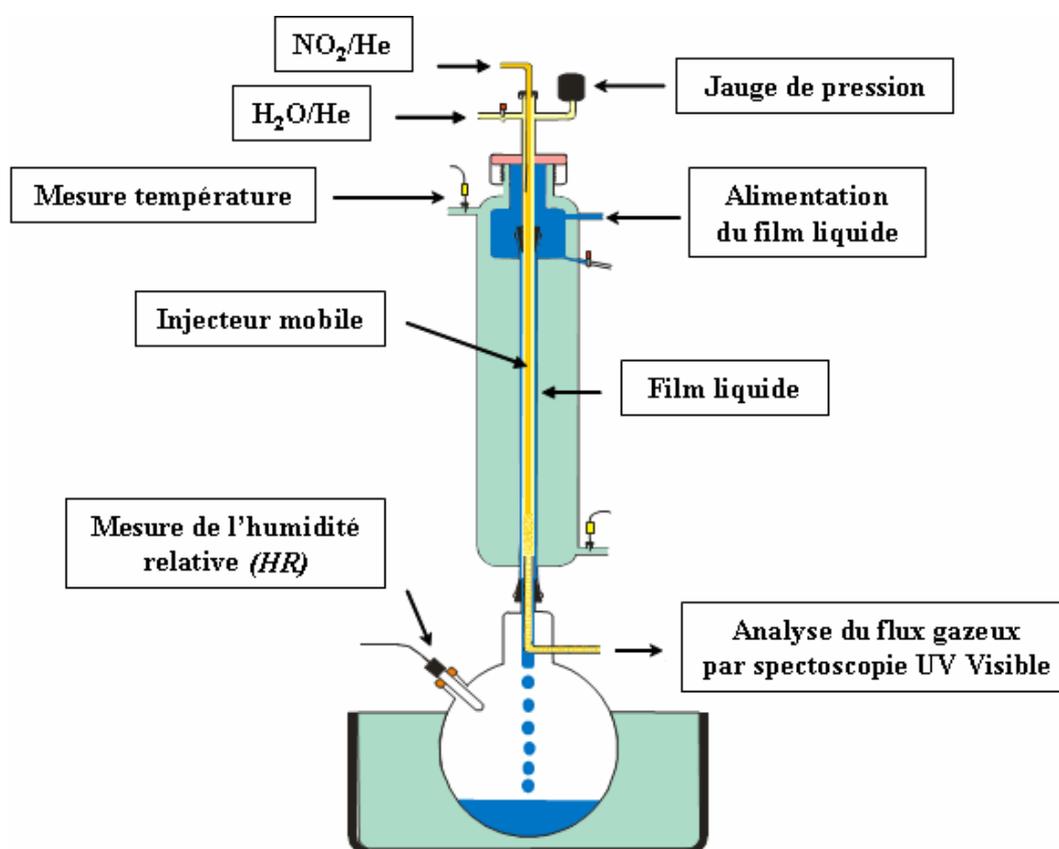


Figure 3.4 : Réacteur à film liquide tombant.

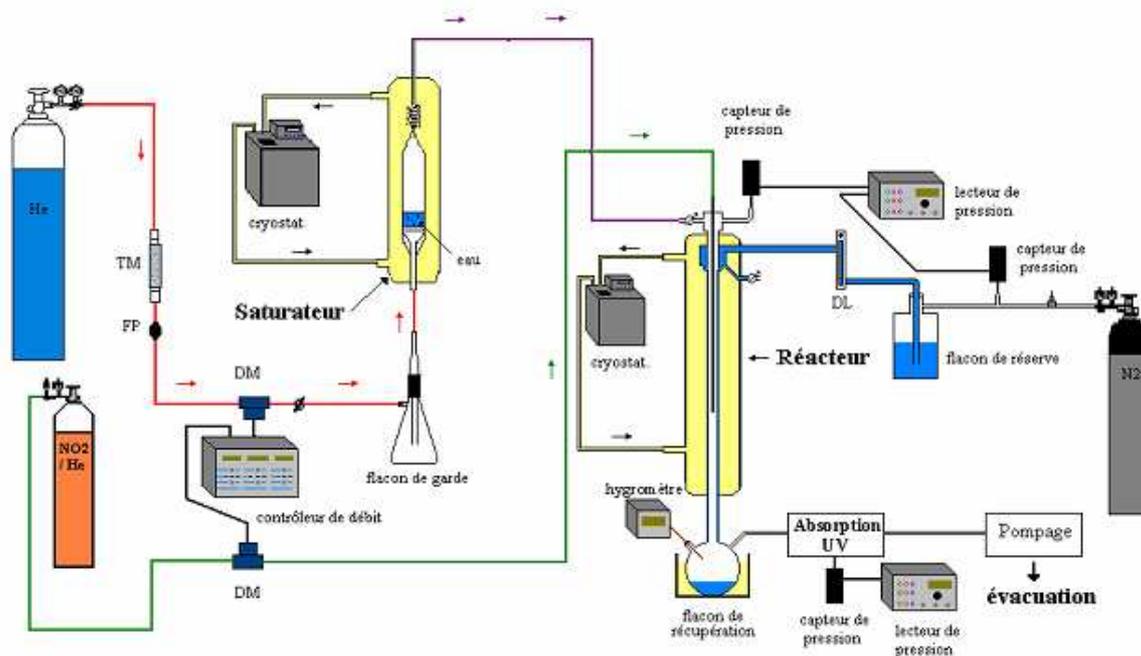


Figure 3.5 : Dispositif expérimental pour les études d'interactions NO₂/ surfaces liquides.

II.1.2. Spectroscopie d'absorption UV/Visible pour l'analyse de la phase gazeuse

II.1.2.1. Principe

Lorsqu'une radiation polychromatique pénètre dans un échantillon, certaines longueurs d'onde, pouvant induire des transitions entre les différents niveaux d'énergie de la molécule, seront absorbées. Dans le domaine de l'UV/Visible, les énergies absorbées sont généralement comprises entre 200 et 600 kJ.mol⁻¹ et correspondent à des transitions électroniques entre les différentes orbitales moléculaires. Chaque molécule est caractérisée par un spectre d'absorption.

II.1.2.2. Banc de mesure

Placé en ligne à la sortie du réacteur, le banc de mesure comporte (Figure 3.6):

- une source de lumière, lampe à Xénon de marque 'Hamamatsu'. Elle émet un spectre dans la gamme 250 – 1200 nm,
- une cellule à gaz, dans lequel circule le flux gazeux provenant du réacteur à film liquide tombant,
- un monochromateur de type Jobin Yvon H10, équipé d'un réseau de 1200 traits/mm. Son rôle est de sélectionner la longueur d'onde de travail,

- un photomultiplicateur qui permet de transformer le signal lumineux en un signal électrique mesurable.

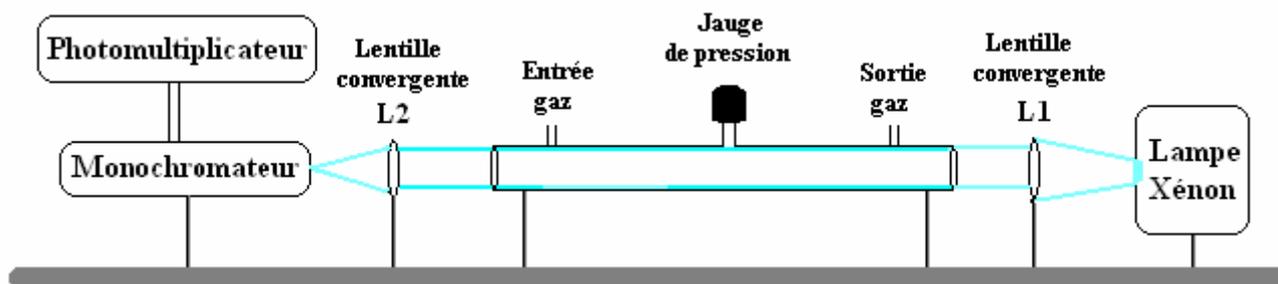


Figure 3.6 : Banc de mesure UV/Visible.

La cellule de mesure ou cellule à gaz est constituée d'un tube en verre, de 100 cm de longueur et de 20 mm de diamètre externe. A ses deux extrémités se trouvent collées deux fenêtres en quartz.

En amont et en aval de la cellule, deux lentilles convergentes sont placées. Leur rôle est de focaliser le maximum d'énergie lumineuse transmise sur la fente d'entrée du monochromateur. Ceci nécessite l'emplacement de la lampe xénon dans le plan focal objet de la lentille L1 ($f_1 = 10$ cm) et la fente d'entrée du monochromateur dans le plan focal image de la lentille L2 ($f_2 = 10$ cm).

Le système est relié à un ordinateur permettant de piloter le monochromateur et d'échantillonner un signal proportionnel à la quantité d'énergie lumineuse reçue par le photomultiplicateur. Le traitement informatique permet d'obtenir une valeur numérique d'intensité de signal proportionnelle à la concentration de NO_2 dans la phase gazeuse.

Nous avons effectué nos mesures à une longueur d'onde égale à 400 nm où la section efficace d'absorption de NO_2 est égale à $6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$.

II.2. Propriétés des écoulements fluides

Afin de bien contrôler nos conditions opératoires, les paramètres permettant de caractériser les deux écoulements gazeux et liquide sont calculés.

II.2.1. Caractéristiques du flux gazeux

L'écoulement d'un flux gazeux est généralement caractérisé par la vitesse moyenne d'écoulement, l'approximation de l'écoulement piston, le nombre de Knudsen et le nombre de Reynolds.

II.2.1.1. Calcul de la vitesse moyenne d'écoulement

La vitesse moyenne d'écoulement est définie par la relation suivante :

$$v_{\text{gaz}} = \frac{Q}{\pi r_0^2} \quad (\text{Eq 3.3})$$

Avec :

- Q : débit volumique total en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à une pression totale P et à une température T ,
- r_0 : rayon du réacteur en cm.

Q est déterminé à partir de Q_0 , le débit volumique total rapporté à la pression et à la température de référence dans les Conditions Normales de Température et de Pression (Equation 3.3).

$$Q = Q_0 \frac{P_{\text{réf}} T}{P T_{\text{réf}}} \quad (\text{Eq 3.4})$$

Avec :

- $P_{\text{réf}} = 760 \text{ Torr}$
- $T_{\text{réf}} = 273 \text{ K}$

D'où :

$$v_{\text{gaz}} = \frac{760 T Q_0}{P 273 \pi r_0^2} \quad (\text{Eq 3.5})$$

Pour $T = 293 \text{ K}$, $P = 770 \text{ Torr}$, $Q_0 = 9,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $r_0 = 0,7 \text{ cm}$, la vitesse moyenne d'écoulement est de : $v_{\text{gaz}} = 6,4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

II.2.1.2. Loi de distribution des vitesses dans un tube cylindrique

Dans un réacteur à écoulement cylindrique, la vitesse d'écoulement n'est pas constante en tout point. Plus on se rapproche des parois, plus les forces de frottement sont élevées et la vitesse est faible (Figure 3.7).

Pour un écoulement laminaire, la vitesse suit une distribution radiale parabolique suivant l'équation :

$$v = v_z \left\{ 1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right\} \quad (\text{Eq 3.6})$$

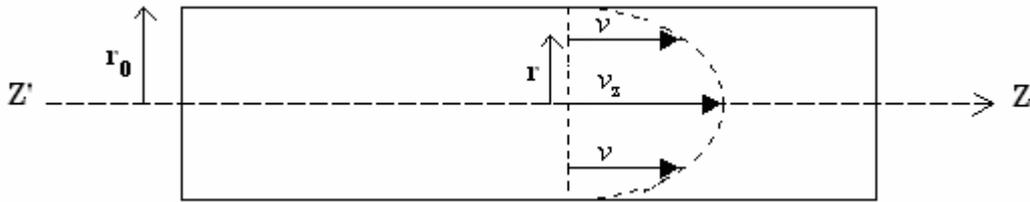


Figure 3.7 : Distribution des vitesses dans un tube cylindrique, d'après Brun *et al.* (1960).

Il est possible de déterminer une vitesse moyenne d'écoulement le long du réacteur, égale à la moitié de la vitesse maximale obtenue sur l'axe principal.

La longueur d'entrée l_e pour que la loi de distribution des vitesses soit effectivement parabolique a été définie par (Langhaar, 1942) :

$$l_e = 0,115 \times r_0 \times R_e \quad (\text{Eq 3.7})$$

A titre d'exemple, dans nos conditions opératoires où $r_0 = 0,7$ cm et $R_e = 8$ (calcul effectué au § II.2.1.5), nous trouvons une longueur d'entrée $l_e = 0,6$ cm.

II.2.1.3. Approximation de l'écoulement piston

Malgré le fait que l'on puisse calculer une vitesse moyenne pour un flux gazeux, les expériences nécessitent souvent une homogénéité du mélange, ce qui n'est *a priori* pas toujours le cas.

Un écoulement est dit piston lorsque la concentration des espèces dans une tranche de volume dV quelconque de l'écoulement est uniforme le long du rayon.

Ce gradient radial nul ou très faible de concentration suppose deux conditions :

- 1 – une grande vitesse de diffusion radiale des espèces,
- 2 – une vitesse de diffusion longitudinale négligeable.

Ceci implique un temps de séjour identique pour toutes les espèces appartenant à dV .

Dans le cas d'un écoulement piston dans un réacteur tubulaire, en présence de réaction hétérogène de premier ordre nous pouvons distinguer deux régimes (Villermux, 1971):

- 1 – régime où la diffusion axiale est négligeable : $P_e^2 > 8b$,
- 2 – régime où la diffusion axiale est dominante : $P_e^2 < 8b$.

où P_e est le critère de Péclet défini par :

$$P_e = \frac{v_{\text{gaz}} r_0}{D} \quad (\text{Eq 3.8})$$

- v_{gaz} : vitesse moyenne d'écoulement en cm.s^{-1} ,
- D : coefficient de diffusion global en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

et b est le critère de Damköhler II hétérogène donné par l'expression suivante

$$b = k_p \frac{V}{S} \frac{r_0}{D} \quad (\text{Eq 3.9})$$

Où :

- k_p : constante de vitesse hétérogène en s^{-1} ,
- V : volume du réacteur en cm^3 ,
- S : surface de la phase liquide en cm^2 .

Dans le cas où la diffusion axiale est négligeable, chaque tranche de gaz entre deux sections droites du réacteur, s'écoule de manière uniforme à une vitesse linéaire constante v (Figure 3.8).

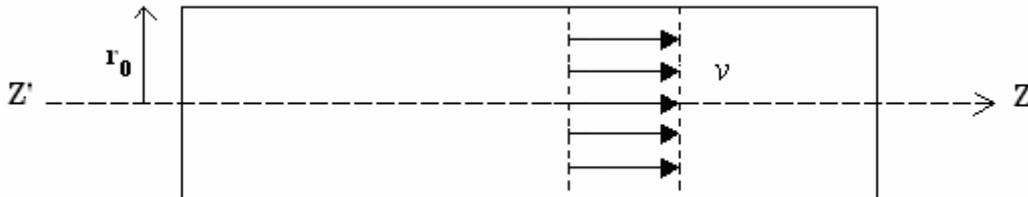


Figure 3.8 : Distribution des vitesses d'écoulement dans le cas d'un écoulement piston.

Lors de nos expériences, nous obtenons une vitesse moyenne d'écoulement de l'ordre de $6,4 \text{ cm.s}^{-1}$, un coefficient de diffusion global de l'ordre de $0,6 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, une constante de vitesse hétérogène k_p de l'ordre de 10^{-2} s^{-1} , ce qui aboutit à :

$$P_e^2 = 185 \text{ et } 8b = 10^{-2}$$

On a bien $P_e^2 \gg 8b$, et l'approximation de l'écoulement piston est donc vérifiée. Le temps de contact gaz/liquide peut se calculer simplement à l'aide de la relation suivante :

$$t = \frac{z}{v_{\text{gaz}}} \quad (\text{Eq 3.10})$$

Où z est la position de l'injecteur central en cm.

II.2.1.4. Nombre de Knudsen

Le nombre de Knudsen est un nombre sans dimension caractérisant la nature de l'écoulement (visqueux ou moléculaire). Pour un réacteur cylindrique, il est défini comme étant le rapport du libre parcours moyen du fluide (λ) sur le diamètre du réacteur (d).

$$K_n = \frac{\lambda}{d} \quad (\text{Eq 3.11})$$

D'après la théorie cinétique des gaz, le libre parcours moyen, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions, est égal à :

$$\lambda = \frac{c}{Z} \quad (\text{Eq 3.12})$$

- c : vitesse moyenne de déplacement dû à l'agitation thermique en cm.s^{-1} ,
- Z : fréquence de collision en s^{-1} .

La fréquence de collision est définie par l'expression suivante :

$$Z = \sqrt{2} \frac{\pi \sigma^2 c P}{k_B T} \quad (\text{Eq 3.13})$$

- σ : diamètre efficace de collision en m,
- P : pression en Pa,
- k_B : constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$),
- T : température en K.

En remplaçant λ et Z par leurs expressions respectives dans l'équation 3.1, le nombre de Knudsen sera défini comme suit :

$$K_n = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d \sigma^2 P} \quad (\text{Eq 3.14})$$

- Si $K_n < 10^{-2}$: l'écoulement est visqueux. Dans ce cas, le libre parcours moyen λ des molécules est très petit devant la dimension transversale représentative du tube.
- Si $K_n > 1$: l'écoulement est moléculaire. C'est le cas où les molécules possèdent un libre parcours moyen suffisamment long pour ne plus réagir entre elles en phase gazeuse.

- Si $10^{-2} < K_n < 1$: l'écoulement est dans un régime de transition.

Pour un écoulement d'Hélium et dans nos conditions expérimentales, où :

$T = 293 \text{ K}$, $P = 770 \text{ Torr}$, $\sigma = 2,55 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ (Handbook of Chemistry and Physics), $d = 0,014 \text{ m}$, le nombre de Knudsen est de l'ordre de 10^{-5} . Par conséquent l'écoulement est dit visqueux.

II.2.1.5. Nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds, quant à lui, caractérise le régime d'écoulement (laminaire ou turbulent). Pour un réacteur cylindrique, le nombre de Reynolds est égal à :

$$R_e = \frac{v_{gaz} d \rho}{\mu} \quad (\text{Eq 3.15})$$

- ρ : masse volumique du fluide en kg.m^{-3} ,
 - μ : viscosité dynamique en Pa.s.
- Si $R_e < 2000$: l'écoulement est laminaire. La diffusion est très lente due à l'agitation moléculaire et les vecteurs vitesses sont parallèles.
 - Si $R_e > 2000$: l'écoulement est turbulent. La diffusion est rapide conduisant à un mouvement désordonné des molécules.

En prenant $v_{gaz} = 0,064 \text{ m.s}^{-1}$, $\rho = 0,17847 \text{ kg.m}^{-3}$ (Handbook of Chemistry and Physics), $\mu = 19,41 \cdot 10^{-6} \text{ Pa.s}$ (Handbook of Chemistry and Physics), le nombre de Reynolds calculé dans nos expériences est de l'ordre de 8 pour l'hélium. L'écoulement gazeux est donc laminaire.

II.2.2. Caractéristiques du film liquide tombant

Le film liquide tombant est caractérisé par son épaisseur, sa vitesse de chute et son régime d'écoulement.

II.2.2.1. Epaisseur

L'épaisseur du film liquide tombant est donnée par la formule suivante :

$$\delta = \left(\frac{3\eta F}{\pi g d \rho} \right)^{1/3} \quad (\text{Eq 3.16})$$

- δ : épaisseur du film liquide en cm,
- η : viscosité du liquide en $\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$,
- F : débit volumique du liquide en $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$,
- g : accélération de la pesanteur en cm.s^{-2} ,
- ρ : densité du liquide en g.cm^{-3} .

Cette équation montre que la variation de l'épaisseur peut être effectuée en modifiant le débit du liquide.

Dans nos conditions expérimentales $\eta = 1.10^{-2} \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Handbook of Chemistry and Physics), $F = 0,25 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, $g = 980 \text{ cm.s}^{-2}$ (Handbook of Chemistry and Physics), $d = 1,4 \text{ cm}$, $\rho = 0,997 \text{ g.cm}^{-3}$. On obtient une épaisseur égale à $120 \mu\text{m}$.

II.2.2.2. Vitesse de chute

Le film liquide tombant est également caractérisé par sa vitesse de chute. Elle varie entre la paroi de verre du réacteur et la surface de film. Sa valeur en un point est définie par :

$$v_c = \frac{3}{2} \left(\frac{F}{\pi d} \right)^{2/3} \left(\frac{g \rho}{3 \eta} \right)^{1/3} \left(1 - \frac{x^2}{\delta^2} \right) \quad (\text{Eq 3.17})$$

- v_c : vitesse en un point du film (cm.s^{-1})
- x : distance par rapport à la surface du film (cm)

Elle est maximale à la surface du film et nulle aux parois.

Sa valeur moyenne peut être obtenue par l'équation suivante :

$$v_{\text{moy}} = \frac{\rho g \delta^2}{3 \eta} \quad (\text{Eq 3.18})$$

Cette vitesse moyenne dépend donc de l'épaisseur du film. Pour un débit de $0,25 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, la vitesse moyenne de chute du film liquide est de $4,7 \text{ cm.s}^{-1}$ et sa vitesse maximale à la surface est de $7,1 \text{ cm.s}^{-1}$.

II.2.2.3. Régime d'écoulement

La présence ou non des turbulences lors de l'écoulement du film, est important pour la précision des mesures.

Les vagues augmentent la surface du liquide exposée à la phase gazeuse et perturbent ainsi l'exactitude des coefficients de capture obtenus. D'où la nécessité d'avoir un régime d'écoulement laminaire lors des expériences. Ce dernier, pouvant être laminaire ou turbulent, est indiqué par le nombre de Reynolds, un nombre sans dimension défini par :

$$N_{RE} = \frac{F \rho}{\pi d \eta} \quad (\text{Eq 3.19})$$

Le régime d'écoulement d'un liquide est considéré comme laminaire si le nombre de Reynolds inférieur ou égal à 10. Dans nos conditions expérimentales, on obtient des valeurs comprises entre 5 et 6.

II.2.3. Notion de temps de contact gaz/liquide et temps de contact liquide/gaz

La vitesse moyenne du flux gazeux n'est pas toujours égale à la vitesse moyenne de chute du film liquide tombant. Dans les exemples cités ci-dessus :

- la vitesse moyenne d'écoulement du flux gazeux est égale à $6,4 \text{ cm.s}^{-1}$,
- la vitesse moyenne de chute du film liquide est égale à $4,7 \text{ cm.s}^{-1}$.

Cette différence entre les deux valeurs fait de sorte que le temps au bout duquel la phase gazeuse est en contact avec la phase liquide n'est pas égal à celui où la phase liquide est exposée à la phase gazeuse.

Cette distinction entre les deux temps sera prise en compte par la suite, celui qui sera représenté sur les graphes est le temps de contact gaz/liquide calculé selon l'équation (3.9).

II.3. Principe de détermination du coefficient de capture

II.3.1. Principe

Comme déjà mentionné au § I.1.2.2 du chapitre 2, la théorie cinétique des gaz et la définition du flux effectif des molécules gazeuses traversant l'interface, mènent à la relation suivante :

$$\frac{d[A]_g}{[A]_g} = -\frac{S}{V} \frac{c}{4} \gamma dt \quad (\text{Eq 2.17})$$

En prenant comme hypothèse que la loi cinétique de transfert des molécules d'une phase gazeuse vers une phase condensée suit une cinétique d'ordre 1, On obtient :

$$-\frac{d[A]_g}{dt} = k_p [A]_g \quad (\text{Eq 3.20})$$

- $[A]_g$: concentration des molécules dans la phase gazeuse en molécules.cm⁻³.

En identifiant les équations (Eq 2.18) et (Eq 3.19) on peut exprimer le coefficient de capture γ en fonction de k_p .

$$\gamma = 4 \frac{k_p V}{c S} \quad (\text{Eq 3.21})$$

Le réacteur à film liquide tombant étant de section circulaire, nous avons :

$$S = 2\pi r_0 l \quad (\text{Eq 3.22})$$

$$V = \pi r_0^2 l \quad (\text{Eq 3.23})$$

- l : longueur du réacteur (cm)

D'où
$$\frac{S}{V} = \frac{2}{r_0} \quad (\text{Eq 3.24})$$

Et sachant que :

$$c = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{Eq 2.10})$$

L'équation 3.20 peut donc s'écrire :

$$\gamma = \frac{k_p}{2r_0} \sqrt{\frac{\pi M}{8RT}} \quad (\text{Eq 3.25})$$

Pour aboutir à la valeur de γ , il suffit de calculer la constante de vitesse k_p . Elle peut être déterminée en réalisant une cinétique de disparition de l'espèce A de la phase gazeuse. L'intégration de l'équation 3.19 donne :

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k_p t \quad (\text{Eq 3.26})$$

Ainsi, en traçant le logarithme népérien du rapport ($[A]/[A]_0$) en fonction du temps de contact gaz/liquide, il est possible d'aboutir à k_p d'après la pente de la droite obtenue.

II.3.2. Exemple de calcul

La composition de la phase gazeuse est suivie par spectroscopie d'absorption UV/Visible. La variation de l'intensité du signal d'absorption I en fonction du temps de contact est enregistrée pour chaque série de mesure. A partir des intensités, l'absorbance (A) peut être calculée. Elle est définie par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma \times l \times [A]_g \quad (\text{Eq 3.27})$$

Avec :

- A : absorbance en u.a,
- I_0 : intensité obtenue en absence de NO_2 en u.a,
- I : intensité obtenue en présence de NO_2 en u.a,
- σ : section efficace d'absorption de NO_2 en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécules}^{-1}$,
- l : longueur de la cellule en cm,
- $[A]_g$: concentration moléculaire de NO_2 en $\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$.

L'absorbance est donc directement proportionnelle à la concentration. Le rapport des concentrations $[A]_g/[A]_{g,0}$, mesurées aux instants t et t_0 , est égal au rapport des absorbances correspondantes. On a donc,

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_p t \quad (\text{Eq 3.28})$$

Un exemple de cinétique de capture est représenté à la Figure 3.9. La droite est obtenue en traçant le logarithme népérien du rapport des absorbances en fonction du temps.

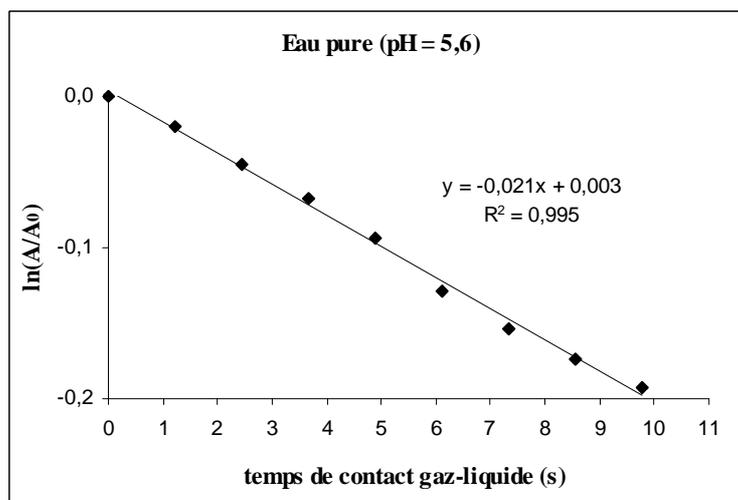


Figure 3.9 : Exemple de cinétique de capture de NO_2 par une solution d'eau pure.
 $[\text{NO}_2]_0 = 2,8 \times 10^{15} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$, $T = 293 \text{ K}$, $P = 770 \text{ Torr}$.

La pente est calculée par régression linéaire des moindres carrés, on obtient ici :

$$k_p = (2,1 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

L'incertitude est estimée à partir de l'écart type sur le calcul de la pente. Elle est donnée avec un intervalle de confiance de 95%. En reportant cette valeur dans l'équation (Eq. 3.24), nous obtenons :

$$\gamma = (8,0 \pm 0,4) \times 10^{-7}$$

III. Incorporation de NO_2 dans $(\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}}$

Compte-tenu de la complexité du système mettant en jeu l'incorporation du dioxyde d'azote dans une surface liquide, il nous paraissait important de mesurer les coefficients de capture de NO_2 dans l'eau pure avec notre dispositif expérimental avant de faire varier la nature et la composition de la phase aqueuse.

III.1. Conditions expérimentales

III.1.1. Phase aqueuse

La première solution liquide utilisée pour nos expériences est l'eau déminéralisée, caractérisée par une valeur de pH égale à 5,6 et une résistivité de 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$.

III.1.2. Conditions paramétriques

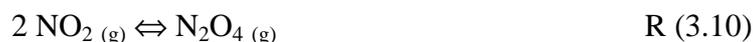
Pour la détermination du coefficient de capture de NO_2 par l'eau pure, nous avons travaillé à pression atmosphérique, (765 ± 5) Torr, et à température ambiante (295 ± 2) K. La pression est vérifiée en continu *via* une jauge placée en amont du réacteur et la température est mesurée *via* deux sondes placées en amont et en aval.

III.2. Composition de la phase gazeuse initiale

La phase gazeuse initiale contient un mélange de NO_2 dilué dans un flux d'hélium saturé en eau. Avant de démarrer nos études cinétiques, il est important de connaître la composition de la phase gazeuse initiale.

III.2.1. Dimérisation de NO_2 en phase gazeuse

En phase gazeuse, NO_2 est en équilibre avec son dimère N_2O_4 selon la réaction suivante :



Cette dernière est caractérisée par une constante d'équilibre $K_g = 2,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1}$ à 295 K (Borensen *et al.*, 2000). Le tableau suivant représente la gamme de concentration de NO_2 utilisée lors de nos expériences et la quantité de N_2O_4 correspondante.

Tableau 3.1 : Pourcentage de dimérisation de NO_2 .

Concentration de NO_2 (molécules. cm^{-3})	Concentration de N_2O_4 calculée (molécules. cm^{-3})	Pourcentage de N_2O_4 dans NO_2 (%)
$3,9 \times 10^{14}$	$3,8 \times 10^{10}$	< 1%
$1,8 \times 10^{16}$	$8,1 \times 10^{13}$	< 1%

La dimérisation de NO_2 en phase gazeuse ne dépasse pas 1 % et peut être considérée négligeable dans nos conditions opératoires.

III.2.2. Spectre d'absorption de NO_2 dans le domaine UV/Visible

Le spectre d'absorption de NO_2 dans l'UV/Visible a été enregistré avec notre banc de mesure à la sortie du réacteur et en absence de film (Figure 3.10), le 'blanc' correspondant à un flux d'hélium saturé en eau. Les mesures de concentrations de NO_2 seront suivies à la longueur d'onde 400 nm où l'intensité du signal est maximale.

Les sections efficaces d'absorption de NO_2 , nécessaires pour nos calculs, ont été mesurées par Harwood et Jones (1994) sur une gamme de longueur d'onde allant de 300 à 600 nm et à température ambiante (Figure 3.11). Le graphe présente également une valeur maximale à 400 nm égale à $6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécules}^{-1}$.

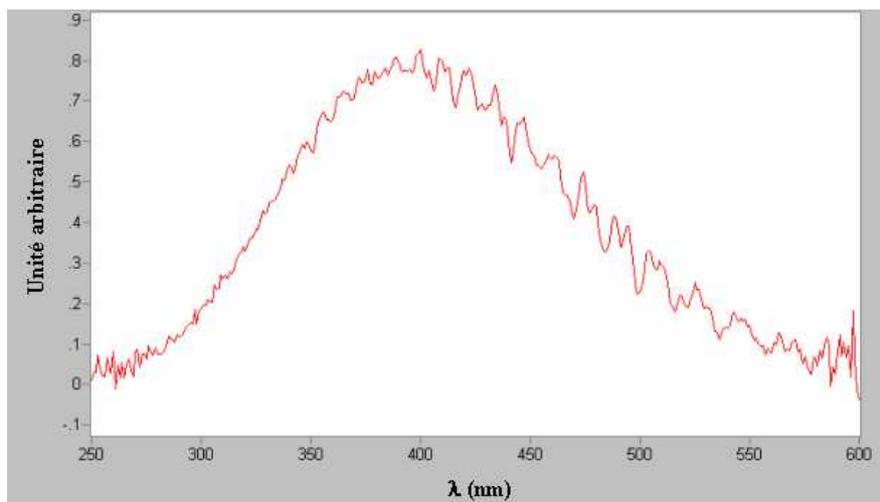


Figure 3.10 : Spectre d'absorption de NO_2 dans le domaine UV/Visible à $T = 294 \text{ K}$.

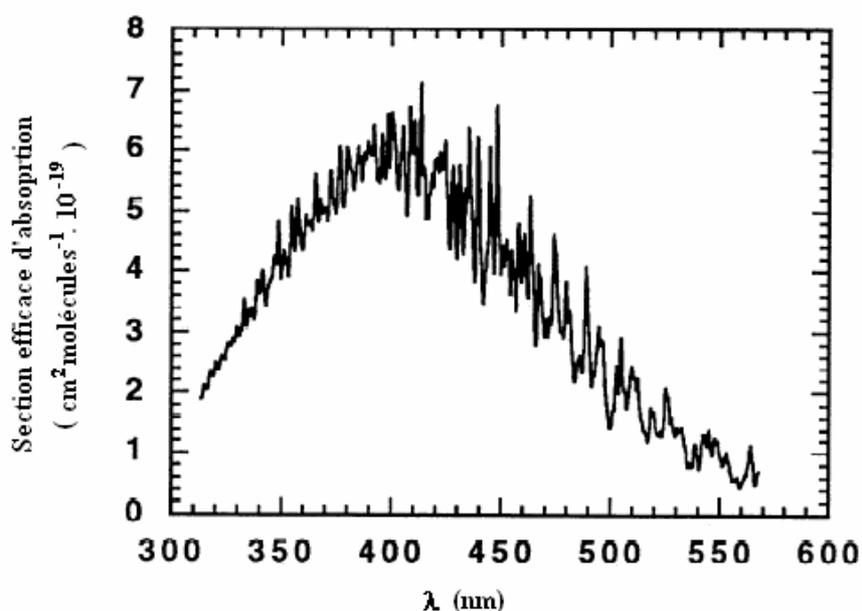


Figure 3.11 : Spectre d'absorption de NO_2 dans le domaine UV/Visible à Température ambiante, d'après Harwood et Jones (1994).

III.2.3. Photolyse de NO_2 en phase gazeuse

La photolyse de NO_2 peut avoir lieu à des longueurs d'ondes inférieures à 420 nm. La lampe xénon que nous utilisons comme source de lumière incidente dans nos expériences, émet à partir de 250 nm. Ainsi, étudier l'effet de la photolyse sur nos mesures semble être indispensable.

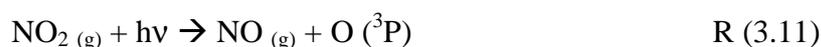
L'étude consiste à introduire une concentration connue de NO_2 dans la cellule et de suivre en régime statique l'évolution de la concentration en fonction du temps.

Nous disposons dans le laboratoire d'un filtre optique transparent aux longueurs d'ondes supérieures à 398 nm. Ce dernier, placé entre la source lumineuse et la cellule de mesure, coupe le spectre d'émission de la lampe pour les longueurs d'onde inférieures à 398 nm. La présence du filtre doit de ce fait avoir tendance à diminuer l'effet de photolyse.

L'étude a été réalisée en présence et en absence de filtre et dans les deux cas les constantes de photolyse ont été déterminées.

III.2.3.1. Calcul de la constante de photolyse de NO₂

La réaction de photolyse de NO₂ est la suivante ($\lambda < 420$ nm) :



Elle est caractérisée par une constante de photolyse J .

D'après la loi cinétique de photo-dissociation de NO₂, on a :

$$\ln\left(\frac{[\text{NO}_2]_0}{[\text{NO}_2]}\right) = J t \quad \text{(Eq 3.29)}$$

- J : constante de photolyse de NO₂ en s⁻¹,
- t : temps de photolyse en s,
- $[\text{NO}_2]_0$: concentration de NO₂ au temps $t = 0$ en molécules.cm⁻³,
- $[\text{NO}_2]$: concentration de NO₂ au temps t en molécules.cm⁻³.

Pour calculer les constantes de photolyse J_1 en absence de filtre et J_2 en présence de filtre, nous traçons le logarithme népérien du rapport $[\text{NO}_2]_0/[\text{NO}_2]$ en fonction du temps dans les deux cas (Figure 3.12).

Les pentes des deux droites obtenues correspondent constantes de photolyse de NO₂. Nous obtenons les valeurs suivantes :

$$J_1 = (2,4 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$J_2 = (3,0 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

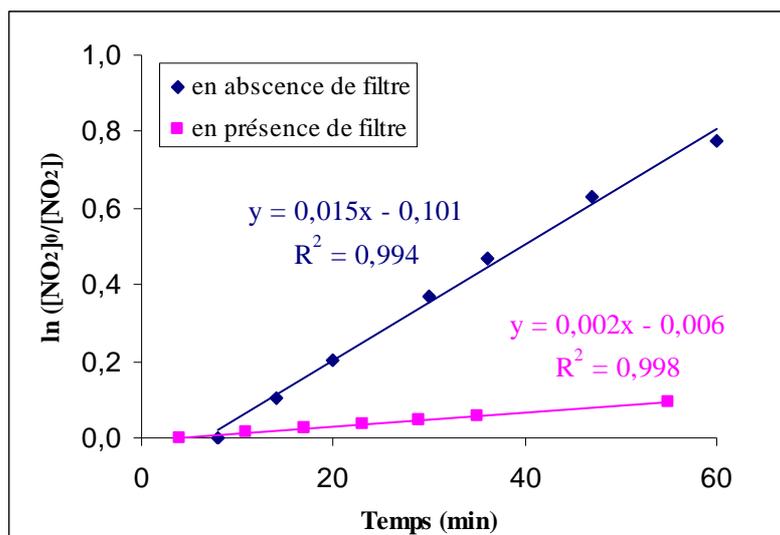


Figure 3.12 : Variation de la concentration de NO₂ dans la cellule à gaz sous l'effet de la lumière incidente de la lampe xénon en absence et en présence de filtre.

Ce résultat confirme notre hypothèse, puisque $J_2 < J_1$ l'effet de photolyse est plus important en absence de filtre.

III.2.3.2. Effet de la photolyse sur nos mesures :

Trouver l'effet de la photolyse signifie déterminer la fraction de NO₂ dissociée photochimiquement lors de nos études cinétiques.

Ceci peut être déterminé à partir de l'équation 3.19.

Comme nous travaillons en flux, le temps t est le temps de passage du flux gazeux dans la cellule. L'approximation de l'écoulement piston étant vérifiée, t peut se calculer simplement à l'aide de la relation suivante :

$$t = \frac{l}{v} \quad (\text{Eq 3.30})$$

t : temps de passage du flux gazeux dans la cellule à gaz en s,

l : longueur de la cellule à gaz en cm,

v : vitesse d'écoulement du flux gazeux en cm.s^{-1} .

Lors de nos expériences la vitesse d'écoulement du flux gazeux variait entre 6 et 30 cm.s^{-1} , ce qui correspond à une variation de temps t entre 6 et 17s. La gamme de concentration de NO₂ est de $[3,9 \times 10^{14}; 1,8 \times 10^{16}]$ molécules. cm^{-3} .

Les Tableaux 3.2 et 3.3 représentent respectivement les pourcentages de NO₂ dissocié photochimiquement en absence et en présence de filtre.

Tableau 3.2 : Pourcentages de NO₂ dissocié photochimiquement en absence de filtre.

[NO ₂] ₀ (molécules.cm ⁻³)	t (s)	[NO ₂] _t (molécules.cm ⁻³)	% NO ₂ dissocié photochimiquement
3,900×10 ¹⁴	6	3,894×10 ¹⁴	0,14
2,800×10 ¹⁶	6	2,796×10 ¹⁶	0,14
3,900×10 ¹⁴	17	3,884×10 ¹⁴	0,41
2,800×10 ¹⁶	17	2,789×10 ¹⁶	0.41

Tableau 3.3: Pourcentages de NO₂ dissocié photochimiquement en présence de filtre.

[NO ₂] ₀ (molécules.cm ⁻³)	t (s)	[NO ₂] _t (molécules.cm ⁻³)	% NO ₂ dissocié photochimiquement
3,900×10 ¹⁴	6	3,899×10 ¹⁴	0,02
2,800×10 ¹⁶	6	2,799×10 ¹⁶	0,02
3,900×10 ¹⁴	17	3,898×10 ¹⁴	0,05
2,800×10 ¹⁶	17	2,798×10 ¹⁶	0,05

Les résultats montrent que l'effet de la photolyse sur nos mesures est donc négligeable, que ce soit avec ou sans filtre.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Composition de la phase gazeuse en fonction du temps

La phase gazeuse était analysée par spectroscopie d'absorption dans le domaine de l'UV/Visible ainsi qu'en absorption infrarouge à transformée de Fourier (technique détaillée au chapitre suivant). La première a été utilisée pour suivre en continu la concentration de NO₂ dans la phase gazeuse alors que la deuxième a servi pour l'analyse qualitative de cette dernière.

Les spectres en absorption infrarouge sont enregistrés avec une résolution de 4 cm⁻¹ et 32 scans correspondant à un temps d'acquisition de 30 secondes par spectre.

Après contact avec le film liquide, le résultat obtenu est représenté à la Figure 3.13.

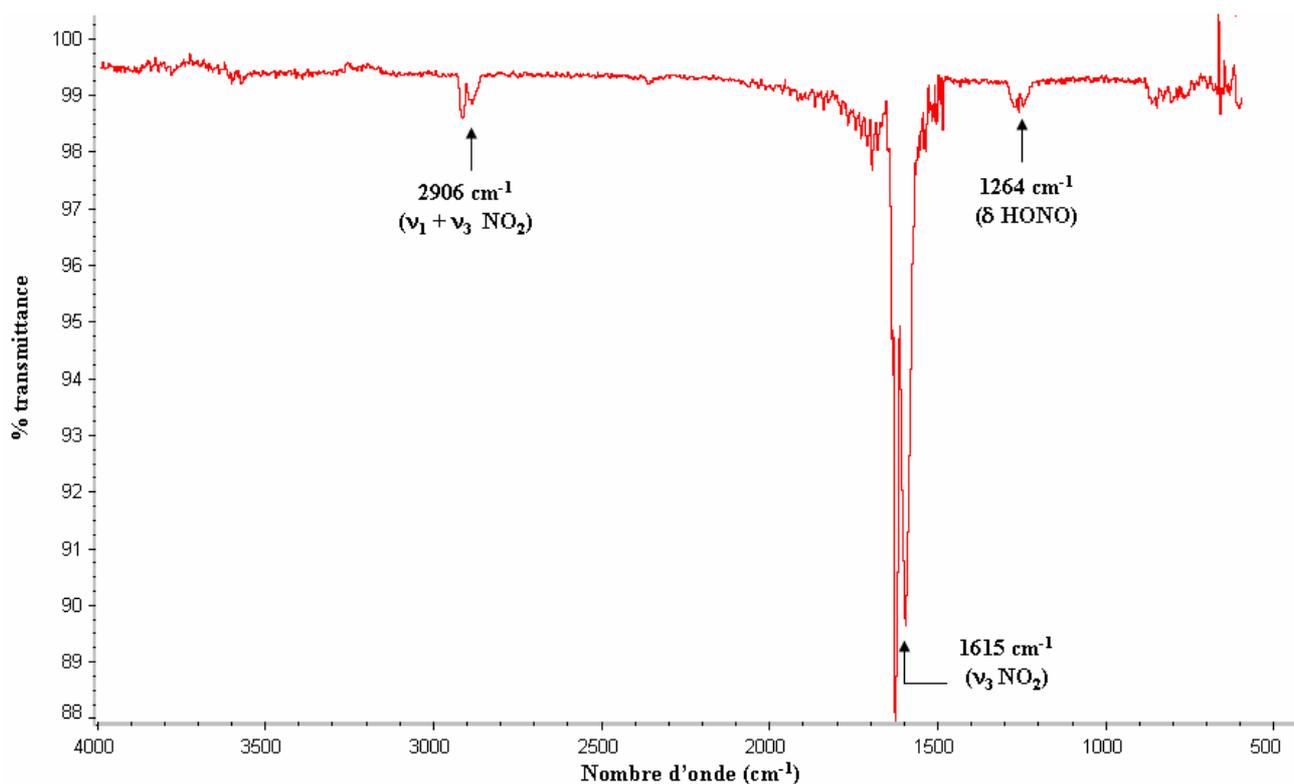


Figure 3.13 : Spectre d'absorption IR de NO_2 après exposition à la surface condensée.

Trois bandes sont bien identifiées :

- la bande vers 1615 cm^{-1} correspond au mode vibrationnel ν_3 de NO_2 .
- la bande vers 2906 cm^{-1} correspond au mode $\nu_1 + \nu_3$ de NO_2 .
- la bande vers 1264 cm^{-1} correspond au mode δ de HONO.

Les deux premières indiquent la présence de NO_2 et la troisième met en évidence la formation de HONO dans la phase gazeuse.

Par contre, les spectres enregistrés par spectroscopie d'absorption UV/Visible respectivement avant et après interaction entre le flux gazeux et le film liquide, présentent des allures identiques. Le HONO formé en phase gazeuse n'est pas mis en évidence avec cette technique.

Afin de vérifier l'interférence entre HONO et NO_2 lors des mesures des absorbances, nous avons comparé les sections efficaces d'absorption de NO_2 et HONO à 400 nm. Les valeurs sont (Jet Propulsion Laboratory, 2006) :

$$\sigma_{\text{NO}_2} = 64,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécules}^{-1}.$$

$$\sigma_{\text{HONO}} < 0,237 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécules}^{-1}.$$

$$\text{Soit : } \frac{\sigma_{\text{HONO}}}{\sigma_{\text{NO}_2}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$$

Le rapport étant très faible, la présence de HONO dans la phase gazeuse n'influence pas les valeurs d'absorbance de NO_2 dans le domaine UV/Visible dans nos conditions.

III.3.2. Analyse de la phase aqueuse

Après exposition à NO_2 et récupération dans le ballon de collecte en aval du réacteur, la phase aqueuse, de pH initial égal à 5,6, devient plus acide avec une valeur de pH égale à 3,3. Cette acidification a été observée sur toute la gamme de concentration de NO_2 ($3,9 \times 10^{14}$ – $1,8 \times 10^{16}$ molécules. cm^{-3}) utilisée dans notre étude.

Il est par ailleurs intéressant de noter que la valeur 3,3 correspond au pK_a de l'acide nitreux (HONO). Cet acide, détecté dans la phase gazeuse par absorption infrarouge, pourrait donc être en équilibre entre les deux phases gazeuse et aqueuse ; la constante de la loi de Henry est égale à $49 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$. Notre résultat est en accord avec le mécanisme d'hydrolyse de NO_2 proposé par (Finlayson-Pitts *et al.*, 2003) et présenté à la Figure 3.1.

Afin de vérifier la formation de composés ioniques dans le milieu aqueux, une étude de barbotage de NO_2 dans l'eau pure a été effectuée, suivie de l'analyse de la phase liquide par chromatographie ionique. Le dispositif utilisé est présenté à la Figure 3.14.

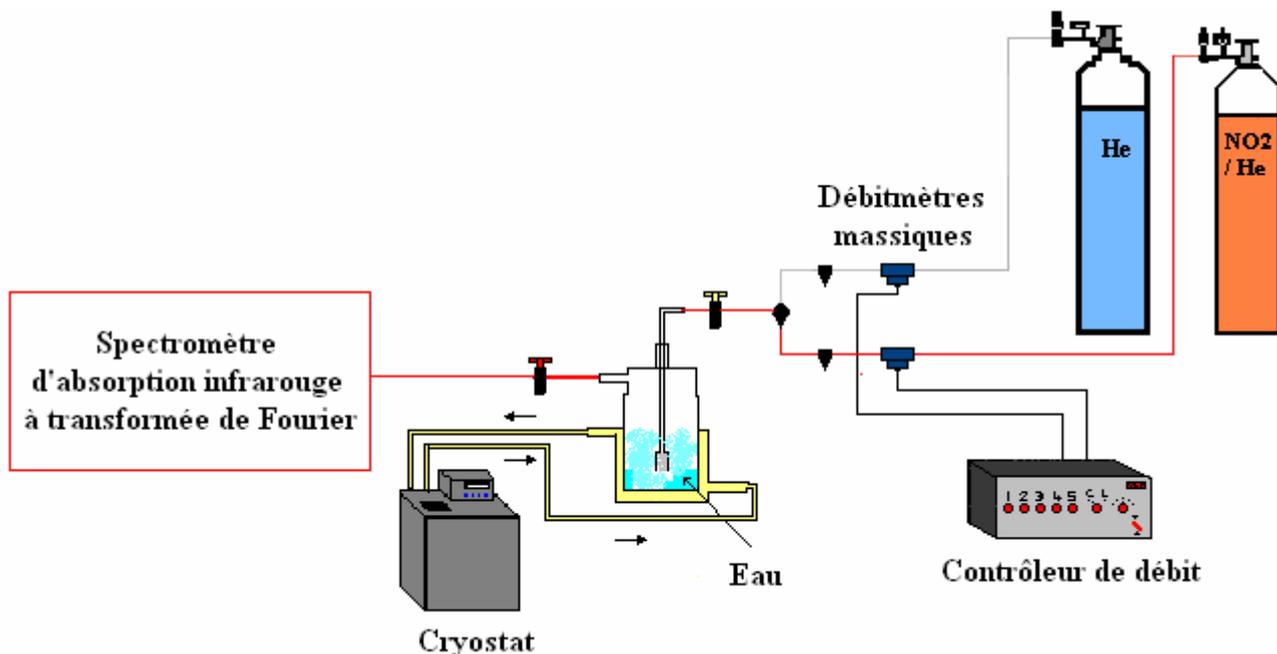


Figure 3.14 : Dispositif expérimental de barbotage de NO_2 dans une solution aqueuse.

Deux débitmètres massiques permettent de préparer le mélange gazeux à la concentration désirée en NO_2 (ici $[\text{NO}_2] = 1,0 \times 10^{16}$ molécules. cm^{-3}). Ce flux barbote dans une solution aqueuse d'eau pure avant d'être introduit dans la cellule de mesure du spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier. L'analyse de la phase gazeuse est réalisée en continu pour un temps total de barbotage égal à 5 heures. Ce temps est relativement long, le but étant de former une concentration suffisante de produits en phase aqueuse pour la détection en chromatographie ionique.

Les analyses ont été réalisées au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai. Ils disposent d'un appareil (DX 120 DIONEY) équipé d'une colonne Ion Pac AS4-SC-4mm pour l'analyse anionique et d'une deuxième colonne Ion Pac CS 16 pour l'analyse cationique.

Cette étude préliminaire nous a fourni une indication qualitative de ce qui est susceptible d'être produit dans le milieu aqueux. Les premiers résultats obtenus montrent la présence des anions nitrates de l'ordre des limites de détection de l'appareil ($0,03 \text{ mg.l}^{-1}$) et de faibles quantités de nitrites non quantifiables. Malgré la faible quantité de ces ions, ils montrent une cohérence entre nos travaux et ceux de la littérature où des ions nitrites et nitrates ont été détectés dans le milieu aqueux (Mertes et Wahner, 1995).

Le spectre d'absorption infrarouge de la phase gazeuse donne le même résultat que lors de l'enregistrement d'un spectre de l'effluent gazeux en sortie du réacteur à écoulement à film liquide tombant. Trois bandes sont observables indiquant la présence des molécules NO_2 et HONO.

III.3.3. Variation de la concentration initiale de NO_2 en phase gazeuse

La concentration de NO_2 dans la phase gazeuse a été suivie en fonction de la position de l'injecteur central z (cm) au sein du réacteur à écoulement.

Durant nos mesures, l'approximation de l'écoulement piston est vérifiée. Pour chaque position z de l'injecteur central, un temps de contact gaz/liquide peut être calculé à partir de l'équation (Eq 3.9).

Pour une variation entre 0 et 60 cm, le temps de contact gaz/liquide varie entre 0 et 10 s.

La Figure 3.15 représente la concentration normalisée de NO_2 $\left(\frac{[\text{NO}_2]_t}{[\text{NO}_2]_0} \right)$ en fonction du temps de contact gaz/liquide pour quatre concentrations initiales ($3,9 \times 10^{14}$; $2,8 \times 10^{15}$; $4,0 \times 10^{15}$; $1,8 \times 10^{16}$ molécules. cm^{-3}).

Nous réalisons que la quantité du gaz en traces dans la phase gazeuse est de moins en moins importante au fur et à mesure que nous augmentons la distance de l'injecteur. Cette diminution est due à l'incorporation de NO_2 dans la phase aqueuse.

Les pentes des droites obtenues augmentent en valeur absolue avec la concentration initiale de NO_2 dans la phase gazeuse. Le transfert des molécules vers la phase aqueuse est donc plus favorisé pour des concentrations élevées en NO_2 , ceci est dû à la réactivité de NO_2 dans la phase aqueuse. Les mêmes résultats ont été obtenus par (Cheung *et al.*, 2000).

Plus la concentration de NO_2 est élevée dans la phase gazeuse, plus la quantité incorporée dans le liquide est importante (loi de Henry). Suite à sa réactivité en phase aqueuse, $\text{NO}_{2(\text{aq})}$ sera consommé et l'équilibre régi par la loi de Henry va renforcer le déplacement des molécules de la phase gazeuse vers le liquide. Ainsi, la présence de cette réactivité augmente le processus de capture.

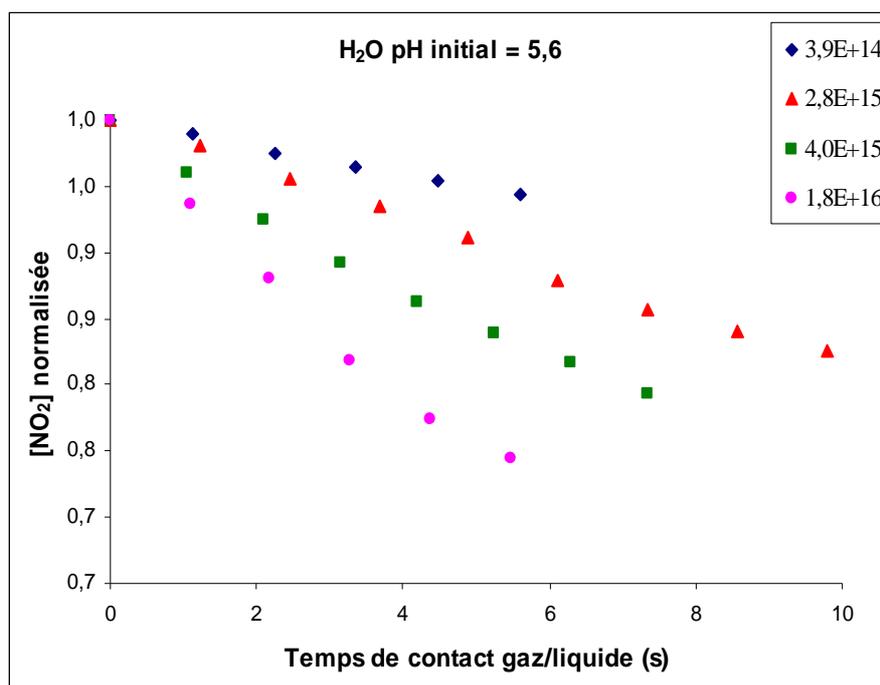


Figure 3.15 : Variation de la concentration de NO_2 en fonction de la position de l'injecteur central dans le cas d'une solution d'eau pure pour différentes concentrations initiales de NO_2 .

III.3.4. Coefficients de capture

La Figure 3.16 représente les cinétiques de capture pour les quatre concentrations initiales : $3,9 \times 10^{14}$, $2,8 \times 10^{15}$, $4,0 \times 10^{15}$ et $1,8 \times 10^{16}$ molécules. cm^{-3} . La pente est de plus en plus importante au fur et à mesure qu'on augmente la concentration initiale de NO_2 . Une augmentation de k_p induit obligatoirement une augmentation du coefficient de capture.

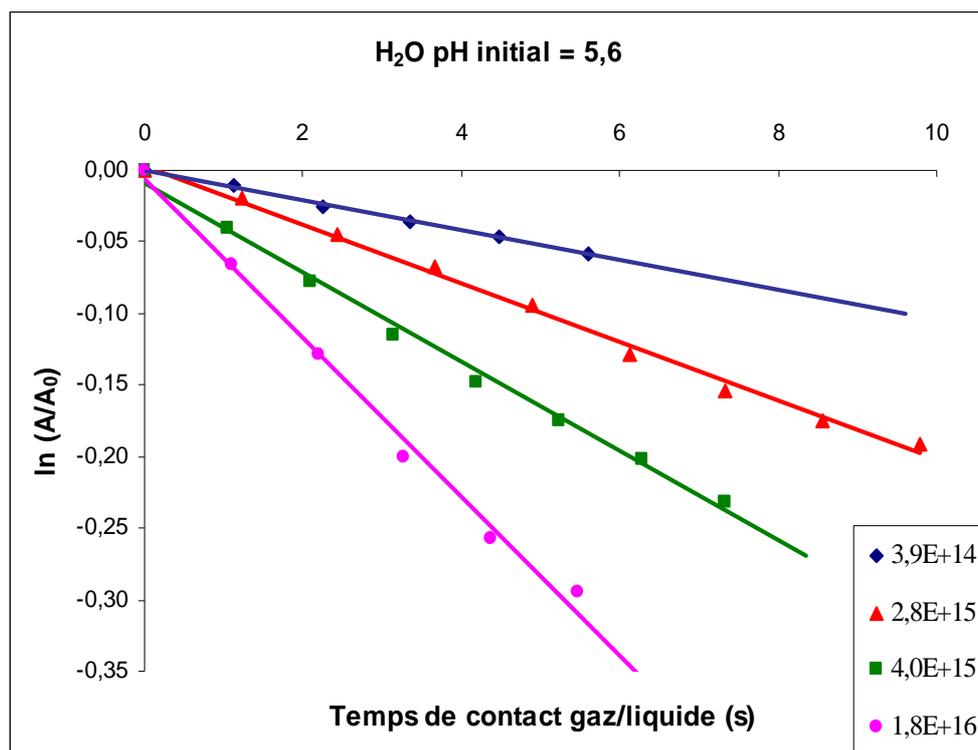


Figure 3.16 : Cinétiques de capture de NO₂ par une solution d'eau pure pour différentes concentrations initiales de NO₂.

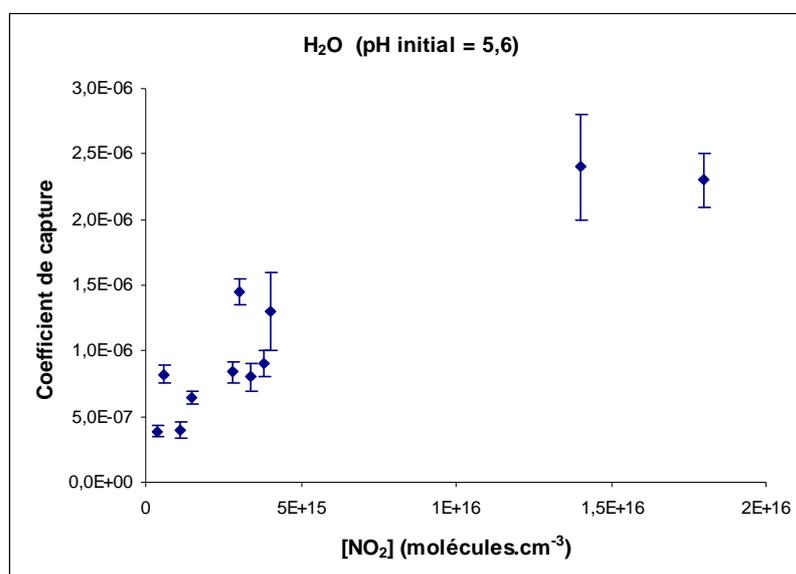
Pour chaque concentration, l'étude cinétique a été répétée de 2 à 4 fois. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.4. La valeur de k_p pour chaque concentration correspond à la moyenne des valeurs des 2 ou 4 expériences effectuées. Les erreurs sont estimées à partir des écarts types sur les pentes avec un intervalle de confiance de 95 %. Nous prenons les valeurs extrêmes des erreurs obtenues sur k_p .

La variation du coefficient de capture en fonction de la concentration initiale en NO₂ dans la phase gazeuse est présentée sur la Figure 3.17. L'augmentation de γ en fonction de [NO₂] initiales est bien mise en évidence.

Nos valeurs de γ sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par Ammann *et al.* (2005). Ces auteurs ont également réalisé leur étude avec un réacteur à écoulement gazeux à film liquide tombant et ont déterminé une limite supérieure de γ égale à 10^{-7} à température ambiante.

Tableau 3.4 : Valeurs de k_p et γ calculées lors des études d'incorporation de NO_2 dans des surfaces de H_2O pure (pH = 5,6).

Concentration initiale $[\text{NO}_2]_g$ (molécules.cm ⁻³)	k_p (s ⁻¹)	γ
$3,9 \times 10^{14}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(3,9 \pm 0,4) \times 10^{-7}$
$5,8 \times 10^{14}$	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(8,2 \pm 0,7) \times 10^{-7}$
$1,1 \times 10^{15}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(4,0 \pm 0,6) \times 10^{-7}$
$1,5 \times 10^{15}$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(6,4 \pm 0,5) \times 10^{-7}$
$2,8 \times 10^{15}$	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(8,4 \pm 0,8) \times 10^{-7}$
$3,0 \times 10^{15}$	$(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$3,4 \times 10^{15}$	$(2,2 \pm 0,6) \times 10^{-2}$	$(0,8 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$3,8 \times 10^{15}$	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(0,9 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$4,0 \times 10^{15}$	$(3,4 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(1,3 \pm 0,7) \times 10^{-6}$
$1,4 \times 10^{16}$	$(6,4 \pm 0,9) \times 10^{-2}$	$(2,4 \pm 0,4) \times 10^{-6}$
$1,8 \times 10^{16}$	$(5,9 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-6}$

Figure 3.17 : Variation du coefficient de capture en fonction de la concentration initiale de NO_2 en phase gazeuse dans le cas d'une solution d'eau pure. $T = (292 \pm 2)$ K, $P = (765 \pm 5)$ Torr.

III.3.5. Variation du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide

Généralement, au cours d'une mesure cinétique le coefficient de capture peut diminuer ou rester constant en fonction du temps de contact gaz/liquide. Une diminution de γ signifie que la saturation de la surface du film liquide intervient dans le processus de capture alors que dans le cas où γ est constant la saturation ne limite pas ce processus.

Il est raisonnable de vérifier cet effet de saturation dans nos conditions expérimentales comme NO_2 n'est pas très soluble dans l'eau et présente de faibles valeurs de constante de la loi de Henry allant de 7×10^{-3} à $2 \times 10^{-2} \text{ M.atm}^{-1}$ à 295 K selon les auteurs (Komiyama et Inoue, 1980 ; Cheung *et al.*, 2000).

Ainsi, les coefficients de capture sont tracés en fonction du temps de contact gaz/liquide pour les quatre concentrations initiales de NO_2 en phase gazeuse ($3,9 \times 10^{14}$; $2,8 \times 10^{15}$; $4,0 \times 10^{15}$; $1,8 \times 10^{16} \text{ molécules.cm}^{-3}$) (Figure 3.18). Avec des variations allant de 10 à 20 % et compte tenu des incertitudes, γ est considéré indépendant du temps de contact gaz/liquide. Par conséquent, la saturation du film liquide ne limite pas le processus de capture dans nos conditions opératoires.

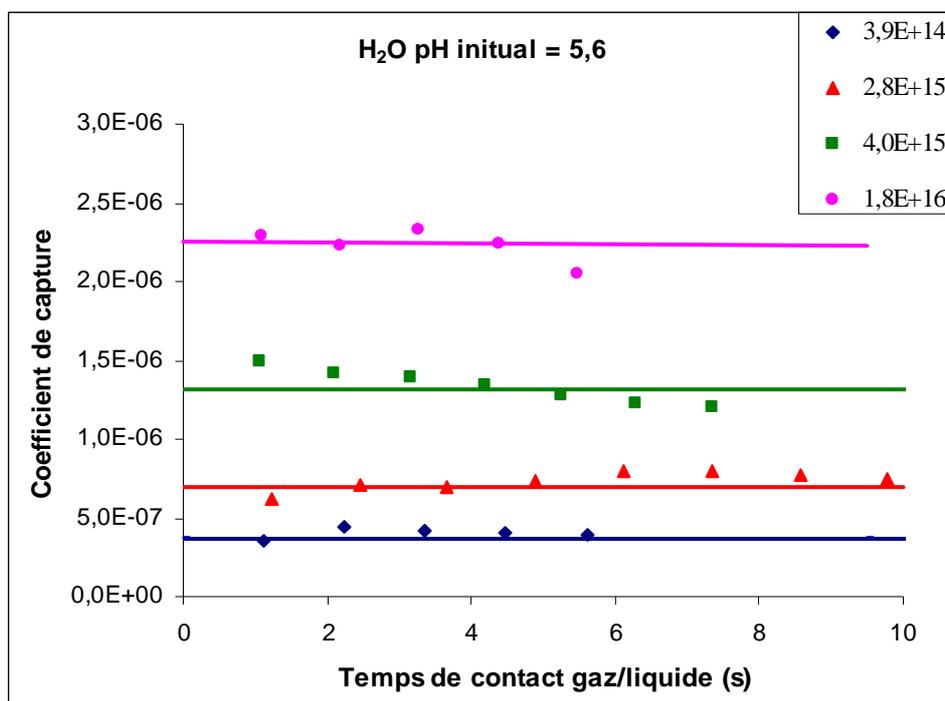


Figure 3.18 : Variation du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide dans le cas d'une solution d'eau pure. $T = (295 \pm 2) \text{ K}$, $P = (765 \pm 5) \text{ Torr}$.

III.3.6. Variation du coefficient de capture en fonction de la vitesse maximale de chute du film liquide

La variation du coefficient de capture en fonction de la vitesse maximale de chute du film liquide est étudiée pour deux concentrations initiales en NO_2 : $1,0 \times 10^{15}$ et $2,6 \times 10^{15}$ molécules. cm^{-3} . Pour mettre en évidence l'influence de la vitesse maximale de chute sur le coefficient de capture, tous les autres paramètres (vitesse d'écoulement du flux gazeux, pression, température) sont maintenus constants.

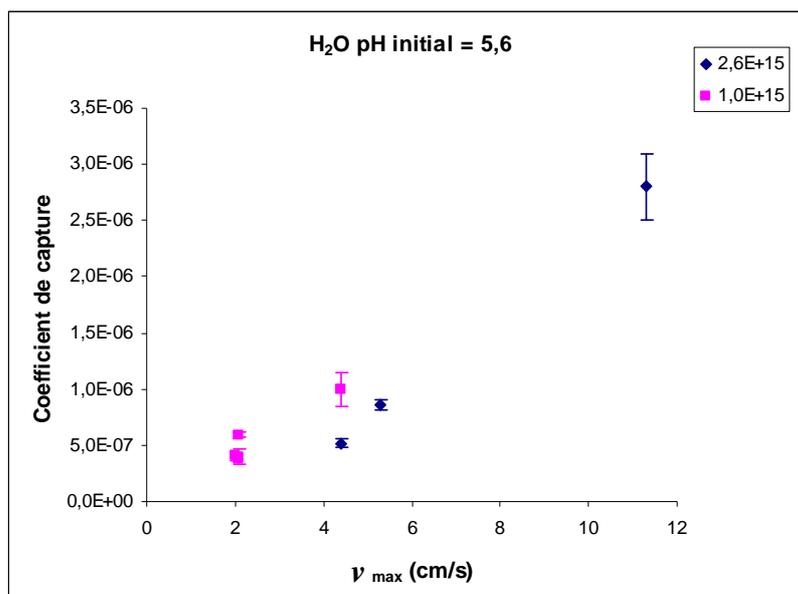


Figure 3.19 : Variation du coefficient de capture en fonction de la vitesse maximale de chute du film liquide dans le cas d'une solution d'eau pure.

$$T = (295 \pm 2) \text{ K}, P = (765 \pm 5) \text{ Torr}, v_{\text{gaz}} = (7 \pm 1) \text{ cm.s}^{-1}.$$

Le coefficient de capture a tendance à augmenter avec la vitesse maximale de chute du film liquide pour les deux concentrations étudiées. Cette vitesse dépend du débit liquide et influence énormément l'écoulement du liquide. Bien que ce dernier soit laminaire lors de nos expériences, une augmentation de vitesse pourrait induire de faibles turbulences au niveau de la surface du film. Ces turbulences seront la cause de formation de vagues, parfois invisibles à l'œil nu, mais aboutissant à l'augmentation de la surface du liquide en contact avec la phase gazeuse. La surface est directement proportionnelle au coefficient de capture, ce qui donne une explication à nos observations.

IV. Incorporation de NO_2 dans des surfaces acides de $\text{pH} = 3$

Cette valeur de pH a été choisie suite au résultat obtenu lors de l'incorporation de NO_2 par de l'eau pure : le milieu devient plus acide avec une valeur de pH égale à 3,3. L'objectif est de mesurer la capture en partant d'une solution initialement acide.

IV.1. Condition expérimentales

Deux espèces acides ont été employées pour cette étude :

- Une surface préparée à partir d'une solution concentrée d'acide nitrique HNO_3 ,
- Une surface préparée à partir d'une solution concentrée d'acide sulfurique, H_2SO_4 .

Dans les deux cas, les mesures sont effectuées à $P = (765 \pm 5)$ Torr et $T = (295 \pm 2)$ K.

IV.2. Résultats et discussion

La composition de la phase gazeuse est suivie en continue par spectroscopie d'absorption dans le domaine de l'UV/Visible. Des spectres d'absorption dans l'infrarouge ont été également enregistrés dans le but d'identifier les nouveaux produits formés. Dans les deux cas, une nouvelle bande apparaît sur le spectre d'absorption infrarouge mettant en évidence la présence de HONO.

L'analyse de la phase aqueuse montre une valeur de pH stable et égale à 3 même après exposition à NO_2 .

IV.2.1. *Variation de la concentration initiale de NO_2 en phase gazeuse*

La variation de NO_2 en fonction du temps de contact gaz/liquide est représentée sur la Figure 3.20. Pour chaque composé acide, deux cinétiques sont présentées avec des concentrations initiales en NO_2 différentes.

D'après ces courbes, la cinétique de capture présente la même tendance que dans le cas de l'eau pure, une augmentation de la concentration initiale en NO_2 favorise le transfert des molécules gazeuses vers la phase liquide.

La nature de l'acide employé pour fixer le pH initial influence significativement ce transfert (Figure 3.20).

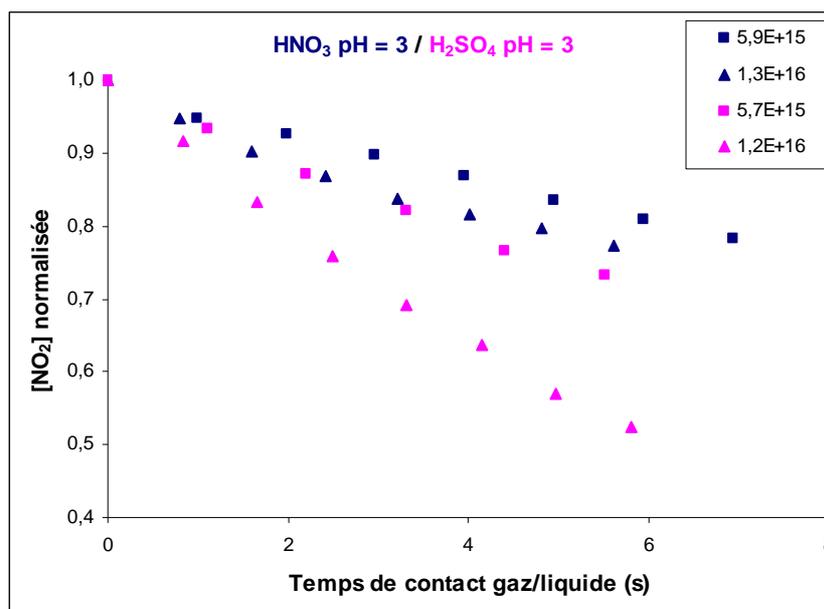


Figure 3.20 : Variation de la concentration de NO₂ en fonction du temps de contact gaz/liquide. Comparaison entre une mesure cinétique de capture obtenue avec une solution de HNO₃ (couleur bleue) et une mesure cinétique de capture obtenue avec une solution de H₂SO₄ (couleur rose), les deux solutions présentant une valeur de pH = 3. $T = (295 \pm 2)$ K et $P = (765 \pm 5)$ Torr.

Pour une concentration donnée, la présence de H₂SO₄ dans le milieu aqueux augmente l'incorporation des molécules gazeuses. En effet, le coefficient directeur de la courbe augmente d'un facteur 1,4 pour une concentration initiale en NO₂ de l'ordre de 6×10^{15} molécules.cm⁻³, et d'un facteur 2 pour des concentrations plus élevées de l'ordre de $1,2 \times 10^{16}$ molécules.cm⁻³. La présence de ces composés acides pourrait donc modifier le mécanisme réactionnel.

Nous avons réalisé cette même étude de comparaison entre la solution d'eau pure et la solution de HNO₃ (Figure 3.21). Dans les deux cas, les processus d'incorporation montrent des tendances identiques :

- pour la même phase liquide, une augmentation de la capture avec la concentration initiale de NO₂,
- pour des concentrations initiales en NO₂ voisines, une quasi-indépendance de la capture en fonction de la nature de la phase liquide (Les courbes présentent des coefficients directeurs de valeurs voisines).

Lors de l'incorporation de NO₂ par une solution d'eau pure, l'analyse de la phase aqueuse met en évidence :

- la formation de l'acide nitrique, ainsi que l'acide nitreux dans le milieu aqueux,
- l'acidification du milieu aqueux pour atteindre une valeur de pH voisine de 3.

L'incorporation de NO_2 par des surfaces d'eau pure ou d'acide nitrique de pH 3 présente des processus équivalents.

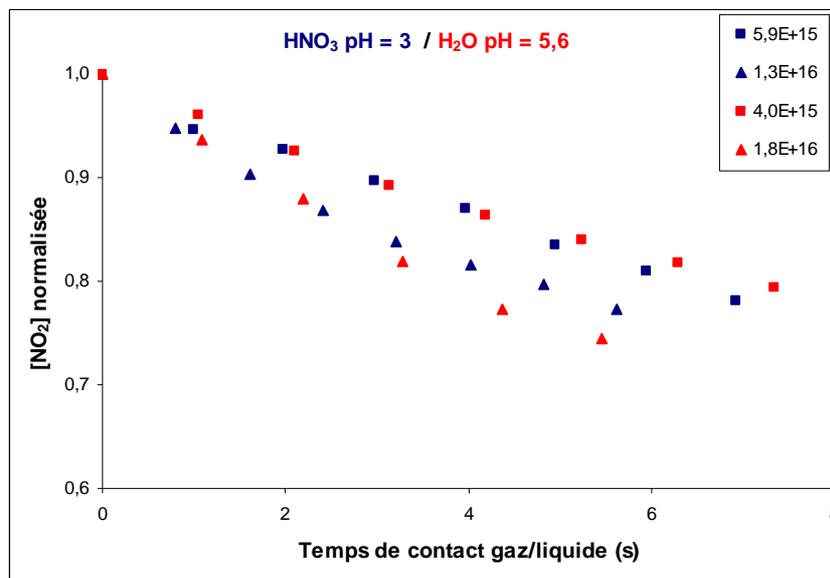


Figure 3.21 : Variation de la concentration de NO_2 en fonction du temps de contact gaz/liquide. Comparaison entre une mesure cinétique de capture obtenue avec une solution de HNO_3 de pH = 3 (couleur bleue) et une mesure cinétique de capture obtenue avec une solution de H_2O de pH = 5,6 (couleur rouge). $T = (295 \pm 2)$ K et $P = (765 \pm 5)$ Torr.

IV.2.2. Coefficients de capture

Les valeurs obtenues pour HNO_3 et H_2SO_4 sont reportées respectivement dans les tableaux 3.5 et 3.6 respectivement. Chaque valeur correspond à la moyenne de deux ou trois expériences cinétiques où l'incertitude est obtenue pour un intervalle de confiance de 95 % (cf. page 94).

Tableau 3.5 : Valeurs de k_p et γ calculées lors des études d'incorporation de NO_2 dans des surfaces de HNO_3 (pH = 3).

$[\text{NO}_2]_0$ (molécules. cm^{-3})	k_p (s^{-1})	γ
$2,5 \times 10^{15}$	$(3,1 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
$5,9 \times 10^{15}$	$(3,4 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$6,2 \times 10^{15}$	$(3,7 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$7,5 \times 10^{15}$	$(3,7 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$8,7 \times 10^{15}$	$(4,0 \pm 0,8) \times 10^{-2}$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-6}$
$1,3 \times 10^{16}$	$(5,1 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-6}$
$1,6 \times 10^{16}$	$(6,2 \pm 0,8) \times 10^{-2}$	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
$1,9 \times 10^{16}$	$(5,2 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-6}$

Tableau 3.6 : Valeurs de k_p et γ calculées lors des études d'incorporation de NO_2 dans des surfaces de H_2SO_4 (pH = 3).

$[\text{NO}_2]_0$ (molécules. cm^{-3})	k_p (s^{-1})	γ
$1,8 \times 10^{15}$	$(4,2 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$3,5 \times 10^{15}$	$(5,6 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$5,3 \times 10^{15}$	$(4,5 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$5,5 \times 10^{15}$	$(5,7 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$5,7 \times 10^{15}$	$(5,7 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$1,0 \times 10^{16}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(3,8 \pm 0,4) \times 10^{-6}$
$1,2 \times 10^{16}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(4,2 \pm 0,6) \times 10^{-6}$

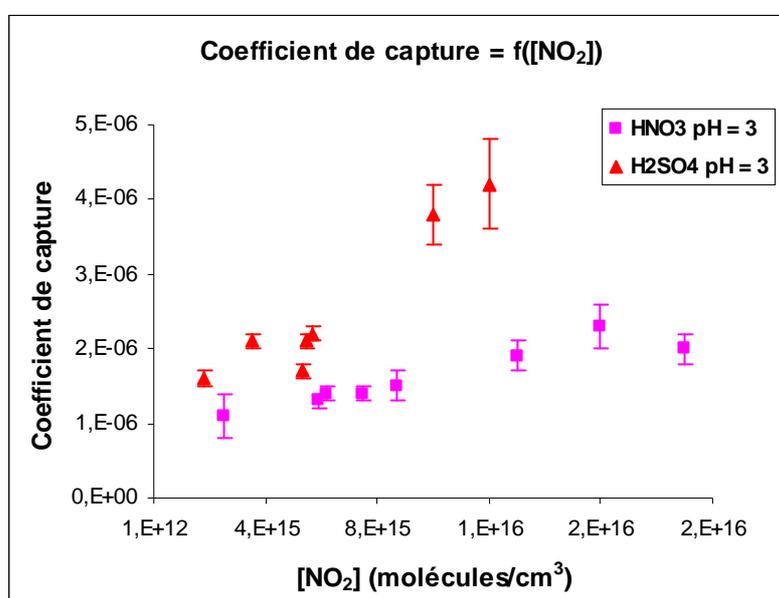
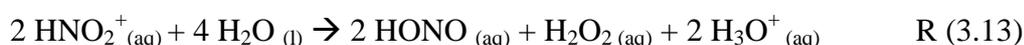
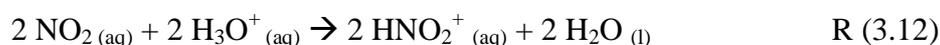


Figure 3.22 : Variation du coefficient de capture en fonction de la concentration initiale de NO_2 en phase gazeuse dans le cas de solutions acides de pH = 3. $T = (295 \pm 2)$ K et $P = (765 \pm 5)$ Torr.

La Figure 3.22 met en évidence l'augmentation du coefficient de capture en présence d'acide sulfurique dans le milieu aqueux. Une étude d'incorporation de NO_2 par des surfaces acides, notamment en présence d'acide sulfurique, a été réalisée par Kleffmann *et al.* (1998). Le pourcentage massique de H_2SO_4 dans le milieu aqueux variait sur une gamme allant de 0 jusqu'à des valeurs supérieures à 90 %, la concentration initiale en NO_2 était de l'ordre de $10^{14} - 10^{15}$ molécules. cm^{-3} . Le mécanisme proposé est le suivant:



D'après ces auteurs, ce mécanisme a lieu en parallèle avec celui de l'hydrolyse de NO_2 notamment pour des faibles concentrations en H_2SO_4 . Il pourrait donc être responsable de cette augmentation de capture observée lors de nos expériences.

IV.2.3. Variation du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide

Comme nous avons déjà cité précédemment, l'hydrolyse de NO_2 est suivie par des réactions conduisant à la formation de HONO et HNO_3 dans la phase liquide. Afin de vérifier l'effet de saturation du film liquide lors de l'incorporation de NO_2 , le coefficient de capture est tracé en fonction du temps de contact gaz/liquide dans les deux cas (Figure 3.23) :

- quand la phase liquide est une solution diluée de HNO_3 ,
- quand la phase liquide est une solution diluée de H_2SO_4 .

Avec des variations de γ comprises entre 7 et 20 %, γ peut être considéré indépendant du temps de contact gaz/liquide.

La saturation du milieu aqueux, suite à la présence au préalable de composés acides, ne limite donc pas la capture dans nos conditions opératoires.

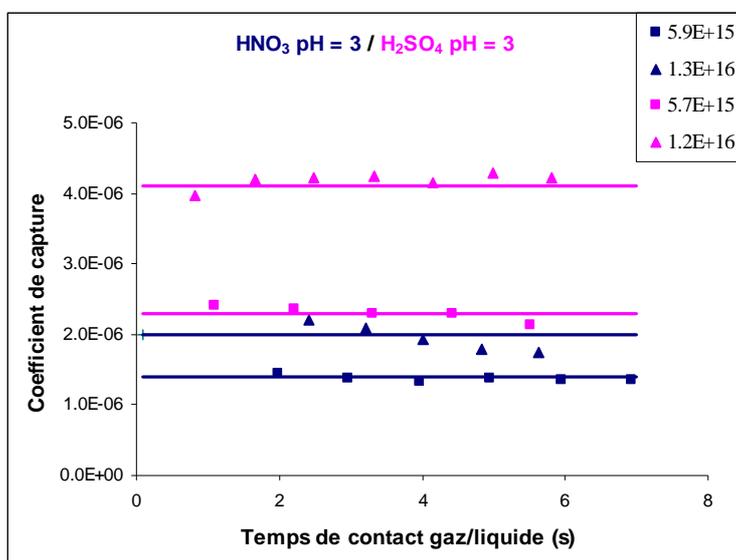


Figure 3.23 : Variation du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide lors de l'incorporation de NO_2 dans des surfaces de HNO_3 et de H_2SO_4 respectivement. $T = (292 \pm 2) \text{ K}$, $P = (765 \pm 5) \text{ Torr}$.

V. Incorporation de NO_2 dans des solutions acides de $\text{pH} = 1$

V.1. Condition expérimentales

La surface est préparée à partir d'une solution d'acide sulfurique concentrée.

Les premières études ont été réalisées à température ambiante et pour des pressions variant de 268 à 765 Torr.

V.2. Résultats et discussion

V.2.1. Variation de la concentration de NO_2

A pression atmosphérique, la variation de la concentration de NO_2 en fonction du temps de contact gaz/liquide atteint des états stationnaires pour les trois concentrations étudiées : $4,3 \times 10^{15}$, $8,0 \times 10^{15}$ et $1,1 \times 10^{16}$ molécules. cm^{-3} (Figure 3.24). Ce résultat montre que dans nos conditions expérimentales, et pour un temps de contact gaz/liquide allant jusqu'à 6 secondes, la saturation de la phase liquide a lieu.

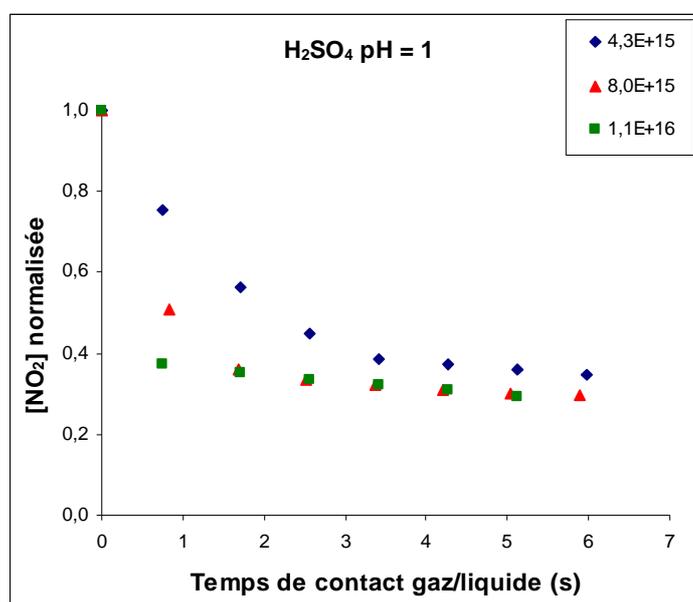


Figure 3.24 : Variation de la concentration de NO_2 en fonction du temps de contact gaz/liquide central dans le cas d'une solution de H_2SO_4 à $\text{pH} = 1$ et pour des différentes concentrations de NO_2 .
 $T = (295 \pm 2)$ K et $P = (760 \pm 5)$ Torr.

Pour remédier à ce problème, la meilleure solution fut de diminuer le temps de contact gaz/liquide entre les deux phases. Pour ce faire, nous avons réduit la pression totale au sein du réacteur et augmenté ainsi la vitesse moyenne d'écoulement du flux gazeux.

- à $P = 763$ Torr, $v = 9$ cm.s⁻¹,
- à $P = 455$ Torr, $v = 17$ cm.s⁻¹,
- à $P = 268$ Torr, $v = 28$ cm.s⁻¹.

Ainsi, des cinétiques de capture ont pu être réalisées pour des différentes concentrations initiales en NO_{2(g)} ($8,4 \times 10^{15}$, $1,1 \times 10^{16}$, $1,3 \times 10^{16}$, $1,5 \times 10^{16}$, $1,6 \times 10^{16}$ molécules.cm⁻³) (Figure 3.25). Avec des pressions réduites, le temps de contact gaz/liquide est réduit à 3 ou même à 2 secondes.

La saturation de la phase liquide n'a pas lieu pour ces mesures cinétiques réalisées. Dans le cas où la concentration de NO_{2(g)} est égale à $1,6 \times 10^{16}$ molécules.cm⁻³, la courbe obtenue met en évidence le temps limite à partir duquel la phase liquide sera saturée par NO₂ dissous (présentée en couleur verte sur la Figure 3.25).

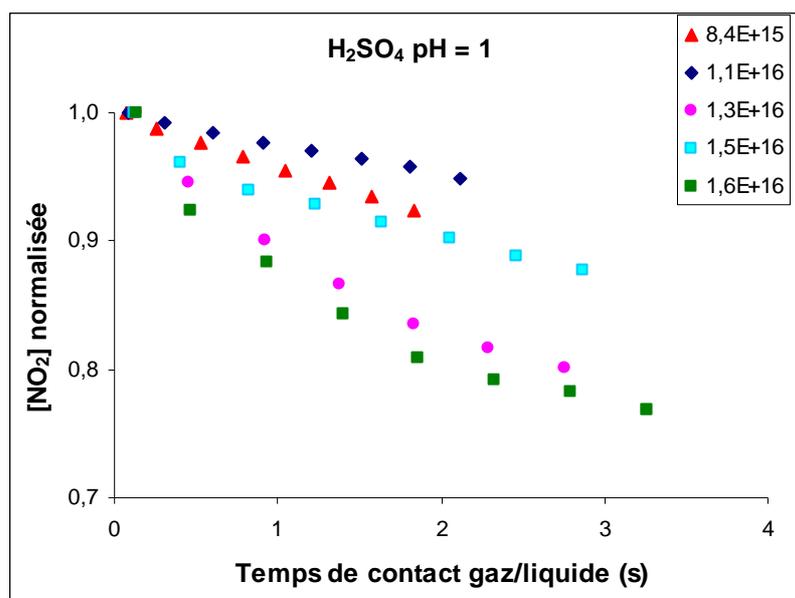


Figure 3.25 : Variation de la concentration de NO₂ en fonction du temps de contact gaz/liquide dans le cas d'une solution de H₂SO₄ à pH = 1 et pour des différentes concentrations de NO₂. $T = (295 \pm 2)$ K et $P = (760 \pm 5)$ Torr.

V.2.2. Coefficient de capture

Chaque mesure cinétique, effectuée à pression réduite, est caractérisée par un coefficient de capture (Tableau 3.7). Comme déjà montré précédemment, γ est déterminé à partir de la constante de vitesse de disparition de NO₂ de la phase gazeuse.

Tableau 3.7 : Valeurs de k_p et γ calculées lors des études d'incorporation de NO_2 dans des surfaces de H_2SO_4 (pH = 1).

$[\text{NO}_2]_0$ (molécules.cm ⁻³)	Pression (Torr)	k_p (s ⁻¹)	Coefficient de capture γ
$8,4 \times 10^{15}$	268	$(4,5 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$1,1 \times 10^{16}$	300	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$1,3 \times 10^{16}$	450	$(9,2 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(3,5 \pm 0,6) \times 10^{-6}$
$1,5 \times 10^{16}$	402	$(4,9 \pm 0,8) \times 10^{-2}$	$(1,8 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
$1,6 \times 10^{16}$	455	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(3,9 \pm 0,7) \times 10^{-6}$

En diminuant la pression totale dans le réacteur, nous sommes parvenus à éviter le problème de saturation de la surface du film liquide. Nous mesurons ainsi des coefficients de capture de même ordre de grandeur que ceux obtenus lors des études d'incorporation de NO_2 par des surfaces acides de pH = 3.

V.2.3. Variation du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide

A pression atmosphérique, le coefficient de capture diminue en fonction du temps de contact gaz/liquide (Figure 3.26).

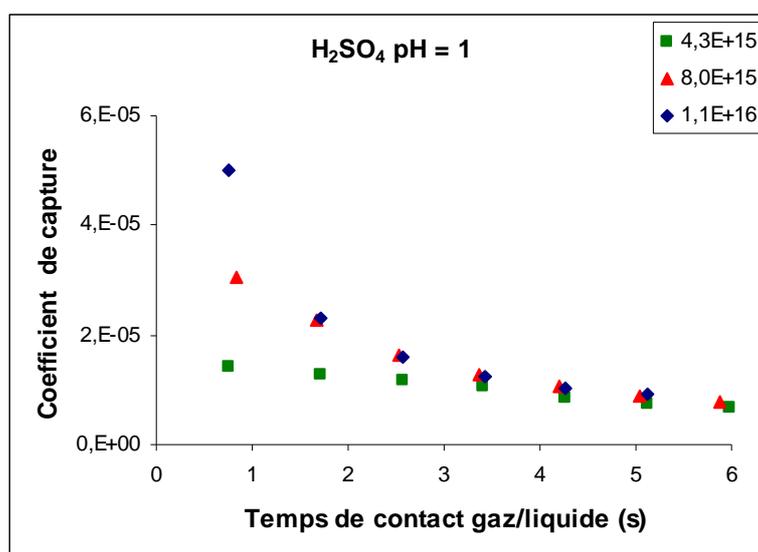


Figure 3.26 : Variation du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide lors de l'incorporation de NO_2 dans des surfaces de H_2SO_4 de pH = 1. $T = (292 \pm 2)$ K, $P = (762 \pm 2)$ Torr.

La même valeur finale de γ est atteinte pour les trois concentrations étudiées, $4,3 \times 10^{15}$, $8,0 \times 10^{15}$ et $1,1 \times 10^{16}$ molécules.cm⁻³. La diminution de γ est donc due à la saturation de la phase liquide qui a lieu pour des temps de contact gaz/liquide supérieurs ou égaux à 3 secondes (Figure 3.26).

Les mesures cinétiques réalisées à pressions réduites montrent deux comportements de γ en fonction du temps de contact gaz/liquide (Figure 3.27):

- pour $[\text{NO}_2] \leq 1 \times 10^{16}$ molécules.cm⁻³, γ est indépendant du temps de contact gaz/liquide,
- pour $[\text{NO}_2] > 1 \times 10^{16}$ molécules.cm⁻³, γ diminue en fonction du temps de contact gaz/liquide. La saturation de la phase liquide devient donc une étape qui limite la capture.

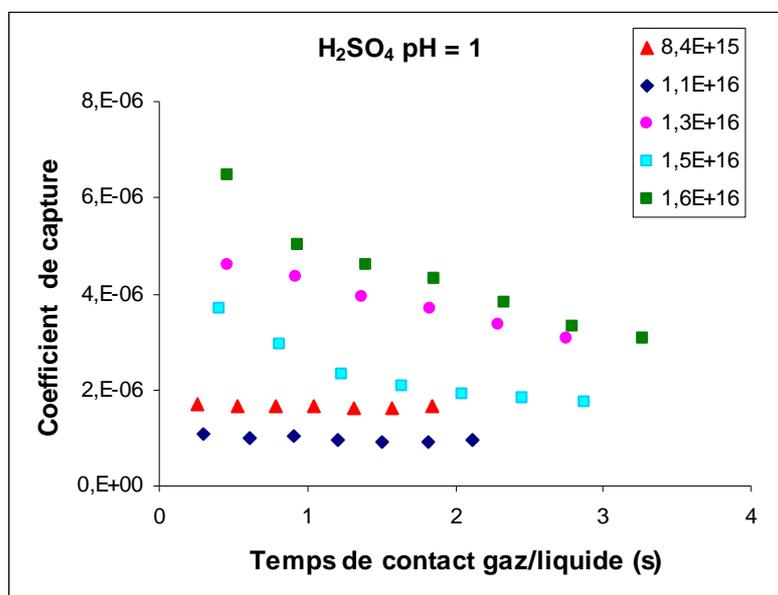


Figure 3.27 : Variation du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide lors de l'incorporation de NO_2 dans des surfaces de H_2SO_4 de $\text{pH} = 1$. $T = (292 \pm 2)$ K, $268 < P$ (Torr) < 455 .

VI. Incorporation de NO_2 dans des surfaces minérales (NaCl)

Les interactions hétérogènes entre NO_2 et des surfaces minérales ont fait l'objet de plusieurs études de laboratoire dans le cas où la phase condensée est sous forme de particules solides (Rossi, 2003 ; Usher *et al.*, 2003) (plus de détails seront trouvés au chapitre suivant). Dans le cas où la surface minérale est à l'état liquide, les études sont moins nombreuses. Seules des études sur des particules déliquescentes ont été réalisées.

La capture de NO_2 par des aérosols déliquescents de NaCl présente un $\gamma < 1 \times 10^{-4}$ pour des concentrations comprises entre 3×10^{12} et 2×10^{14} molécules. cm^{-3} (Abbatt et Waschewsky, 1998).

Par contre, à notre connaissance, des études de capture de NO_2 par des surfaces aqueuses diluées de NaCl n'ont pas encore fait l'objet d'études de laboratoire.

VI.1. Condition expérimentales

Ces études ont été menées à pression atmosphérique $P = (770 \pm 5)$ Torr, à température ambiante $T = (292 \pm 2)$ K, pour des concentrations de NaCl égales à 10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-2} , 1 et 2 mol.L^{-1} dans la phase aqueuse.

VI.2. Résultats et discussion

VI.2.1. Variation de la concentration de NO_2

La variation de $[\text{NO}_2]$ en fonction de temps de contact gaz/liquide est linéaire et présente des pentes inversement proportionnelles (en valeur absolue) à $[\text{NaCl}]$ (Figure 3.28).

Plus la présence ionique, Na^+ et Cl^- , est importante dans le milieu, plus la capture est faible. Ce résultat pourrait être expliqué par le 'salting-out effect' pouvant avoir lieu en présence de NaCl dans la phase aqueuse. Suite à cet effet, la capacité de la phase aqueuse à absorber NO_2 diminue avec l'augmentation de la concentration de sel dans le liquide.

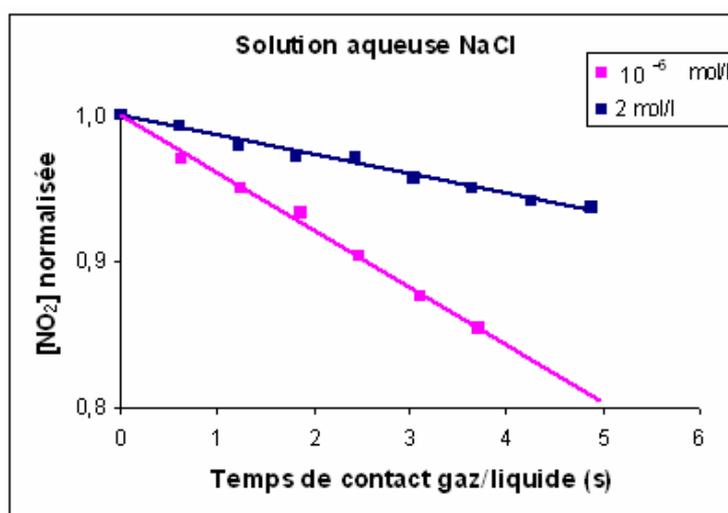


Figure 3.28 : Variation de la concentration de NO_2 en fonction du temps de contact gaz/liquide dans le cas de solutions de NaCl . $T = (292 \pm 2)$ K et $P = (770 \pm 5)$ Torr.

VI.2.2. Coefficient de capture

Le coefficient de capture est déterminé pour chaque concentration de NaCl, l'ensemble des valeurs est reporté dans le (Tableau 3.8).

Tableau 3.8 : Valeurs de k_p et γ calculées lors des études d'incorporation de NO_2 dans des surfaces de NaCl pour des $10^{-6} < [\text{NaCl}] < 2 \text{ mol.l}^{-1}$.

Concentration initiale [NO_2] (molécules. cm^{-3})	[NaCl] (mol.l $^{-1}$)	k_p (s $^{-1}$)	Coefficient de capture γ
$6,0 \times 10^{15}$	10^{-6}	$(3,9 \pm 0,6) \times 10^{-2}$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-6}$
$5,7 \times 10^{15}$	10^{-4}	$(2,9 \pm 0,7) \times 10^{-2}$	$(1,2 \pm 0,4) \times 10^{-6}$
$5,3 \times 10^{15}$	10^{-2}	$(2,8 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$5,8 \times 10^{15}$	1	$(2,3 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(0,9 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
$5,6 \times 10^{15}$	2	$(1,7 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(7,0 \pm 1,4) \times 10^{-7}$

Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence de la concentration de NaCl dans la phase aqueuse sur la cinétique de capture, γ diminue avec l'augmentation de [NaCl].

VI.2.3. Variation du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide

Sur la Figure 3.29 est représentée l'évolution du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide pour deux différentes concentrations de NaCl dans le milieu aqueux : $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ et 2 mol.l^{-1} . Les courbes obtenues ne montrent pas une dépendance significative, la variation de γ comprise entre 2 et 10 %.

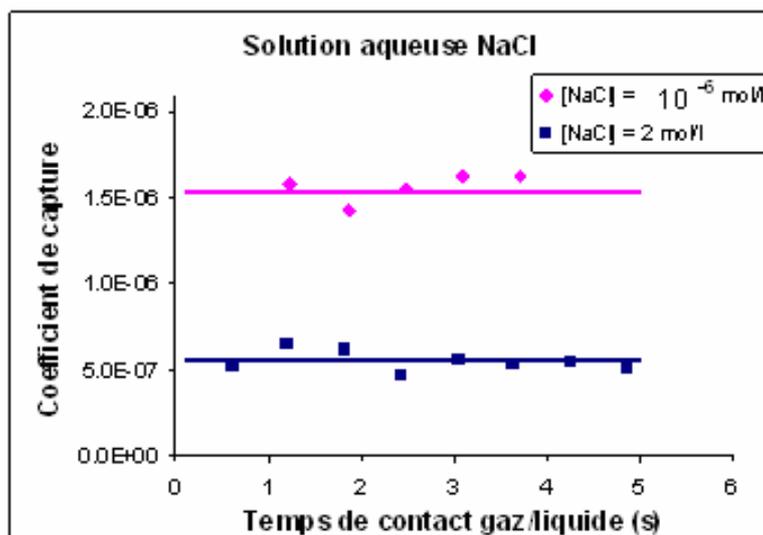


Figure 3.29 : Variation du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide lors de l'incorporation de NO_2 par des surfaces de NaCl. $T = (292 \pm 2)$ K et $P = (770 \pm 5)$ Torr.

VI.2.4. Les produits de réactions :

VI.2.4.1. Phase aqueuse

Les études de barbotage de NO_2 dans des solutions aqueuses ont été également réalisées en présence de NaCl dans le milieu liquide.

Les études préliminaires effectuées en chromatographie ionique dévoilent la présence de nitrates en faibles quantités, confirmant ainsi la formation de l'acide nitrique dans le milieu aqueux.

VI.2.4.2. Phase gazeuse

En phase gazeuse un produit est susceptible d'être obtenu, le NOCl . Cependant, ce dernier n'a pas été observé en spectroscopie d'absorption infrarouge lors de nos expériences.

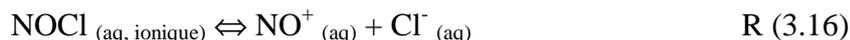
Deux possibilités se présentent :

- NOCl n'est pas formé,
- NOCl est une espèce intermédiaire, il réagit avant d'être détecté avec notre technique de mesure.

Les études antérieures, portant sur la réactivité de NO_2 sur des surfaces solides ou déliquescentes de NaCl, montre la formation de NOCl dans la phase gazeuse (Rossi, 2003). Dans nos conditions, NOCl pourrait être formé et réagit avant sa détection par absorption infrarouge.

L'étude menée par (Scheer *et al.*, 1997) sur l'incorporation de NOCl dans des surfaces aqueuses, montre que son transfert de la phase gazeuse vers une phase liquide est efficace. Avec une limite supérieure de γ égale à 0,03 et une constante de la loi de Henry de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$, son incorporation par la phase liquide est une explication à nos observations.

Le mécanisme se présente comme suit :



NOCl est plutôt sous une forme ionique que sous une forme covalente dans la phase liquide. Par conséquent, cette molécule présente une faible volatilité.

VII. Coefficient d'accommodation massique

Lors de notre étude, le coefficient d'accommodation massique (α) n'a pas pu être déterminé pour les différentes surfaces aqueuses. D'après la littérature, les études d'incorporation de NO₂ dans des surfaces aqueuses, montre des valeurs de $\alpha \geq 2 \times 10^{-4}$ (Mertes et Wahner, 1995) (déjà discuté au premier paragraphe de ce chapitre). Vu les faibles valeurs de γ obtenues ($10^{-7} - 10^{-6}$) dans notre étude, α semble être négligeable devant γ et ne peut être déterminé dans nos conditions.

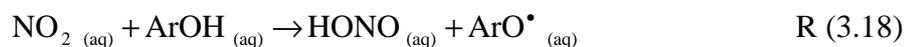
Le processus d'accommodation massique ne limite donc pas la capture de NO₂ par chacune des quatre surfaces aqueuses employées pour cette étude (H₂O, HNO₃, H₂SO₄, NaCl) et est donc négligeable.

Dans ce cas, γ est le paramètre pertinent représentant le processus d'incorporation.

Pour pouvoir aboutir au coefficient d'accommodation massique, la solution est de trouver un moyen pouvant augmenter la réactivité de NO₂ dans la phase aqueuse. A titre d'exemple, l'ajout d'un piègeur présentant une grande réactivité avec NO₂ dans le milieu liquide, pourrait favoriser le processus de capture et augmenter ainsi la valeur de γ .

Amman *et al.* (2005) ont réalisé leur étude avec un réacteur à écoulement gazeux à film liquide tombant en ajoutant des composés phénoliques dans la solution aqueuse. En présence de ces composés, ils ont mesuré des coefficients de capture de l'ordre de 10^{-5} , 100 fois supérieurs aux valeurs obtenues avec l'eau pure, pour des concentrations en NO₂ comprises entre 30 et 90 ppm.

Ils ont également mis en évidence l'augmentation de γ avec la concentration des composés phénoliques dans le liquide. Cette augmentation indique la présence d'une réactivité chimique entre NO_2 et ces composés :



Où ArOH est la forme non dissociée du composé phénolique et ArO^- est la forme déprotonée.

Cette étude constitue une ouverture sur le sujet de l'augmentation de la réactivité de NO_2 dans le liquide pour accéder au coefficient d'accommodation massique α .

VIII. Récapitulatif

- L'incorporation de NO_2 par les surfaces aqueuses utilisées dans ces travaux (H_2O , HNO_3 , H_2SO_4 , NaCl) présente des coefficients de capture relativement faible de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-6} ,
- des études préliminaires réalisées en chromatographie ionique mettent en évidence la formation des ions nitrates dans le milieu aqueux,
- la formation de HONO en phase gazeuse a été détectée par spectroscopie d'absorption dans le domaine de l'infrarouge,
- la variation du coefficient de capture en fonction du temps de contact gaz/liquide est faible, à l'exception du cas où la surface liquide est une solution d'acide sulfurique présentant une valeur de pH égale à 1.

La variation du coefficient de capture en fonction de la concentration initiale en NO_2 dans la phase gazeuse est représentée sur la Figure 3.30 pour les quatre surfaces aqueuses, H_2O , NaCl , HNO_3 et H_2SO_4 . Nous trouvons la même tendance : γ augmente avec $[\text{NO}_2]_0$.

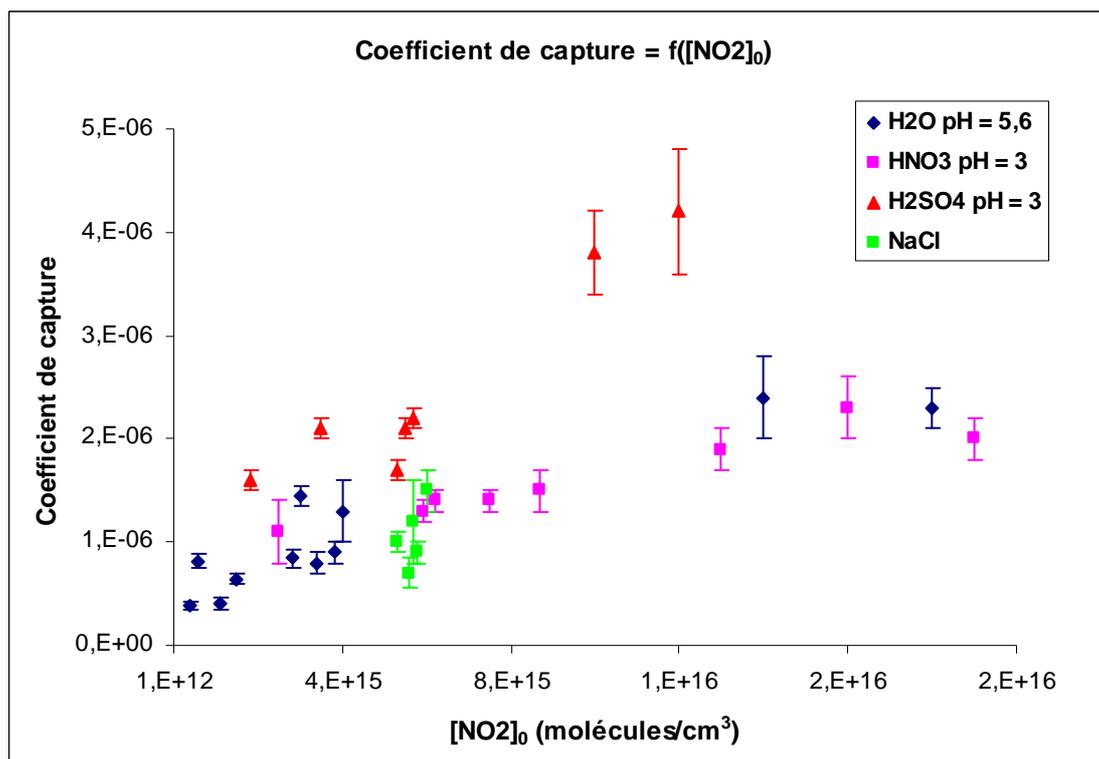


Figure 3.30 : Variation du coefficient de capture en fonction de $[\text{NO}_2]_0$ lors de l'incorporation de NO_2 dans des surfaces de H_2O (pH = 5,6) ; HNO_3 (pH = 3) ; H_2SO_4 de pH = 3 et NaCl ($10^{-6} < [\text{NaCl}] < 2 \text{ mol.l}^{-1}$). $T = (292 \pm 2) \text{ K}$, $P = (765 \pm 5) \text{ Torr}$.

Il est par ailleurs intéressant de noter que dans le cas où la surface aqueuse contient de l'acide sulfurique, l'augmentation de γ est plus significative par comparaison aux études cinétiques réalisées avec les trois autres surfaces aqueuses. Ceci confirme la présence dans ce cas d'un deuxième mécanisme réactionnel en plus de l'hydrolyse de NO_2 (réactions R 3.12 et R 3.13).

Chapitre IV

**INCORPORATION DU DIOXYDE D'AZOTE
PAR DES SURFACES SOLIDES**

I. Travaux antérieurs

I.1. Interactions entre les oxydes d'azote et les particules minérales atmosphériques

Comme nous l'avons déjà précisé, l'intérêt de ces études est de pouvoir simplifier ces systèmes réactifs en maîtrisant et en contrôlant d'une part la phase gazeuse et d'autre part la phase condensée. Généralement, chacune de ces deux phases est constituée d'un seul composé.

Dans les études de laboratoire reportées dans la littérature, les espèces gazeuses sont des composés inorganiques (ozone, oxydes d'azote, oxydes de soufre...) ou des composés organiques volatiles. Les particules minérales les plus rencontrées sont la calcite, les oxydes métalliques, les sulfates, les nitrates, les sels marins... (Rossi, 2003 ; Usher *et al.*, 2003).

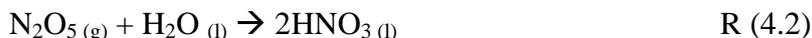
Nous nous intéressons tout particulièrement à NaCl et à $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Les premiers sont les constituants majeurs des sels marins alors que les deuxièmes sont des particules secondaires produits essentiellement à partir des émissions anthropiques de SO_2 . Vu l'abondance de ces deux sels dans la troposphère et leur importance vis-à-vis de la chimie hétérogène troposphérique, des études ont déjà été réalisées concernant leur réactivité hétérogène notamment avec les oxydes d'azote.

Les oxydes d'azote présentant des réactivités importantes dans l'atmosphère se trouvent sous forme de N_2O_5 , NO_3 , NO_2 et HNO_3 .

N_2O_5 est en équilibre avec NO_2 et NO_3 suivant la réaction R (4.1).



La nuit et en présence d'eau, cette espèce est une source importante d'acide nitrique :



La formation de cet acide pendant la journée se fait majoritairement en phase gazeuse :



La présence en continu de ces espèces dans la troposphère, par addition aux émissions des NO_x déjà discutées au chapitre 1, fait que leur probabilité de collisions avec les particules minérales est non négligeable.

Les études déjà réalisées sont très nombreuses, notamment pour certaines espèces gazeuses comme HNO_3 et NO_2 . A titre d'exemple, le Tableau 4.1 représente les différents systèmes étudiés et met en évidence la diversité des méthodes expérimentales mises en œuvre par les équipes de recherche impliquées dans ce domaine. Nous précisons également la nature de la surface (cristal, poudre, aérosol) qui influence fortement sa réactivité.

L'interaction entre HNO_3 et NaCl solide ou déliquescents a été largement étudiée. Il a été montré que, dans des conditions non humides, une couche amorphe de NaNO_3 se forme sur la phase solide et désactive la surface (Ghosal et Hemminger, 1999 ; Zangmeister et Pemberton, 1998) ; en présence d'eau, la capture est plus importante. A titre d'exemple, Zangmeister et Pemberton (2001) ainsi que Ghosal et Hemminger (2004) ont mesuré respectivement des valeurs de γ de l'ordre de 10^{-2} et 10^{-3} . L'étude menée par Saul *et al.* (2006) en fonction de l'humidité relative montre deux comportements différents. Pour des valeurs de HR inférieures à 50 %, la capture augmente avec l'humidité alors que le cas contraire se présente pour des conditions plus humides.

Les travaux réalisés avec N_2O_5 montrent des valeurs de γ de l'ordre de 10^{-4} et 10^{-3} (Fenter *et al.*, 1995 ; Hoffmann *et al.*, 2003). L'augmentation de la capture avec l'humidité relative a été mise en évidence (Stewart *et al.*, 2004; Mogili *et al.*, 2006 B). Cette évolution de γ en fonction de HR a été aussi observée par Hallquist *et al.* (2003) et Kane *et al.* (2001) lors de leurs études sur la réactivité hétérogène entre N_2O_5 et des surfaces de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Par contre, l'étude faite par Hu et Abbatt (1997) montre une diminution de γ lorsque la valeur de l'humidité relative devient supérieure à 68,5 %.

Les études cinétiques portant sur la réactivité hétérogène du radical NO_3 avec des particules minérales sont moins nombreuses. Des mesures de capture sur des surfaces de NaCl aboutissent à des valeurs de l'ordre de 10^{-2} pour des concentrations initiales comprises entre 10^{10} et 5×10^{12} molécules. cm^{-3} (Seisel *et al.*, 1997 ; Gratpanche et Sawerysyn, 1999). Ces auteurs ont montré que γ est indépendante de la concentration initiale en NO_3 (Seisel *et al.*, 1997) ainsi que de la température sur une gamme allant de 258 à 301 K (Gratpanche et Sawerysyn, 1999).

Malgré tout ce qui est déjà réalisé, de nombreux systèmes sont toujours non étudiés. Parmi ces derniers se place la réactivité hétérogène pouvant avoir lieu entre NO_2 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. La présence de l'azote sous sa forme réduite ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ où le nombre d'oxydation est égal à **-III**) ainsi que sous sa forme oxydée (NO_2 où le nombre d'oxydation est égal à **+IV**) fait la particularité de ce système et mène à penser sur une possibilité de réaction d'oxydoréduction (Rossi, 2003).

Tableau 4.1 : Les principales études de réactivité hétérogènes des oxydes d'azotes avec des surfaces de NaCl et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Espèce réactive en phase gazeuse	Phase solide	Méthode expérimentale	Analyses / Mesures réalisées	Auteurs
NO_2/HNO_3	NaCl (pastilles)	Cellule IRTF - RD	Produits adsorbés, coefficient de capture	(Vogt <i>et al.</i> , 1996)
NO_2	NaCl (poudre)	Cellules (IRTF ; UV/Visible)	Produits adsorbés, mécanisme réactionnel	(Goodman <i>et al.</i> , 1998)
$\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_5$	NaCl (poudre)	RTA-IR	Produits adsorbés, produits phase gazeuse	(Sayer et Horn, 2003)
HNO_3	NaCl (poudre)	Spectroscopie Raman	Produits adsorbés, mécanismes réactionnel, coefficient de capture	(Zangmeister et Pemberton, 2001)
HNO_3	NaCl (monocristal)	Spectroscopie de Rayons X Microscopie électronique	Produits adsorbés, coefficient de capture	(Ghosal et Hemminger, 2004)
HNO_3	NaCl (aérosols)	Réacteur à écoulement	Coefficients de capture en fonction de HR	(Saul <i>et al.</i> , 2006)
N_2O_5	NaCl (poudre)	Cellule de Knudsen	Coefficient de capture	(Hoffman <i>et al.</i> , 2003)
N_2O_5	NaCl (aérosols)	Réacteur à écoulement	Coefficient de capture en fonction de HR	(Stewart <i>et al.</i> , 2004)
N_2O_5	NaCl (aérosols)	Chambre de simulation	Coefficient de capture en fonction de HR	(Mogili <i>et al.</i> , 2006 B)
N_2O_5	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (aérosols)	Réacteur à écoulement	Coefficient de capture en fonction de HR	(Hu et Abbatt, 1997)
N_2O_5	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (aérosols)	Réacteur à écoulement	Coefficient de capture en fonction de HR	(Kane <i>et al.</i> , 2001)
N_2O_5	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (aérosols)	Réacteur à écoulement	Coefficient de capture en fonction de HR et de la température	(Hallquist <i>et al.</i> , 2003)
NO_3	NaCl (poudres)	Cellule de Knudsen	Coefficient de capture	(Seisel <i>et al.</i> , 1997)
NO_3	NaCl (parois recouvertes)	Réacteur à écoulement à paroi recouverte	Coefficient de capture en fonction de la température	(Gratpanche et Sawerysyn, 1999)

Notre travail porte tout particulièrement sur cette réactivité inconnue entre la forme oxydée de l'azote et sa forme réduite. Avant de l'aborder, nous avons commencé par l'incorporation de NO_2 dans des surfaces de NaCl . Cette réaction, largement étudiée, nous a permis de valider notre dispositif expérimental ainsi que notre méthodologie de travail.

Dans le paragraphe suivant, nous présentons les résultats les plus marquants concernant cette réactivité hétérogène.

I.2. Incorporation hétérogène de NO_2 dans des surfaces de NaCl

I.2.1. Mécanisme réactionnel

Pour déterminer le mécanisme réactionnel, certains auteurs se sont basés sur le suivi de la formation des produits aussi bien dans la phase gazeuse que sur la phase condensée. Ils ont détecté la formation d'un nouveau composé gazeux, NOCl , et des nitrates adsorbés à la surface de NaCl (Vogt et Finlayson-Pitts, 1994 ; Peters et Ewing, 1996 ; Langer *et al.*, 1997 ; Li *et al.*, 2006) . Le mécanisme réactionnel, en absence de vapeur d'eau, peut se résumer comme suit :



La vitesse de formation des nitrates est exprimée par l'équation suivante (Li *et al.*, 2006) :

$$\frac{d\{\text{NO}_3^-\}}{dt} = k \{\text{NaCl}\}^m [\text{NO}_2]^n \quad (\text{Eq. 4.1})$$

- $\frac{d\{\text{NO}_3^-\}}{dt}$: vitesse de formation des nitrates où $\{\text{NO}_3^-\}$ est la densité surfacique des nitrates en ions.cm⁻²,
- k : constante de vitesse de la réaction,
- m : ordre partiel de réaction par rapport à NaCl ,
- n : ordre partiel de réaction par rapport à NO_2 ,
- $\{\text{NaCl}\}$: densité surfacique de sites réactifs de NaCl en sites réactifs.cm⁻²,
- $[\text{NO}_2]$: concentration de NO_2 en phase gazeuse en molécules.cm⁻³.

Certaines études montrent que cette formation suit une loi cinétique de second ordre par rapport à NO_2 . Cet ordre est déterminé à partir du graphe représentant le logarithme népérien de la vitesse de formation des nitrates, en fonction de la concentration initiale en NO_2 . D'après l'équation 4.2, le graphe $\ln\left(\frac{d\{\text{NO}_3^-\}}{dt}\right) = f(\ln[\text{NO}_2])$ est linéaire et la pente de la droite correspond à l'ordre n de la réaction par rapport à NO_2 .

$$\ln\left(\frac{d\{\text{NO}_3^-\}}{dt}\right) = \ln k + m \ln\{\text{NaCl}\} + n \ln[\text{NO}_2] \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Une synthèse des résultats est présentée dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Valeurs de l'ordre de la réaction hétérogène entre NO_2 et NaCl .

Ordre de réaction	Référence
$1,6 \pm 0,2$	(Vogt et Finlayson-Pitts, 1994)
$2,0 \pm 0,2$	(Peters et Ewing, 1996)
$1,8 \pm 0,3$	(Langer <i>et al.</i> , 1997)
$1,6 \pm 0,3$	(Langer <i>et al.</i> , 1997)
$1,6 \pm 0,4$	(Goodman <i>et al.</i> , 1998)
$1,7 \pm 0,14$	(Li <i>et al.</i> , 2006)

Ces valeurs ont abouti à la suggestion que N_2O_4 , le dimère de NO_2 , est l'espèce réactive dans le système NO_2/NaCl (Vogt et Finlayson-Pitts, 1994).

1.2.2. Coefficients de capture γ

Suite à ces études, la probabilité globale de réaction (γ) fut déterminée. Les valeurs dans la littérature varient sur une plage importante allant de 10^{-8} à 10^{-5} . Les plus significatives sont reportées dans le Tableau 4.3 avec les méthodes expérimentales correspondantes.

Tableau 4.3 : Valeurs du coefficient de capture de NO₂ sur des surfaces de NaCl.

Méthode expérimentale utilisée	[NO ₂] (molécules.cm ⁻³)	Coefficient de capture γ	Référence
Cellule IRTF	(0,4 - 8,4)×10 ¹⁶	(1,3 ± 0,3)×10 ⁻⁶	Peters et Ewing, 1996
Cellule IRTF - RD	(1,4 - 24,4)×10 ¹⁴	~ 10 ⁻⁸	Langer <i>et al.</i> , 1997
Cellule de Knudsen		≤ 1,1×10 ⁻⁷	Caloz <i>et al.</i> , 1997
Réacteur à écoulement à parois recouvertes	10 ¹¹	< 8×10 ⁻⁴	Gratpanche et Sawerysyn, 1999
Cellule IRTF - RD	3×10 ¹⁵	(4 ± 2)×10 ⁻⁵	Yoshitake, 2000
Cellule IRTF - RD	4,87×10 ¹⁵	(1,54 ± 0,70)×10 ⁻⁵	Li <i>et al.</i> , 2006

Parmi ces méthodes expérimentales, certaines permettent les mesures cinétiques en suivant les réactifs en phase gazeuse notamment la disparition de NO₂ (Cellule de Knudsen, Cellule IRTF, Réacteur à écoulement à parois recouvertes). D'autres suivent l'évolution temporelle de la concentration des produits formés à la surface du sel, dont un exemple est montré à la Figure 4.1 (Cellule IRTF - RD).

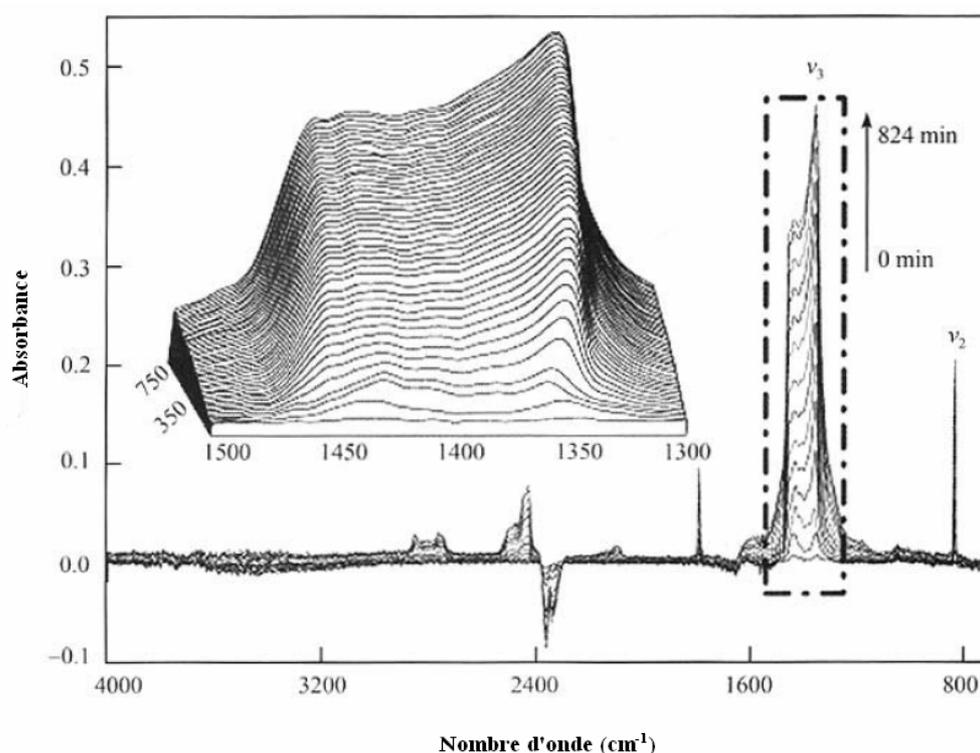


Figure 4.1 : Spectres obtenus en fonction du temps par un spectromètre d'absorption infrarouge à réflexion diffuse lors d'une étude cinétique de piégeage de NO₂ sur des surfaces de NaCl. Les bandes dans les régions 1300 – 1550 et 836 cm⁻¹ représentent respectivement les modes de vibration ν_3 et ν_2 des ions nitrates formés à la surface de NaCl, celles à 2437, 2766 – 2848, 1788 cm⁻¹ correspondent aux modes $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_3$ et $2\nu_3$ respectivement (Li *et al.*, 2006).

Dans les deux cas, le coefficient de capture γ est déterminé. Ce dernier dépend des conditions opératoires notamment la concentration de l'espèce réactive en phase gazeuse, la nature de la surface du sel exposée et la méthode expérimentale employée. Ces différences aboutissent à un écart entre les valeurs de γ de la littérature.

Afin de déterminer les paramètres influençant une cinétique de capture, il est nécessaire de multiplier les expériences de laboratoire pour chaque système hétérogène réactif.

L'étude du système NO_2/NaCl nous a permis de valider notre dispositif expérimental. Les premières mesures ont fait l'objet d'une comparaison entre nos valeurs et celles de la littérature, et nous ont permis de passer à l'étude de la nouvelle réaction entre NO_2 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

II. Dispositif expérimental

Un réacteur avec un dispositif d'alimentation en réactifs gazeux a été conçu et réalisé au laboratoire. La démarche suivie pour y aboutir fut longue vu les différents problèmes rencontrés.

II.1. Réacteur à écoulement à tige mobile recouverte

Initialement, le but était de concevoir un réacteur à écoulement à tige mobile recouverte pour les études de réactions hétérogènes d'intérêt atmosphérique (Figure 4.2).

Il est constitué de deux cylindres coaxiaux, de 40 cm de longueur et de 3 cm de diamètre interne chacun. La partie réactionnelle est à double enveloppe et thermostatée. Elle est équipée d'entrées latérales permettant l'introduction de la phase gazeuse et les mesures de certains paramètres comme la pression, la température et l'humidité relative (*HR*).

La phase solide est préparée par pulvérisation d'une solution saturée du composé minéral sur une tige en verre de 2 mm de diamètre. Nous obtenons une surface totalement recouverte de fines particules.

Initialement placée dans le cylindre en amont de la partie réactionnelle, le déplacement de la tige s'effectuait *via* deux aimants et un anneau métallique.

La phase gazeuse circule en flux continu dans le réacteur. La variation du temps de contact se fait en changeant la longueur de la tige introduite dans ce dernier.

Un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier est placé en ligne à la sortie du réacteur pour l'analyse en continu de la phase gazeuse.

Les premiers tests effectués au laboratoire ont montré une réactivité importante et non négligeable entre le dioxyde d'azote et les parois internes du cylindre présentant la partie réactionnelle. Le revêtement de ces parois par un matériau inerte chimiquement, comme le téflon ou la cire halogénée, est donc indispensable pour la poursuite des études.

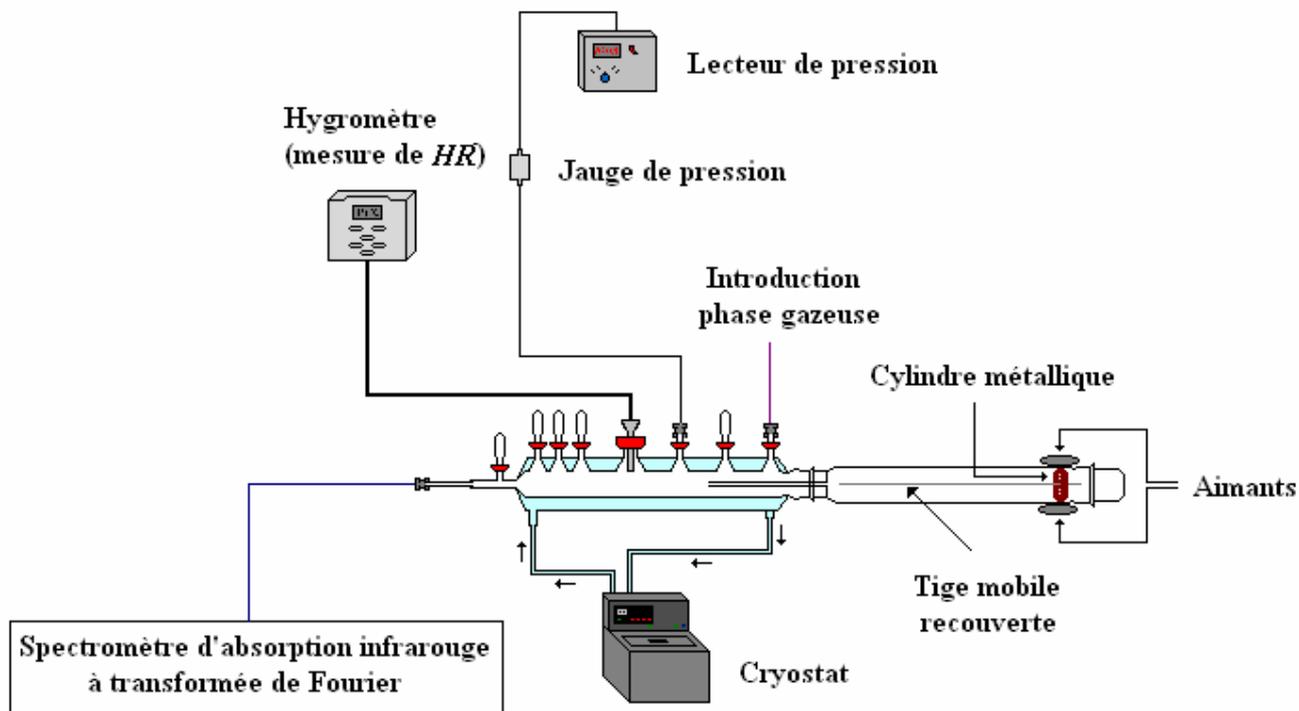


Figure 4.2 : Réacteur à écoulement à tige mobile recouverte.

Le réacteur dont nous disposons présente des entrées dont les diamètres sont relativement faibles par rapport à sa longueur. Le dépôt d'un revêtement homogène le long des parois présente des difficultés techniques.

Avant d'envisager la conception d'un nouveau dispositif expérimental, un test d'un dépôt de revêtement en téflon a été effectué sur une pièce en verre similaire à celle se trouvant en amont du premier réacteur. Ce nouveau présente une seule entrée pour l'introduction de la phase gazeuse (Figure 4.3). Contrairement au premier où la phase gazeuse circulait en flux dans la partie réactionnelle, il nécessite un travail en régime statique.

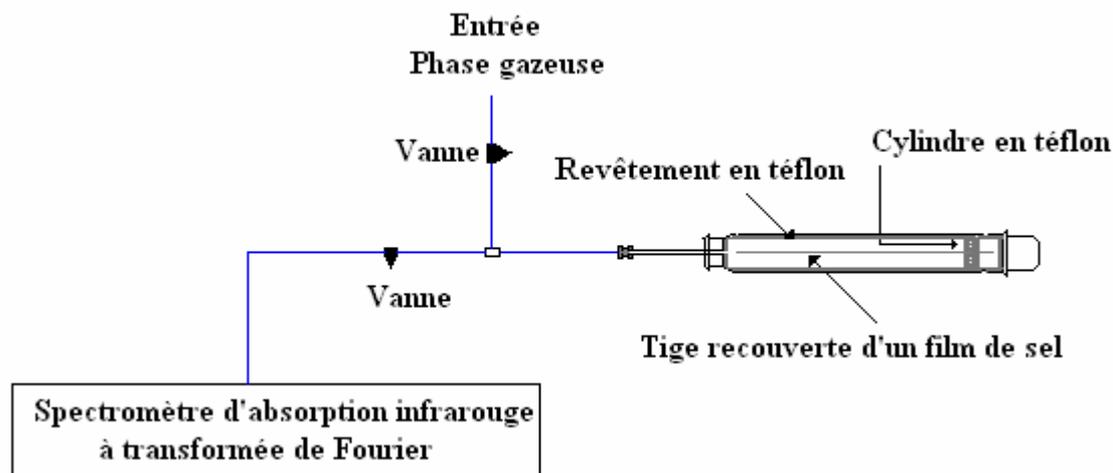


Figure 4.3 : Réacteur présentant un revêtement en téflon.

La tige recouverte de sel et la phase gazeuse contenant une concentration connue de NO_2 sont introduites dans la pièce recouverte en téflon. Après un temps t d'exposition, le gaz est envoyé vers le spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier pour l'analyse qualitative et quantitative.

La difficulté majeure de ce système est de trouver un moyen permettant le transfert de la phase gazeuse, de la partie réactionnelle vers la cellule de mesure. Cela fut possible en créant un gradient de pression entre les deux milieux. En effet, la pression dans le cylindre réactionnel est égale à la pression atmosphérique (760 Torr) alors que dans la cellule de mesure sa valeur est de quelques Torr. En mettant les deux milieux en contact, une partie de la phase gazeuse passe dans la cellule et sera donc analysée par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Le but des premiers tests était de vérifier la désactivation des parois internes et la présence ou non de réactivité entre NO_2 et la phase solide.

Dans les deux cas la réactivité observée était faible et difficile à quantifier.

Pour remédier à nos problèmes, nous avons opté pour une cellule en téflon placée directement dans le spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier. Ceci nous a permis d'éviter les problèmes de réactivités de parois et ceux de transfert de la phase gazeuse entre le réacteur et la cellule de mesure.

II.2. Dispositif retenu

La Figure 4.4 représente la cellule de mesure avec le dispositif d'alimentation en réactifs gazeux qui a été conçu et réalisé au laboratoire.

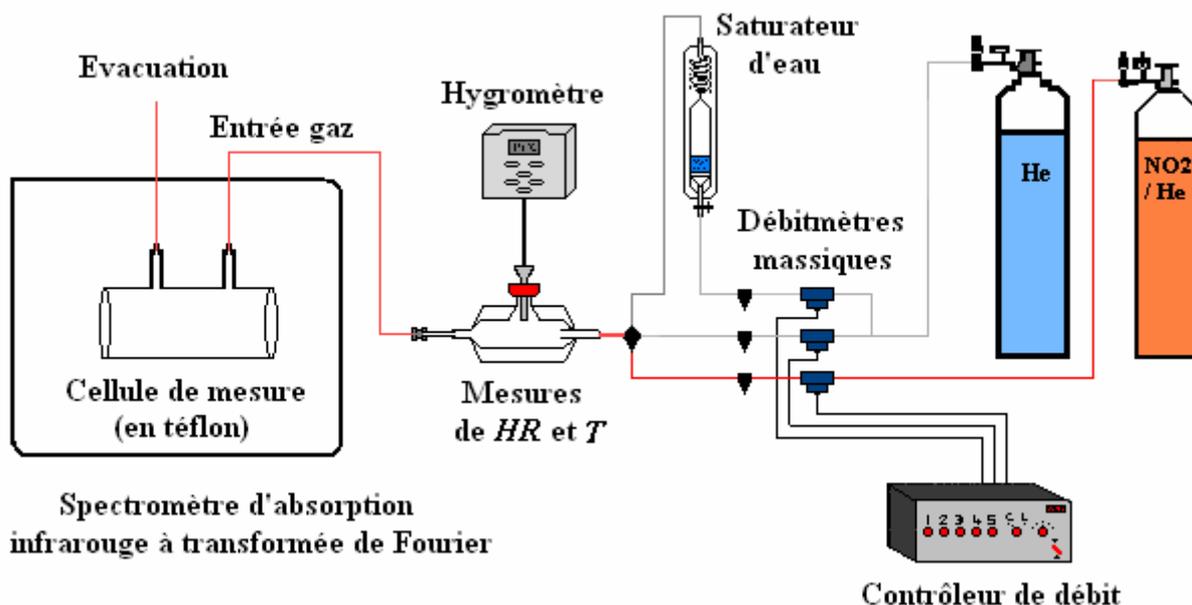


Figure 4.4 : Cellule de mesure et dispositif d'alimentation en réactifs gazeux.

La cellule de mesure constitue la partie réactionnelle proprement dite. Elle est fabriquée en téflon avec une longueur de 10 cm et un diamètre interne de 3,6 cm (Figure 4.5). Deux entrées latérales permettent l'introduction et l'évacuation de la phase gazeuse.



Figure 4.5 : Spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier + cellule en téflon.

Les fenêtres de la cellule sont en Germanium. Ce choix a été effectué après plusieurs tests de réactivité entre le mélange gazeux et des fenêtres en CaF₂, ZnSe et Ge. Celles en Ge ont été adoptées car elles présentent une moindre réactivité avec la phase gazeuse (pouvant contenir des acides).

La phase gazeuse est un mélange de trois lignes de flux gazeux :

- un flux d'hélium sec,
- un flux d'hélium saturé en eau,
- un flux du gaz en traces (NO_2) dilué dans l'hélium.

Des débitmètres massiques, placés en amont de la cellule de mesure, permettent de fixer et de contrôler les débits volumiques.

La variation de l'humidité relative fut possible avec la présence des deux flux d'Hélium. Avec un débit total constant, l'augmentation du flux He saturé en eau par rapport au flux He sec augmente la valeur du HR et *vice versa*, une diminution du flux saturé en eau par rapport au flux sec induit un abaissement de la valeur du HR . Celle-ci est mesurée par une sonde hygrométrique placée au sein d'une cellule en verre traversée par le mélange gazeux.

Le gaz en traces dans notre étude est du NO_2 dilué dans l'hélium. Une bouteille commerciale a été utilisée, elle présente un pourcentage de 1,039 % de NO_2 dans He (précision du fournisseur). Durant nos expériences, le débit volumique de NO_2/He est fixé à $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Connaissant ces trois débits volumiques, la concentration de NO_2 dans le mélange gazeux peut être calculée à partir de l'équation :

$$[C_i] = 9,66 \cdot 10^{18} \frac{Q_i}{\sum_i Q_i} \frac{P}{T} \quad (\text{Eq 4.3})$$

Avec,

- $[C_i]$: concentration du gaz en traces en $\text{molécules}\cdot\text{cm}^{-3}$,
- Q_i : débit volumique du gaz en traces en $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,
- $\sum_i Q_i$: débit volumique total du mélange gazeux en $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,
- P : pression totale en Torr,
- T : température en K.

Dans nos conditions, avec une pression de (770 ± 10) Torr et une température de 295 K, la concentration de NO_2 peut être comprises entre 5×10^{14} et 4×10^{16} $\text{molécules}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Pour des concentrations plus faibles, nous atteignons la limite de détection de NO_2 par notre spectromètre (IRTF) qui est de $3,5 \times 10^{14}$ $\text{molécules}\cdot\text{cm}^{-3}$.

III. La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier pour l'analyse de la phase gazeuse

III.1. Principe

La spectroscopie d'absorption est basée sur l'interaction entre une molécule et un rayonnement électromagnétique constitué de photons dont l'énergie est quantifiée et égale à :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq 4.4})$$

Où :

- E : énergie du rayonnement électromagnétique en J,
- h : constante de Planck égale à $6,62 \times 10^{-34}$ J.s,
- ν : fréquence du rayonnement en Hz,
- c : vitesse de la lumière égale à 3×10^8 m.s⁻¹,
- λ : longueur d'onde du rayonnement en m.

Dans le domaine de l'infrarouge, cette énergie est absorbée par la molécule lorsqu'elle correspond à une transition entre les niveaux d'énergie vibrationnelle de cette dernière. Seules les liaisons polaires sont actives et l'intensité de l'absorption dépend de la variation du moment dipolaire.

Le principe d'un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier est présenté sur la Figure 4.6. Le signal obtenu est un interférogramme. Il est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.



Figure 4.6 : Principe d'un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.

Les spectres infrarouges fournissent deux sortes d'informations :

- qualitatives → les longueurs d'onde absorbées par l'échantillon sont caractéristiques des groupes fonctionnels présents dans ce dernier et permettent l'identification des molécules,
- quantitatives → l'intensité de l'absorption est reliée à la concentration par la loi de Beer-Lambert.

III.2. Spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier

L'appareil utilisé, type Avatar 360 E.S.P de chez Nicolet, présente la configuration suivante :

- Alignement par Laser Hélium-Néon,
- Détecteur thermique Deuterated TriGlycide Sulfate (DTGS) ; Gamme spectrale 350 – 7400 cm^{-1} ,
- Source Infrarouge EverGlo,
- Lame séparatrice en KBr,
- Fenêtres en Ge.

La cellule à gaz utilisée a été conçue au laboratoire, elle présente un volume de 102 cm^3 .

Durant notre étude, les spectres sont enregistrés avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} , 32 enregistrements sont moyennés. Cet enregistrement nous permet le suivi de NO_2 dans la phase gazeuse et l'identification de nouvelles espèces avec un rapport signal sur bruit correct et un temps d'acquisition d'un spectre égal à 30 secondes.

IV. Les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'analyse de la phase solide

IV.1. Microspectrométrie et imagerie Raman

Alors que l'absorption dans le domaine infrarouge est liée à la variation du moment dipolaire de la molécule, la diffusion Raman est liée à la variation de sa polarisabilité.

La spectrométrie de diffusion Raman permet également l'observation des états vibrationnels d'une molécule. Elle est connue comme étant une empreinte vibrationnelle permettant l'identification d'un composé.

Les principaux avantages de la spectroscopie de diffusion Raman sont :

- facilité de mise en œuvre avec un temps de préparation nul ou quasi nul,
- nécessité d'une petite quantité d'échantillon,
- technique non destructive.

IV.1.1. Principe de la diffusion Raman

Pour une molécule isolée, non linéaire, comportant n atomes, $(3n-6)$ modes normaux de vibrations sont attendus. A chaque mode normal de vibration correspond une coordonnée normale Q^1 . La Figure 4.7 représente les états vibrationnels (i et j) mis en jeu lors de l'excitation d'une molécule.

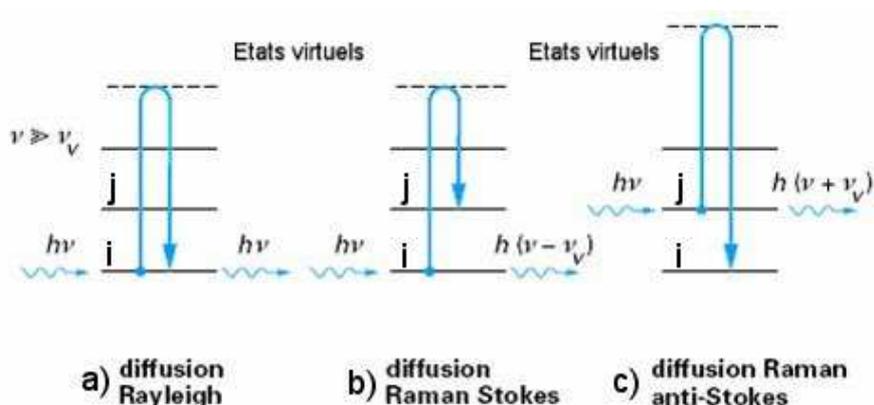


Figure 4.7 : principe de la diffusion Raman.

Le rayonnement incident de fréquence ν est très grand par rapport à la transition vibrationnelle ν_v . Sous l'effet de l'excitation, la molécule diffuse la lumière dans toutes les directions de l'espace, laquelle sera composée de deux types de rayonnements :

- un rayonnement diffusé élastiquement : la diffusion Rayleigh (Figure 4.7 a). Les photons incidents et réémis ont la même énergie,

- un rayonnement diffusé inélastiquement. Ce dernier se compose de deux contributions : la diffusion Raman Stokes et Raman anti-Stokes (Figure 4.7 b-c). La fréquence des photons diffusés est décalée par rapport à la fréquence de la lumière excitatrice de $(-v_v)$ pour la diffusion Raman Stokes et de $(+v_v)$ pour la diffusion Raman anti-Stokes.

La lumière diffusée (Stokes et Anti-Stokes) contient une information unique et caractéristique des vibrations des liaisons de la molécule.

La diffusion Raman est liée à la variation de la polarisabilité de la molécule lors d'une transition vibrationnelle. Pour que la transition soit possible, il est nécessaire que la norme du moment de transition de diffusion P_{ij} soit non nulle :

$$P_{ij} = \int \Psi_i \cdot \vec{p} \cdot \Psi_j \cdot dQ \quad (\text{Eq. 4.5})$$

$$\text{où } \vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Avec Ψ la fonction d'onde, Q les coordonnées normales, \vec{p} le moment dipolaire induit, $\vec{\alpha}$ la polarisabilité qui est une grandeur tensorielle et \vec{E} le vecteur champ électrique associé à l'onde incidente. Le système est soumis au champ électrique \vec{E} de fréquence ν , on peut alors écrire le moment dipolaire induit sous la forme

$$\vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Au cours de la vibration moléculaire de fréquence ν_v , le nuage électronique est périodiquement déformé en fonction de la distance des atomes induisant un changement de la polarisabilité moléculaire. L'expression simplifiée du moment dipolaire induit devient :

$$\vec{p} = \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu t) + \sum_{Q=0} \frac{d\vec{\alpha}}{dQ} \cdot \frac{Q_0 \vec{E}_0}{2} [\cos(2\pi(\nu + \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu - \nu_v)t)] \quad (\text{Eq. 4.8})$$

Dans cette expression on retrouve les trois composantes de la lumière diffusée par une molécule ayant une transition vibrationnelle ν_v . Les termes en $\cos(2\pi\nu t)$, $\cos(2\pi(\nu + \nu_v)t)$, $\cos(2\pi(\nu - \nu_v)t)$, représentent respectivement la diffusion Rayleigh, Raman anti-Stokes, Raman Stokes. Une vibration sera active en Raman si le moment de transition de diffusion est différent de zéro ou encore:

- $\frac{d\vec{\alpha}}{dQ} \neq 0$, (Eq. 4.9)
- Ψ et Q doivent être de même espèce de symétrie qu'une des composantes du tenseur α .

L'intensité Raman observée est proportionnelle à $\left| \frac{d\vec{\alpha}}{dQ} \right|^2$. L'activité Raman des modes de vibration peut être prévue en fonction de la géométrie et de la symétrie de la molécule.

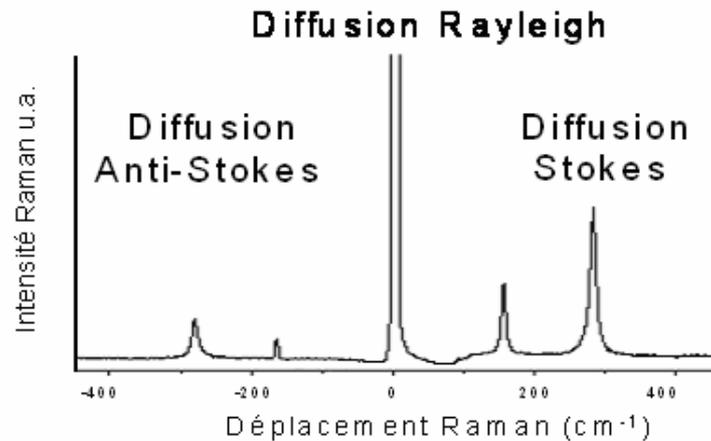


Figure 4.8 : Spectre de diffusion Raman Stokes et Anti-Stokes de la calcite, $\lambda_{\text{ex}} = 632 \text{ nm}$.

A titre d'exemple, le spectre Raman de la calcite est reporté à la Figure 4.8. Les bandes sont repérées par le déplacement Raman exprimé en nombre d'onde ($\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$). Le déplacement Raman représente la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels. Le spectre Raman d'un composé dans l'état liquide est représentatif des vibrations moléculaires dans les différentes orientations des molécules et de leur dynamique. Dans l'état solide les molécules sont "figées" dans des sites. Dans le cas de solides cristallisés, les molécules sont ordonnées dans ces sites selon les trois directions de l'espace. Le nombre et l'activité Raman des vibrations moléculaires d'un solide cristallisé dépend des symétries de site (groupe de site) et du cristal (groupe d'espace). La spectroscopie vibrationnelle des cristaux a été abondamment détaillée dans des travaux antérieurs (Wilson *et al.*, 1955 ; Turrell, 1972 ; Decius et Hexted, 1977).

IV.1.2. Microspectrométrie et Imagerie Raman

Les analyses des particules ont été réalisées dans des conditions *in situ* avec le microspectromètre Raman LabRAM Jobin-Yvon (Groupe Horiba) du centre universitaire de microscopie Raman implanté au LASIR.

Le LabRAM est un instrument optimisé pour une excitation laser dans le visible (514-632 nm). Il est doté des éléments suivants (Figure 4.9) :

- une source laser monochromatique fonctionnant essentiellement avec une source laser He-Ne délivrant une radiation à 632,82 nm. La puissance en sortie du laser est d'environ 2 mW. La puissance reçue par l'échantillon est modulable sur une gamme de 2 à $2 \cdot 10^{-4}$ mW, grâce à un barillet muni de 7 filtres de densité. La puissance laser et le temps d'acquisition d'un spectre doivent être un compromis entre le rapport signal sur bruit du spectre et la destruction de l'échantillon ;
- un microscope Olympus, pourvu d'objectifs de grossissement $\times 10$, $\times 50$, $\times 100$, qui permet de focaliser la lumière excitatrice sur l'échantillon. Avec un objectif d'angle de demi-ouverture α (radian), le diamètre d_1 de la tache de focalisation est donné par l'expression :

$$d_1 = \frac{4\lambda}{\pi\alpha} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

- où λ est la longueur d'onde d'excitation. Dans le cas d'un objectif $\times 100$ avec une ouverture numérique de 0,9 ($\text{ON} = n \times \sin \alpha$), nous obtenons un diamètre d'environ 1 μm (0,856 nm) pour $\lambda = 632,82$ nm ;
- un spectromètre. La diffusion Raman est collectée par l'objectif puis filtrée optiquement par un filtre (Super Notch PlusTM) qui élimine la lumière excitatrice. Avant l'entrée dans le spectromètre, la lumière diffusée passe par le « trou confocal » qui a pour but de limiter la profondeur de la zone diffusante autour du point de focalisation (Brémard *et al.*, 1985 ; Dhamelinourt *et al.*, 1991). Le diamètre du trou confocal peut être ajusté entre 0 et 1500 μm . Le réseau utilisé pour la dispersion de la lumière diffusée est un réseau holographique de 1800 traits/mm. Dans ces conditions le domaine spectral balayé est de 1000 cm^{-1} avec une résolution spectrale estimée à 4 cm^{-1} ;
- un détecteur CCD de 2040x512 pixels refroidi à la température de l'azote liquide ;
- une platine motorisée en XY qui permet l'acquisition de spectres point par point en mode automatique, avec un pas de 0,1 μm pour une surface maximum de $90 \times 60 \text{ mm}^2$. Le couplage de l'objectif avec un système piézo électrique permet une autofocalisation du faisceau en surface de l'échantillon pour chacun des points d'analyse.

Le principe d'acquisition d'une image Raman consiste à balayer une zone spatiale de l'échantillon et à collecter point par point, en mode automatisé, des spectres avec un pas maximum de 1 μm . Le choix d'un pas de déplacement de 1 μm est de l'ordre de grandeur de la résolution latérale de l'instrument. Le temps d'acquisition en chaque point est d'environ 20 s, temps optimum pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant avec un temps d'analyse raisonnable. La puissance laser typiquement utilisée est inférieure à 200 μW afin d'éviter la dégradation des particules sous le faisceau.

Le balayage de la zone analysée de dimension $X \times Y$, soit $m \times n$ pixels permet de générer un cube tridimensionnel de données de type $(m \times n \times \lambda)$, soient $m \times n$ spectres de $\lambda = 2040$ points.

Les espèces chimiques sont identifiées en comparant les spectres acquis sur chacun des pixels (nombres d'ondes des bandes et intensités relatives) aux spectres des banques de spectres Raman des bibliothèques de spectres Raman à l'aide du logiciel *Spectral Search ID 301 (Thermo Galactic)*.

Enfin, certains composés ne présentent pas de spectre Raman comme le prédisent les règles de sélection, par exemple les cristaux de NaCl de groupe d'espace $Fm\bar{3}m (O_h^5)$ ne possède pas de modes fondamentaux actifs en Raman.

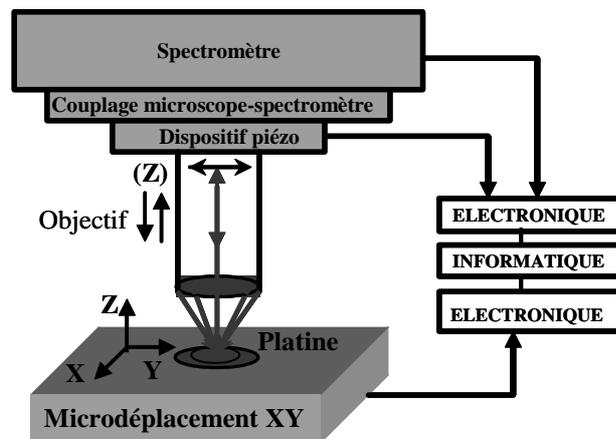


Figure 4.9 : Schéma de principe d'un microspectromètre Raman automatisé.

L'imagerie Raman a été obtenue par un traitement conventionnel d'image. Un domaine spectral étroit correspondant à une bande Raman caractéristique d'une espèce chimique est sélectionné dans le domaine spectral. L'intégration de l'aire sous pic de tous les $(m \times n)$ spectres donne l'image Raman de l'espèce chimique caractérisée par la bande Raman sélectionnée (Sharonov *et al.*, 1994).

IV.2. Microscopie électronique à balayage environnemental

Cet appareil fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon étudié.

Les analyses sont réalisées au laboratoire 'Processus et bilans des domaines sédimentaires' (UMR CNRS 8110) avec un microscope électronique à balayage environnemental (MEBE), de type Quanta 200 FEI.

IV.2.1. Principe

Des électrons incidents sont émis à partir d'une source d'ionisation avec une tension accélératrice égale à 20 kV.

Lorsque le faisceau électronique irradie la surface de l'échantillon, il pénètre dans ce dernier en affectant un certain volume appelé 'poire de diffusion'. Des interactions élastiques et inélastiques auront lieu. La résultante induit des particules émises, avec des trajectoires et énergies différentes. Ces émissions se présentent sous forme :

- électroniques (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons d'Auger),
- électromagnétiques appelés cathodoluminescence,
- de rayonnement X.

Chacune de ces émissions contient des informations sur les propriétés de l'échantillon (Figure 4.10).

Avec cette technique nous cherchons à obtenir des images de notre phase solide. Elles sont obtenues soit à partir des électrons secondaires soit à partir des électrons rétrodiffusés, caractérisés par des énergies relativement faibles.

Les électrons secondaires sont émis après excitation des atomes de l'échantillon. La quantité émise est liée à la topographie de la surface. Ainsi, en balayant la surface par le faisceau d'électrons incident, nous pouvons reconstruire son image. Alors que les électrons rétrodiffusés résultent de l'interaction entre les électrons du faisceau incident, le noyau et le nuage électronique de l'atome. Ils réagissent d'une façon quasi élastique et permettent de créer une image de la surface par contraste chimique.

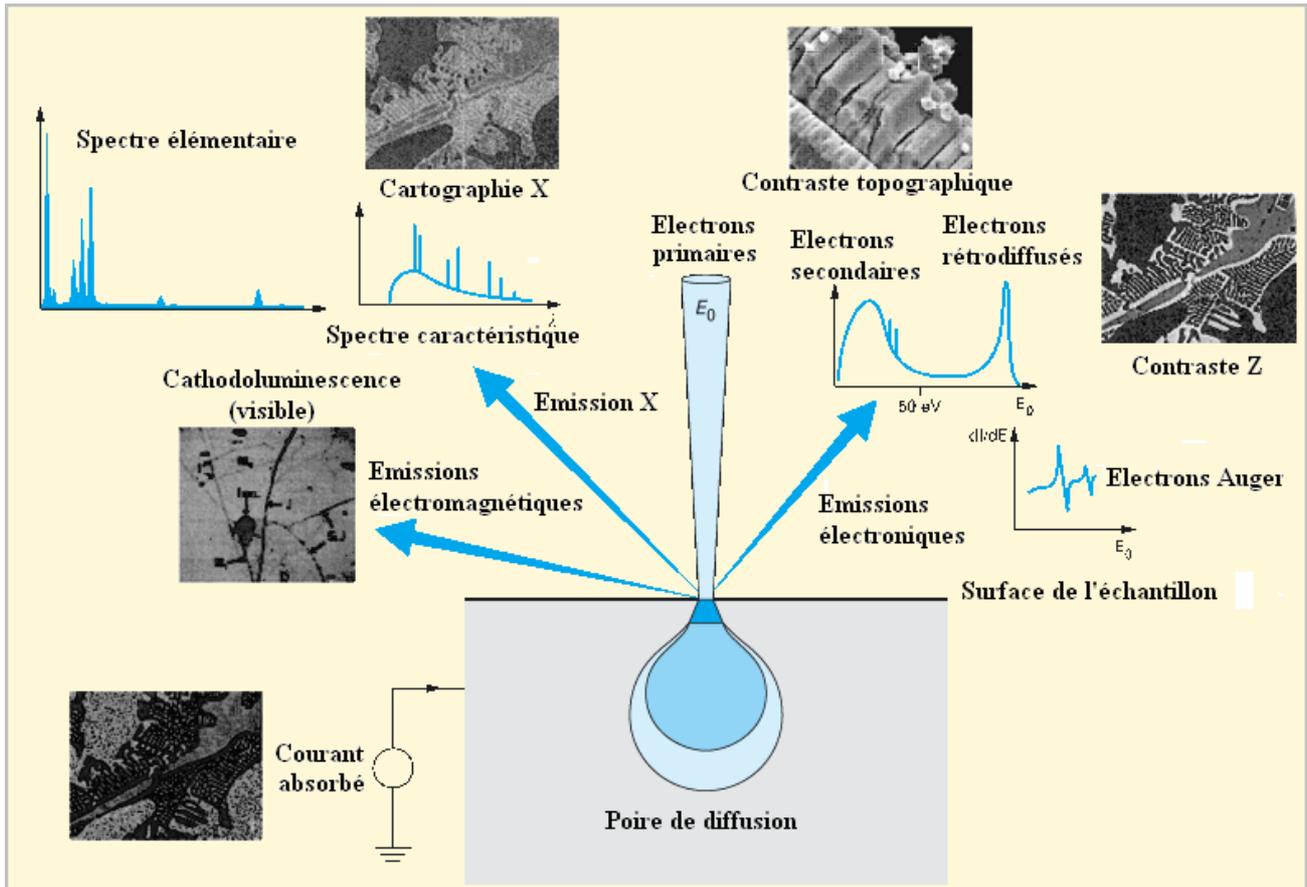


Figure 4.10 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon, d'après Paqueton et Ruste (2006).

Contrairement à un microscope électronique à balayage classique (MEB), le MEB environnemental (MEBE) permet de travailler avec des échantillons peu conducteurs sans aucune préparation préalable. Son originalité réside également dans son pouvoir de travailler sous des pressions pouvant aller jusqu'à 50 Torr alors que dans la chambre d'un MEB, l'échantillon est sous vide primaire. Grâce à un pilotage précis des conditions de température et de pression, il est possible de modifier l'humidité relative dans la chambre du microscope.

Cette caractéristique permet l'observation *in situ* de l'interaction entre les molécules d'eau et les particules minérales dans la chambre de mesure. Par conséquent, elle nous a permis d'étudier les propriétés hygroscopiques de la surface condensée.

IV.2.2. Point de déliquescence de $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4NO_3

Pour mesurer le point de déliquescence de $(NH_4)_2SO_4$ nous avons travaillé à une température égal à 1 °C. La variation de l'humidité relative à l'intérieur de la chambre de mesure est possible en modifiant la pression partielle de la vapeur d'eau.

En partant d'un échantillon solide de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, la déliquescence a lieu pour une pression égale à 4,2 Torr, ce qui correspond à un HR de 85% (Figure 4.11). Cette valeur dépend de la température.

Une deuxième mesure a été effectuée avec NH_4NO_3 . Nous nous intéressons également à ce composé car il sera formé sur la phase condensée lors de nos études cinétiques. Nous avons trouvé un point de déliquescence égal à 75 % à 1 °C.

La même technique expérimentale a été utilisée par Ebert *et al.* (2002) pour les mesures des points de déliquescence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl , Na_2SO_4 et NH_4NO_3 . Ils ont travaillé à une température égale à 5 °C et ont trouvé une valeur de HR égale à $(81,3 \pm 1,5)$ % pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et à $(74,0 \pm 0,8)$ % pour NH_4NO_3 .

Les points d'efflorescence ne peuvent être mesurés avec cette technique, nous obtenons en effet des valeurs supérieures à celles trouvées dans la littérature (Ebert *et al.*, 2002). L'explication de ces observations est la nucléation hétérogène qui a lieu sur l'échantillon favorisant ainsi la recristallisation. Dans nos conditions opératoires, nous observons le point d'efflorescence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pour $HR = 75$ % et le point d'efflorescence de NH_4NO_3 pour $HR = 70$ %.

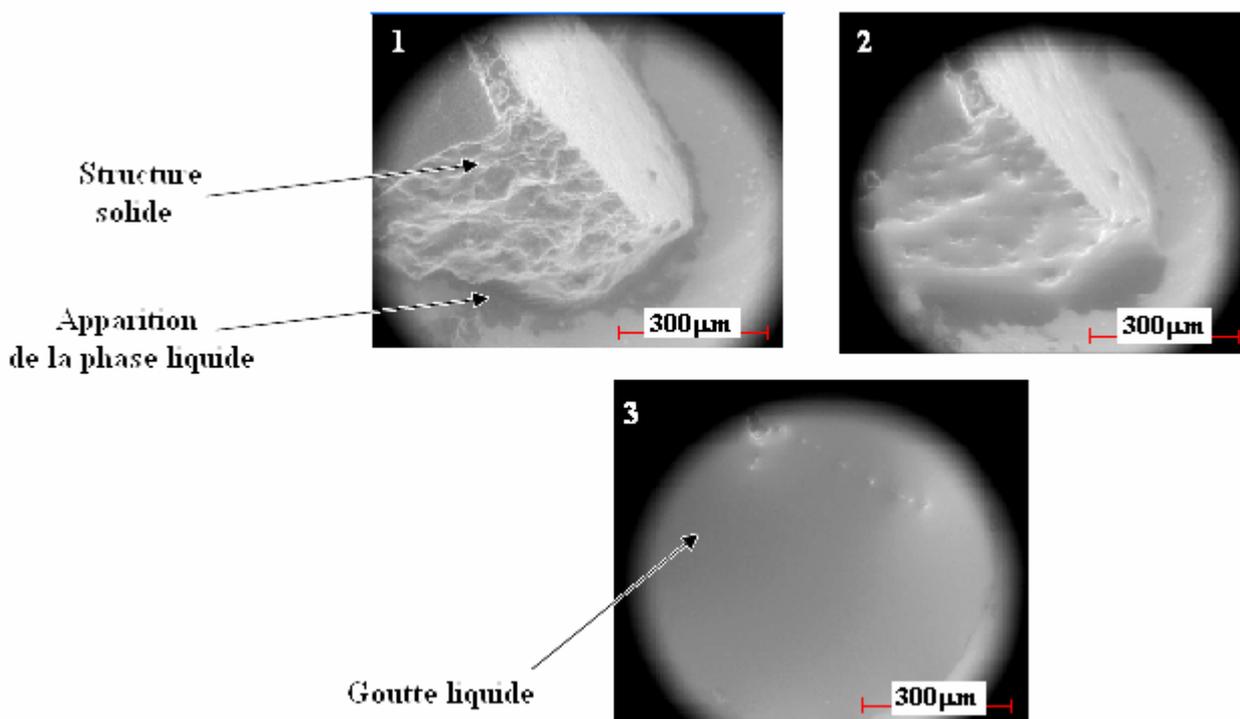


Figure 4.11 : Images successives prises par microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) en électrons secondaires montrant la déliquescence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ qui a lieu à $P = 4,2$ Torr et à $T = 1$ °C soit à une HR de 85 %.

V. Etude expérimentale de l'incorporation de NO_2 par des surfaces minérales, NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

V.1. Protocole opératoire

Comme pour toutes les méthodes expérimentales utilisées en chimie hétérogène, le principe consiste à mettre une phase gazeuse en contact avec une phase solide et à suivre en continu l'évolution de l'une (ou des deux phases si possible) en fonction du temps de contact gaz/solide.

Dans nos expériences, la phase gazeuse est un mélange de NO_2 dilué dans un flux d'hélium et/ou un flux d'azote saturé en eau afin de pouvoir modifier la valeur de l'humidité relative (voir paragraphe précédent pour la préparation). Quant à la phase solide, elle se présente sous forme de pastilles de sel.

V.1.1. Préparation de la phase solide :

Que la phase solide soit du NaCl ou du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, la démarche suivie pour la préparation se présente comme suit :

- broyer le sel à l'aide d'un mortier et d'un pilon en Agathe,
- tamiser la poudre obtenue à l'aide d'un tamiseur à vibration,
- récupérer la poudre dont la granulométrie est inférieure ou égale à $80 \mu\text{m}$,
- presser 150 mg de poudre sous une force de 4 tonnes dans une presse à pastilles.

Les pastilles obtenues ont un diamètre de 1 cm et une épaisseur de 7 mm (Figure 4.12). Elles sont stockées dans une étuve à 100°C .

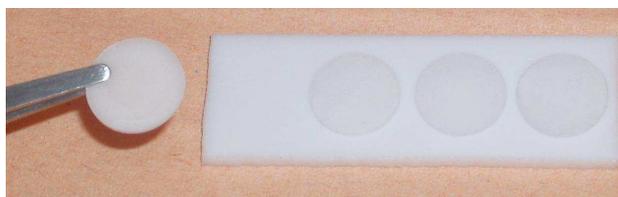


Figure 4.12 : Pastilles de sel.

V.1.2. Images optiques de NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Les images optiques des pastilles de NaCl et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sont représentées aux Figure 4.13 A et Figure 4.13 B respectivement pour deux grossissements $\times 50$ et $\times 100$.

Ces images montrent que les surfaces sont planes et formées de cristaux collés les uns contre les autres.

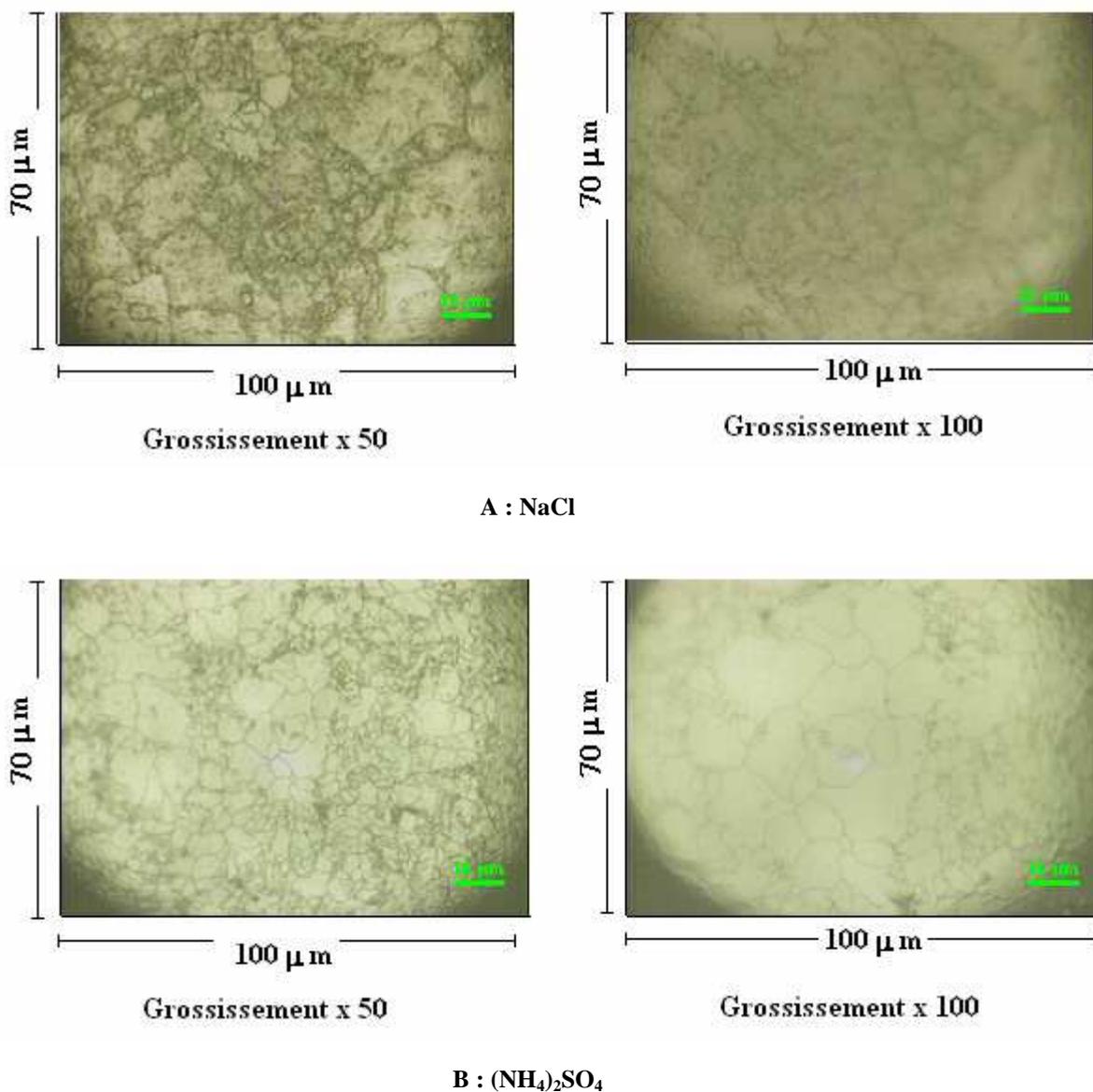


Figure 4.13 : Images optiques de la surface de NaCl (A) et de la surface de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (B).

V.1.3. Mise en œuvre pratique :

Quatre pastilles sont déposées sur une coupelle en téflon et introduites dans la cellule de mesure du spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (cf. Figures 4.5 et 4.12). Une fois que la phase gazeuse est préparée, elle est introduite dans la cellule où les mesures cinétiques se font en régime statique. Pour un temps de contact total de 240 minutes, les spectres d'absorption en infrarouge sont enregistrés toutes les minutes pendant les 30 premières minutes, suivies par des enregistrements plus espacés (2, 5 et 10 minutes).

L'aboutissement aux constantes cinétiques nécessite la détermination des absorbances de NO_2 pour chaque temps de contact gaz/solide t .

A la fin de l'expérience, le pompage de la cellule est nécessaire pour l'évacuation de la phase gazeuse. Les pastilles de NaCl sont alors récupérées et analysées pour la détection de nouveaux produits adsorbés à la surface.

Les expériences ont été menées pour :

$$P = (780 \pm 20) \text{ Torr}$$

$$T = (295 \pm 2) \text{ K}$$

$$[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16} \text{ molécules.cm}^{-3}$$

V.2. Résultats et discussion

V.2.1. Incorporation de NO_2 par des surfaces de NaCl

V.2.1.1. Détection des produits dans la phase gazeuse

Les spectres d'absorption en infrarouge, enregistrés en fonction du temps de contact gaz/solide t , montrent la disparition de NO_2 de la phase gazeuse et l'apparition d'un nouveau produit, NOCl , au fur et à mesure que t augmente. La Figure 4.14 montre les spectres obtenus dans le cas où $HR = 0 \%$.

Ces spectres mettent en évidence la présence de deux bandes :

- une bande à 1615 cm^{-1} , correspondant au mode de vibration ν_3 de NO_2 ,
- une bande à 1801 cm^{-1} , correspondant au mode de vibration ν_1 de NOCl .

Il paraît par ailleurs intéressant de noter que N_2O_4 n'a pas été observé par absorption infrarouge. La dimérisation de NO_2 pour donner N_2O_4 dans la phase gazeuse est donc négligeable, ce qui confirme nos calculs effectués au chapitre 3 paragraphe III.2.1.

Dans le cas où de la vapeur d'eau est introduite dans la cellule de mesure, NOCl devient moins stable. Il se forme, réagit et disparaît de la phase gazeuse comme le montre la Figure 4.15. Pour un temps de contact supérieur à 6 minutes, la quantité de NOCl dans la phase gazeuse commence à diminuer. Ces spectres ont été enregistrés lors d'une expérience cinétique où $HR = 30 \%$.

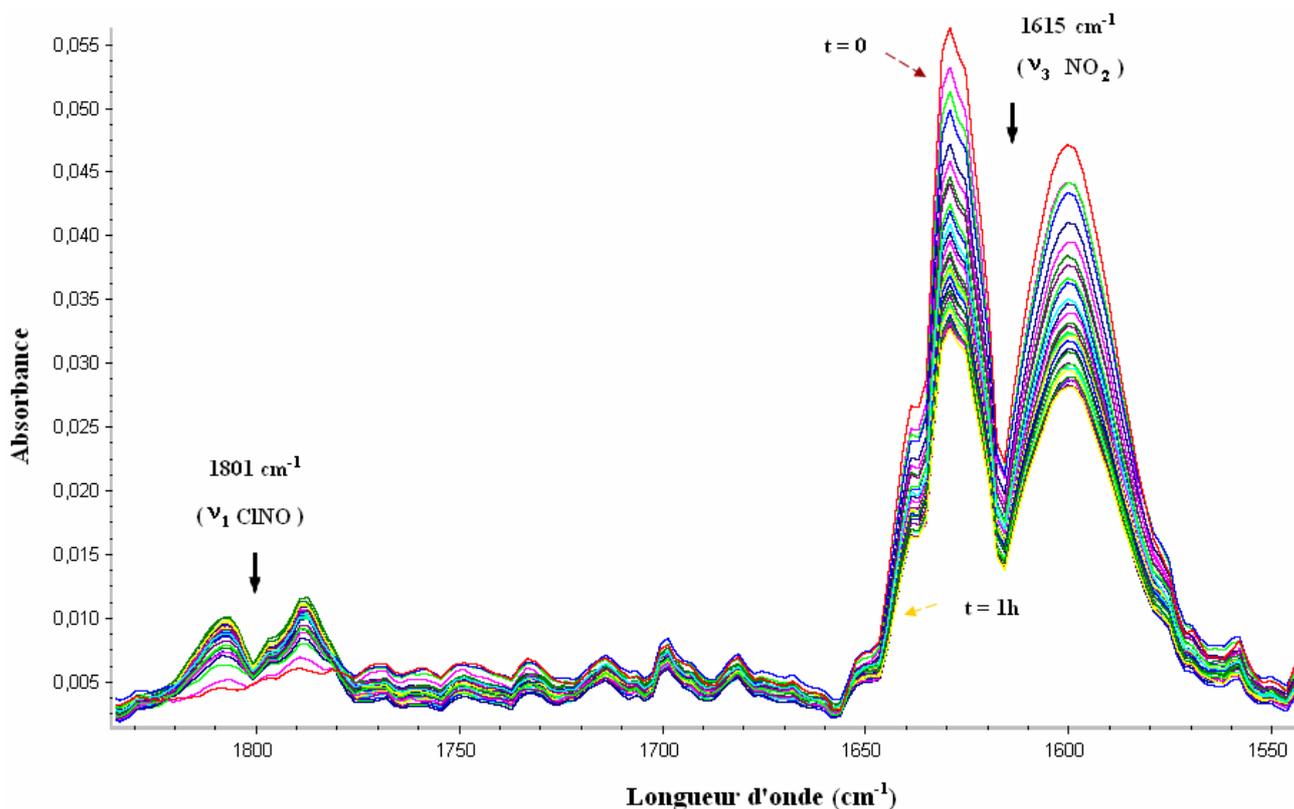


Figure 4.14 : Spectres d'absorption en infrarouge obtenus lors d'une expérience cinétique (NO_2/NaCl) menée à $P = 760$ Torr, $T = 295$ K, $HR = 0\%$ et $[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16}$ molécules. cm^{-3} .

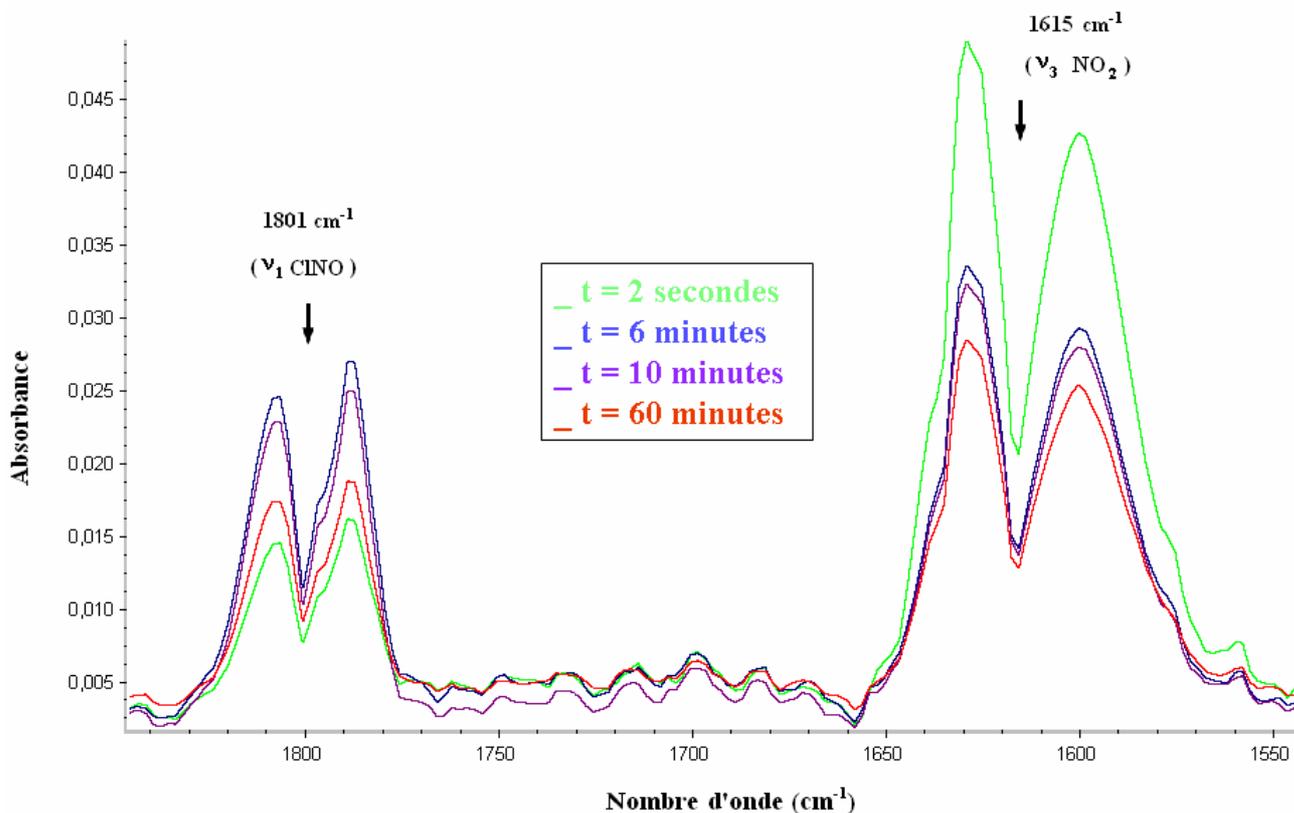


Figure 4.15 : Spectres d'absorption en infrarouge obtenus lors d'une expérience cinétique (NO_2/NaCl) menée à $P = 770$ Torr, $T = 295$ K, $HR = 30\%$ et $[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16}$ molécules. cm^{-3} .

La réactivité de NOCl augmente avec la valeur de HR dans le flux gazeux. Ainsi, pour des valeurs de HR supérieures à 60 % ce produit intermédiaire n'est plus détecté dans la phase gazeuse par absorption infrarouge (Figure 4.16).

Les spectres d'absorption en infrarouge montrent la présence de HONO dans la phase gazeuse pour les expériences cinétiques où $HR > 15\%$. Cette molécule est identifiée par la bande à 1264 cm^{-1} qui correspond au mode δ de HONO (Figure 4.16).

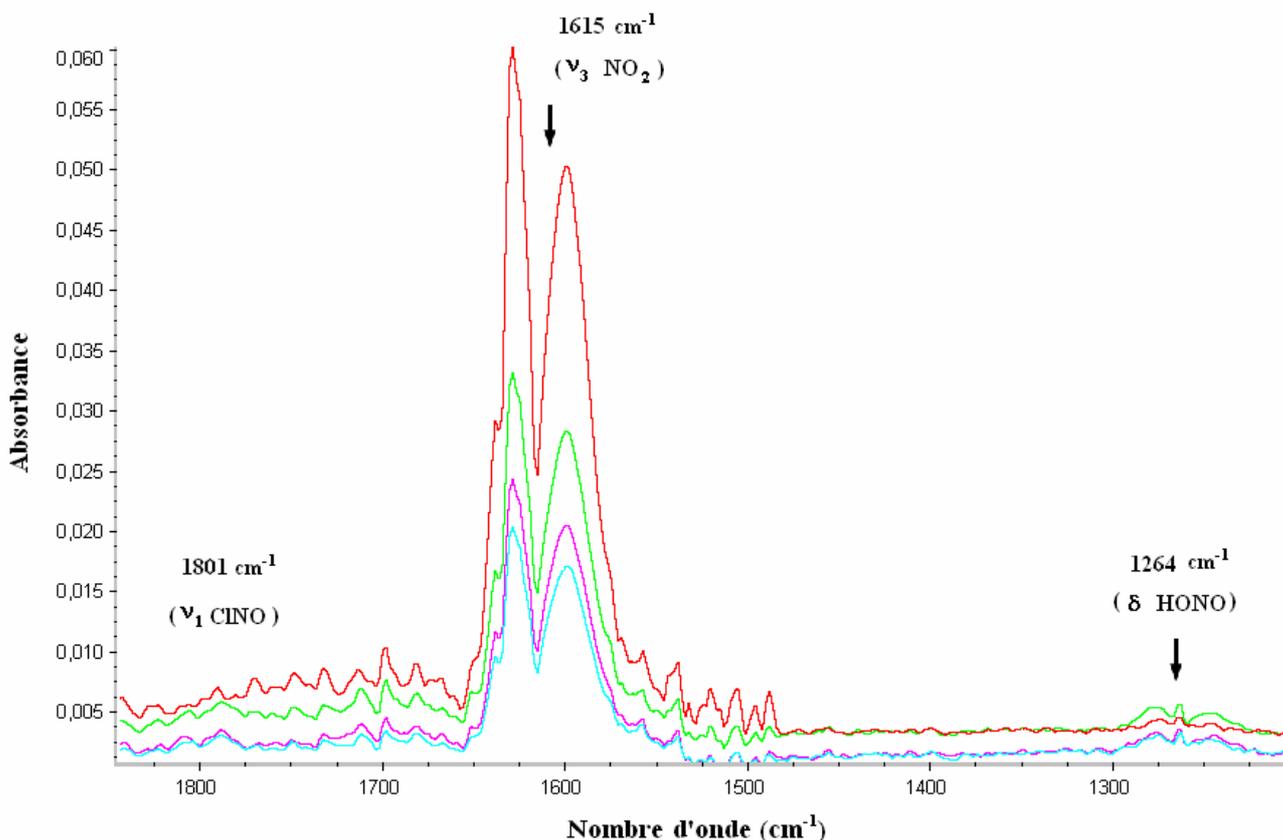


Figure 4.16 : Spectres d'absorption en infrarouge obtenus lors d'une expérience cinétique (NO₂/NaCl) menée à $P = 765\text{ Torr}$, $T = 295\text{ K}$, $HR = 80\%$ et $[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16}\text{ molécules.cm}^{-3}$.

V.2.1.2. Exemple de détermination du coefficient de capture

Comme dans le cas des études d'interaction de NO₂ avec des surfaces aqueuses, on émet l'hypothèse que la disparition des molécules de NO₂ de la phase gazeuse suit une loi cinétique de premier ordre par rapport à NO₂.

Les constantes cinétiques sont obtenues en traçant le logarithme népérien du rapport des absorbances en fonction du temps de contact gaz/solide. La quantification de NO₂ se réalise en intégrant l'aire des bandes dans la région 1652 et 1554 cm^{-1} du spectre infrarouge.

La réactivité de NO_2 sur des surfaces solide de NaCl est caractérisée par deux valeurs de coefficient de capture. La première, dont la mesure est faite sur les 8 premières minutes d'exposition, représente la capture initiale (Figure 4.18). La deuxième, dont la mesure est faite sur un temps d'exposition de 60 minutes, est beaucoup plus faible et est influencée par l'effet de saturation de la surface (Figure 4.17). Cette diminution sur la valeur de coefficient de capture en fonction du temps de contact a été observée par d'autres auteurs qui ont travaillé sur la capture de NO_3 sur des surfaces de NaCl (Gratpanche et Sawerysyn, 1999). Dans nos études, nous déterminons les coefficients de captures initiaux obtenus sur les 8 premières minutes d'interaction où l'effet de saturation de la surface de solide est négligeable (Figure 4.18).

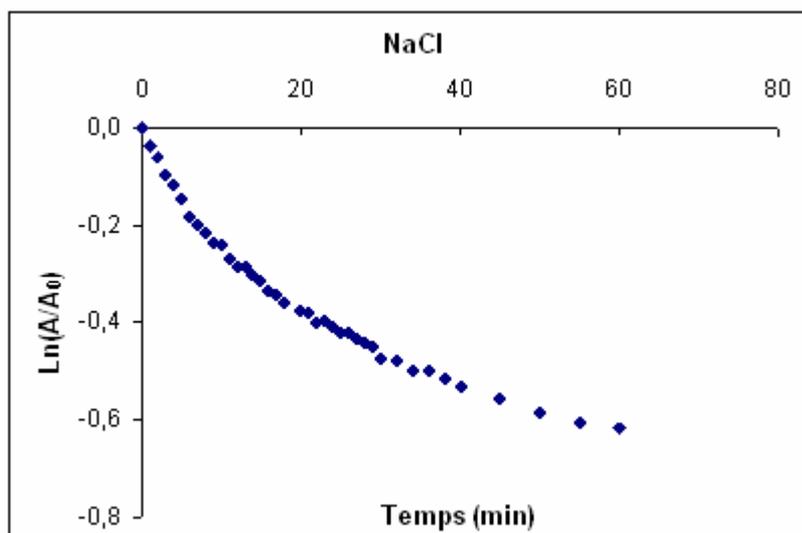


Figure 4.17 : Exemple de cinétique de capture de NO_2 par une surface de NaCl
 $[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16}$ molécules. cm^{-3} , $T = 293$ K, $P = 797$ Torr, $HR = 15$ %, $t = 60$ minutes.

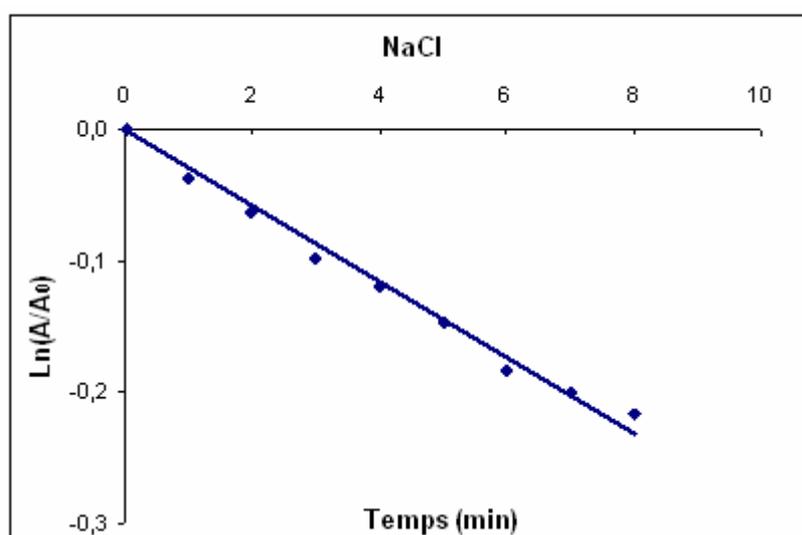


Figure 4.18 : Exemple de cinétique de capture de NO_2 par une surface de NaCl
 $[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16}$ molécules. cm^{-3} , $T = 293$ K, $P = 797$ Torr, $HR = 15$ %, $t = 8$ minutes.

Nous rappelons que le coefficient de capture est obtenu à partir de l'équation 3.20 :

$$\gamma = 4 \frac{k_p V}{c S} \quad (\text{Eq 3.20})$$

Avec
$$c = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{Eq 2.10})$$

La pente de la droite présentée à la Figure 4.18 permet d'aboutir à k_p . Elle est calculée par régression linéaire des moindres carrées et nous obtenons :

$$k_p = (4,6 \pm 0,3) \text{ s}^{-1}$$

L'incertitude est donnée avec un intervalle de confiance de 95%.

En reportant cette valeur dans l'équation 3.24, avec :

$V = 102 \text{ cm}^3$ (volume de la cellule de mesure),

$S = 12,8 \text{ cm}^2$ (surface géométrique de 4 pastilles de NaCl),

$T = 293 \text{ K}$,

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,

$M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$,

nous obtenons un coefficient de capture égal à :

$$\gamma = (3,9 \pm 0,2) \times 10^{-7}$$

V.2.1.3. Variation du coefficient de capture avec l'humidité relative

D'après les études effectuées sur l'hydrolyse de NO_2 , que nous avons déjà abordées au chapitre 3, l'effet de l'humidité relative sur le coefficient de capture de NO_2 par des surfaces de NaCl pourrait être significatif. Par ailleurs, l'atmosphère terrestre est de par sa nature, un milieu humide. Comme nous avons déjà discuté au chapitre 1, la valeur de HR varie entre 48 et 93 % dans la troposphère terrestre (Borchi *et al.*, 2005).

Ces causes réunies, nous ont menés à réaliser nos études cinétiques à différentes valeur de HR en partant de 0% pour arriver à une valeur supérieure ou égale au point de déliquescence de la surface minérale. Nous rappelons que NaCl présente un point de déliquescence égal à 75 %.

La réactivité sur les parois de la cellule de mesure :

Afin de vérifier la réactivité de NO_2 sur les parois de la cellule de mesure, bien que cette dernière soit en téflon, des études cinétiques ont été menées en absence de sel. Les conditions opératoires étant les mêmes que celles citées ci-dessous, nous présentons les deux exemples là où $HR = 0 \%$ et là où $HR = 80 \%$ (Tableau 4.4).

Tableau 4.4 : Comparaison entre les cinétiques de capture de NO₂ obtenues en absence et en présence de surfaces de NaCl dans la cellule de mesure pour HR = 0 % et HR = 80 %.
 $[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16} \text{ molécules.cm}^{-3}$, $P = (780 \pm 20) \text{ Torr}$, $T = (295 \pm 2) \text{ K}$.

HR (%)	γ en absence de NaCl dans la cellule	γ en présence de NaCl dans la cellule
0	$(5,0 \pm 2,0) \times 10^{-9}$	$(2,9 \pm 0,8) \times 10^{-7}$
80	$(7,8 \pm 0,6) \times 10^{-8}$	$(9,6 \pm 0,1) \times 10^{-7}$

La réactivité sur les parois est faible par rapport à celle qui a lieu sur la surface de NaCl et sera donc négligeable durant étude.

Les études sont effectuées à 0, 15, 30, 60 et 80 % d'humidité relative. Les constantes de vitesse hétérogène de premier ordre ainsi que les coefficients de capture sont présentés au Tableau 4.5. Chaque valeur est une moyenne de 2 ou 3 cinétiques effectuées, l'erreur étant donnée avec un intervalle de confiance de 95 %.

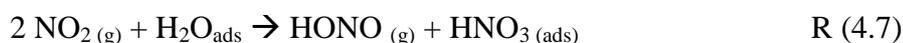
Tableau 4.5 : Variation du coefficient de capture en fonction de l'humidité relative dans le cas des études d'incorporation de NO₂ par des surfaces de NaCl.
 $[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16} \text{ molécules.cm}^{-3}$, $P = (780 \pm 20) \text{ Torr}$, $T = (295 \pm 2) \text{ K}$.

HR (%)	k_p (s⁻¹)	Coefficient de capture γ
0	$(3,4 \pm 0,8) \times 10^{-4}$	$(2,9 \pm 0,8) \times 10^{-7}$
15	$(4,6 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(3,9 \pm 0,2) \times 10^{-7}$
30	$(5,3 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(4,6 \pm 0,4) \times 10^{-7}$
60	$(8,1 \pm 0,8) \times 10^{-4}$	$(7,0 \pm 0,5) \times 10^{-7}$
80	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(9,6 \pm 0,1) \times 10^{-7}$

La variation de coefficient de capture en fonction du HR est reportée sur un graphe (Figure 4.19) qui met en évidence l'augmentation de γ avec l'humidité du milieu.

L'augmentation du coefficient de capture en présence de vapeur d'eau a été également observée lors d'études antérieures (Langer *et al.*, 1997 ; Yoshitake, 2000).

En présence de vapeur d'eau, l'hydrolyse de NO₂ a lieu. Nous rappelons la réaction :



La formation de HONO dans la phase gazeuse est détectée par spectroscopie d'absorption dans le domaine de l'infrarouge. Cette technique d'analyse montre par ailleurs l'absence de HNO₃ de la phase gazeuse. L'acide nitrique est adsorbé à la surface du sel et/ou sur les parois de la cellule de mesure. La réaction suivante pourrait donc avoir lieu :



Cette dernière est rapide par rapport à la réaction d'hydrolyse qui limitera la vitesse d'incorporation (Yoshitake, 2000). Cette réaction d'hydrolyse pourrait être l'explication de l'augmentation de γ avec la valeur de l'humidité relative.

D'un autre coté, Allen *et al.* (1996) ont montré qu'en présence de la vapeur d'eau, un film de nitrates déposé sur une surface de NaCl subit une réorganisation et une recristallisation pour former des cristallites de nitrates. Ce phénomène aboutit à la libération de sites réactifs et donc à l'augmentation du coefficient de capture.

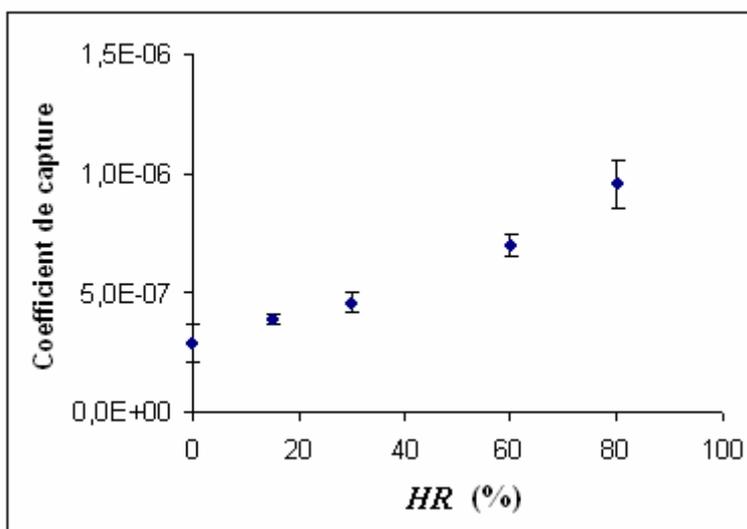


Figure 4.19 : Variation du coefficient de capture en fonction de l'humidité relative (*HR*) lors de l'incorporation de NO₂ par des surfaces de NaCl.

[NO₂]₀ = 1,0 × 10¹⁶ molécules.cm⁻³, *P* = (780 ± 20) Torr, *T* = (295 ± 2) K.

V.2.1.4. Détection de nouveaux produits sur la phase solide

Notre dispositif expérimental ne permet pas la mesure quantitative des nitrates en temps réel. Par contre, la mesure qualitative a pu avoir lieu par microspectrométrie de diffusion Raman.

Des spectres de référence ont été enregistrés pour chaque composé susceptible d'être formé suite à la réactivité hétérogène. Ces spectres ont été utilisés par la suite pour l'identification chimique des produits sur la surface solide.

L'incorporation de NO_2 par des surfaces de NaCl aboutit à la formation de NaNO_3 sur la phase condensée. NaCl ne possédant pas de section efficace en diffusion Raman, des spectres de référence de NaNO_3 ont été enregistrés.

a. Spectres de référence de NaNO_3

Afin d'obtenir les spectres de référence des composés à l'état solide et liquide, une goutte d'une solution saturée est déposée sur une lame en verre puis analysée sans autre préparation. La lame est placée sur la platine porte échantillon du spectromètre Raman. Sous le faisceau laser et à *HR* ambiante la goutte cristallise progressivement permettant ainsi l'enregistrement des spectres de référence du composé liquide, efflorescent et solide.

NaNO_3 solide présente cinq modes de vibrations actifs en Raman (Rousseau *et al.*, 1968) :

Trois modes internes de NO_3^- : $A_{1g}(\nu_1)$ à 1068 cm^{-1}

$E_g(\nu_3)$ à 1385 cm^{-1}

$E_g(\nu_2)$ à 724 cm^{-1}

Deux modes de réseau : E_g à 185 cm^{-1}

E_g à 98 cm^{-1}

Le spectre que nous avons obtenu avec la goutte liquide est présenté à la Figure 4.20. Nous observons un mode de vibration à 1056 cm^{-1} correspondant au mode ν_1 de NO_3^- libre. Donc un déplacement de fréquence a lieu entre NO_3^- se trouvant dans un réseau solide et NO_3^- se trouvant dans un environnement liquide. La fréquence dépend de la concentration de NO_3^- en solution (Zangmeister et Pemberton, 2001).

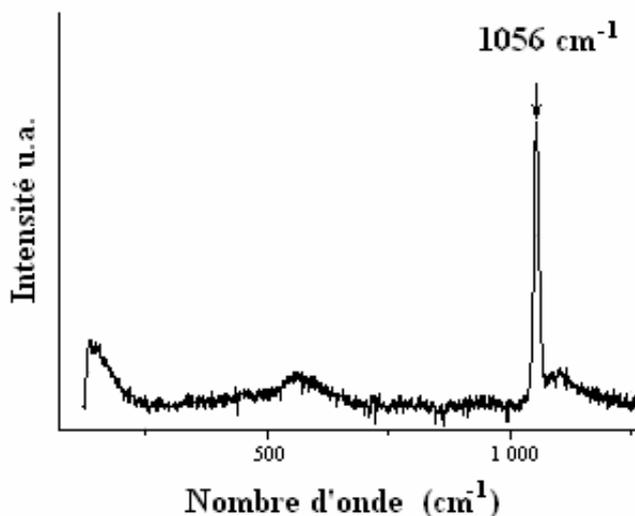


Figure 4.20 : Spectre Raman de NaNO_3 à l'état liquide.

Une fois que la goutte cristallise nous obtenons le spectre de la Figure 4.21. La gamme spectrale choisie ne permet pas d'observer tous les modes de vibration. Trois fréquences sont observées :

- 1068 cm^{-1} correspondant au mode $A_{1g}(\nu_1)$ de NO_3^- ,
- 724 cm^{-1} correspondant au mode $E_g(\nu_2)$ de NO_3^- ,
- 185 cm^{-1} correspondent à la vibration E_g de NO_3^- dans le réseau cristallin.

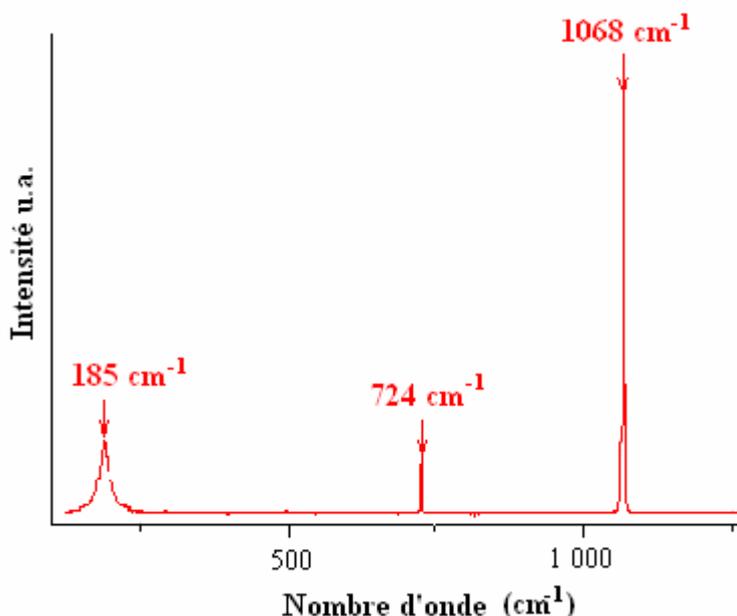


Figure 4.21 : Spectre Raman de NaNO_3 à l'état solide.

b. Images Raman obtenues en fonction de HR

Pour chaque valeur de HR , une image Raman est enregistrée pour un temps de contact gaz/solide égal à 15 h. Avec un temps de contact plus court (2 h) le NaNO_3 est difficilement détecté par microspectrométrie Raman notamment pour des faibles valeurs de HR (de 0 à 30 %). Afin de pouvoir comparer nos résultats entre eux, un temps de contact gaz/liquide de 15 h a été fixé. Les pastilles sont transportées dans une nouvelle salle où la valeur de HR ambiante se situe vers 50 %.

La Figure 4.22 montre les résultats obtenus :

- à gauche sont présentées les images optiques,
- au milieu sont présentées les images Raman de NaNO_3 ,
- à droite sont présentés les spectres expérimentaux qui ont servi à la reconstruction des images Raman.

Sur les images, NaCl est présenté en couleur verte tandis que la couleur rouge indique la présence des nitrates.

❖ *HR* = 0 % (Figure 4.22_a) :

En absence de vapeur d'eau, la formation des nitrates sur la surface de NaCl est difficile à mettre en évidence vu la faible quantité des produits formés.

L'image optique montre des défauts de surfaces (parties brillantes sur l'image optique de la Figure 4.22_a). Ces derniers servent probablement de sites réactifs de formation des nitrates. Sur une surface plane, aucune réactivité n'a été détectée. Les spectres expérimentaux indiquent que les nitrates formés sont à l'état solide.

❖ *HR* = 15 % (Figure 4.22_b) :

L'introduction de la vapeur d'eau dans la partie réactionnelle a abouti à la formation d'un film de nitrates sur la surface de NaCl. Les spectres expérimentaux révèlent des intensités faibles de nitrates à l'état liquide.

❖ De *HR* 30 % à *HR* 80 % (Figure 4.22_c, Figure 4.22_d et Figure 4.22_e) :

A partir de 30 % d'humidité relative, les nitrates se rassemblent sur des zones de la surface de NaCl pour former les cristallites.

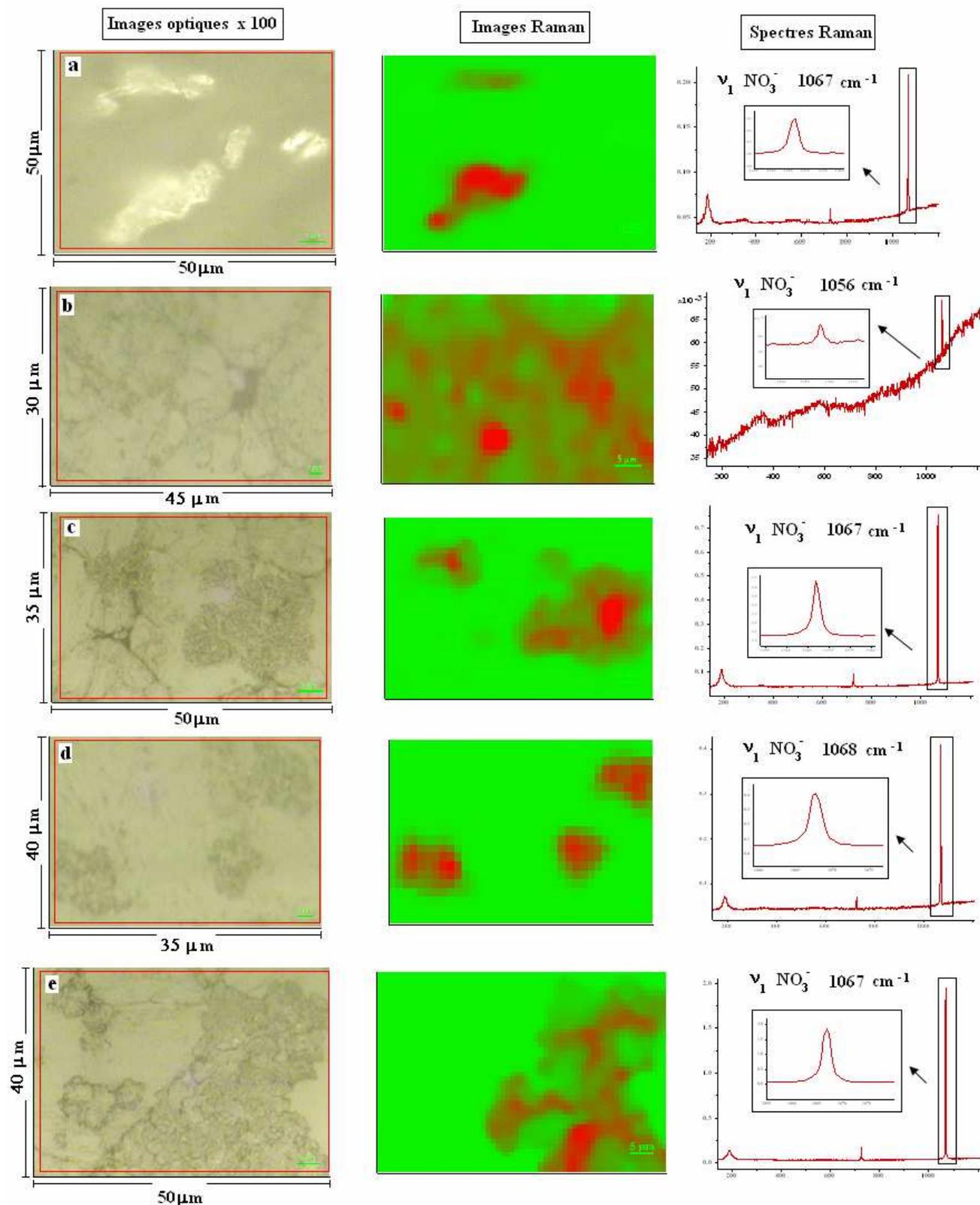


Figure 4.22 : Images Raman des nitrates (couleur rouge) formés lors des études cinétiques d'incorporation de NO_2 par des surfaces de NaCl (couleur verte) à différentes valeurs de HR
 a : $HR = 0\%$; b : $HR = 15\%$; c : $HR = 30\%$; d : $HR = 60\%$; e : $HR = 80\%$
 $P = (780 \pm 20)$ Torr, $T = (295 \pm 2)$ K et $[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16}$ molécules. cm^{-3} .

Zangmeister et Pemberton (2001) ont réalisé leur étude avec un système similaire, HNO_3/NaCl , ou des ions nitrates sont formés sur une surface de NaCl . La réorganisation et la recristallisation de NaNO_3 en présence de vapeur d'eau ont été également mises en évidence.

V.2.2. Incorporation de NO_2 par des surfaces de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

V.2.2.1. Spectre d'absorption infrarouge de la phase gazeuse

Les spectres d'absorption montrent la diminution de la concentration de NO_2 de la phase gazeuse en fonction du temps de contact gaz/solide. Aucun nouveau produit n'a été détecté dans la phase gazeuse suite à cette réactivité, à l'exception de HONO dans les conditions humides ($HR > 15\%$).

Deux bandes sont identifiées :

- la bande observée vers 1615 cm^{-1} correspond au mode ν_3 de NO_2 ,
- la bande observée vers 2906 cm^{-1} correspond au mode $\nu_1 + \nu_3$ de NO_2 .

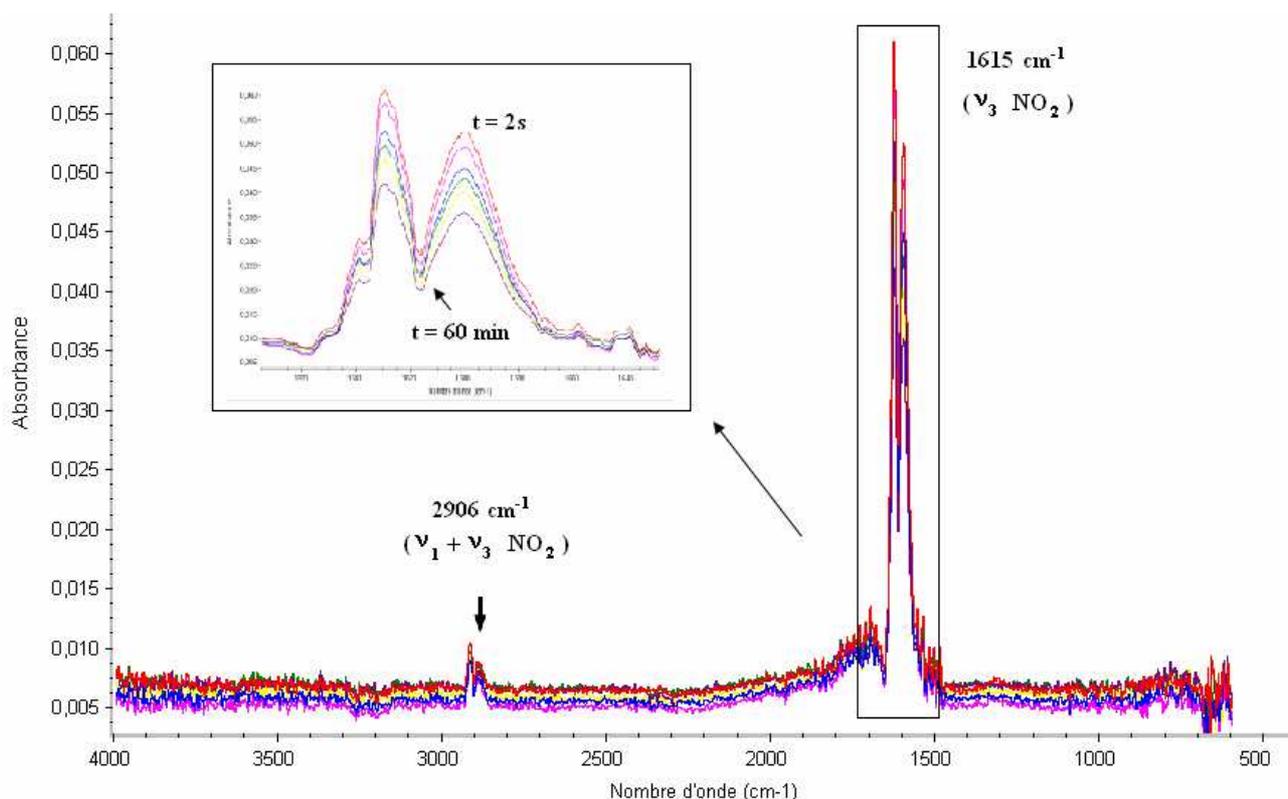


Figure 4.23 : Spectres d'absorption en infrarouge obtenus en fonction du temps d'exposition lors d'une expérience cinétique ($\text{NO}_2/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) menée à $P = 765\text{ Torr}$, $T = 295\text{ K}$, $HR = 0\%$ et $[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16}\text{ molécules.cm}^{-3}$.

V.2.2.2. Variation du coefficient de capture avec l'humidité relative

Comme dans le cas de NaCl, la variation du coefficient de capture en fonction de l'humidité relative a été mesurée. Pour chaque valeur de HR , trois expériences ont été effectuées. Les valeurs moyennes sont calculées avec un intervalle de confiance de 95% (Tableau 4.6).

Tableau 4.6 : Variation du coefficient de capture en fonction de l'humidité relative dans le cas des études d'incorporation de NO_2 par des surfaces de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
 $[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16}$ molécules. cm^{-3} , $P = (780 \pm 20)$ Torr, $T = (295 \pm 2)$ K.

HR (%)	k_p (s^{-1})	Coefficient de capture γ
0	$(2,5 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	$(2,1 \pm 0,5) \times 10^{-7}$
15	$(4,8 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(4,1 \pm 0,3) \times 10^{-7}$
30	$(5,5 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(4,7 \pm 0,2) \times 10^{-7}$
60	$(1,5 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,4) \times 10^{-6}$
80	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-6}$

La même tendance se présente que dans le cas des études de capture de NO_2 par des surfaces de NaCl, γ augmente avec l'humidité relative (Figure 4.24).

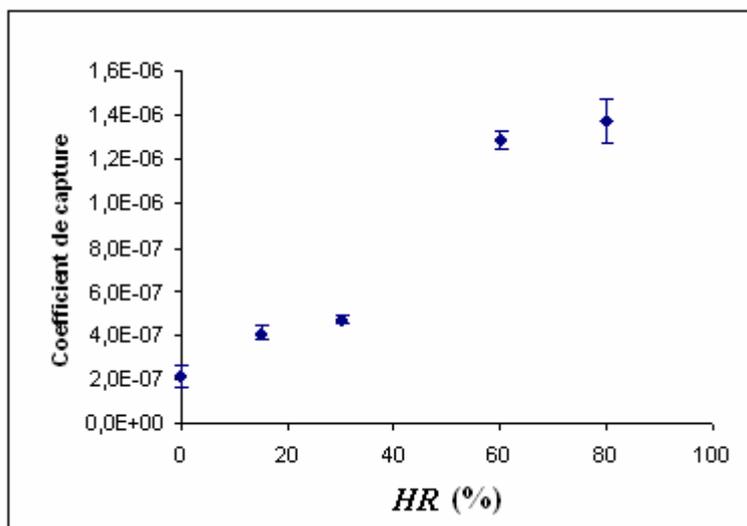


Figure 4.24 : Variation du coefficient de capture en fonction de l'humidité relative (HR) lors de l'incorporation de NO_2 par des surfaces de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
 $[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16}$ molécules. cm^{-3} , $P = (780 \pm 20)$ Torr, $T = (295 \pm 2)$ K.

L'hydrolyse de NO_2 , déjà discutée au paragraphe précédent, peut aboutir également dans ce cas à la formation de l'acide nitrique adsorbé. Cet acide pourrait réagir avec la phase condensée.

Afin de vérifier la formation des nitrates sur la surface et le rôle de la vapeur d'eau sur leur réorganisation et leur recristallisation, des cartographies Raman ont été réalisées pour chaque valeur de HR .

V.2.2.3. Détection de nouveaux produits sur la phase solide

Les premières mesures effectuées en microspectrométrie de diffusion Raman ont montré la présence de nitrates d'ammonium sur la surface de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ après exposition à NO_2 . Cette observation nous a mené à mesurer les spectres de référence des composés purs $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et NH_4NO_3 ainsi que d'un mélange contenant les deux.

a. Spectres de référence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

SO_4^{2-} libre est de symétrie T_d possède 9 modes de vibrations internes libres, tous actifs en Raman dont la représentation est $T_d = A_1 + E + 2F_2$ (Dong *et al.*, 2007). Dans la gamme spectrale de travail, nous observons pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solide 4 bandes correspondants aux modes suivants :

- le mode totalement symétrique A_1 (ν_1) est situé à 975 cm^{-1} ,
- le mode E (ν_2) situé à 451 cm^{-1} ,
- le mode F_2 (ν_3) situé à 1066 cm^{-1} (section efficace de diffusion très faible),
- le mode F_2 (ν_4) situé à 612 cm^{-1} .

Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature (Dong *et al.*, 2007). La bande à 626 cm^{-1} a été également observée par Batonneau *et al.* (2003).

Pour des différentes valeurs de HR , ces bandes présentent des déplacements de :

- 975 à 980 cm^{-1} pour le mode A_1 (ν_1),
- 451 à 452 cm^{-1} pour le mode E (ν_2),
- 1066 à 1104 cm^{-1} pour le mode F_2 (ν_3),
- 612 à 615 cm^{-1} pour le mode F_2 (ν_4).

Sur nos spectres, le déplacement de la bande ν_1 est le plus caractéristique. En effet, le spectre Raman d'une solution saturée de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ présente une fréquence de la bande ν_1 de SO_4^{2-} égale à 980 cm^{-1} . Lorsque le cristal est efflorescent, il apparaît un épaulement à 980 cm^{-1} (Figure 4.25).

Des travaux antérieurs montrent que la fréquence de la bande ν_1 de SO_4^{2-} peut varier en fonction du type de cation présent dans le sel, la concentration et la température (Dong *et al.*, 2007). (Lee *et al.*, 2008) ont également observé un déplacement Raman de 981 cm^{-1} dans le cas d'une solution liquide de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

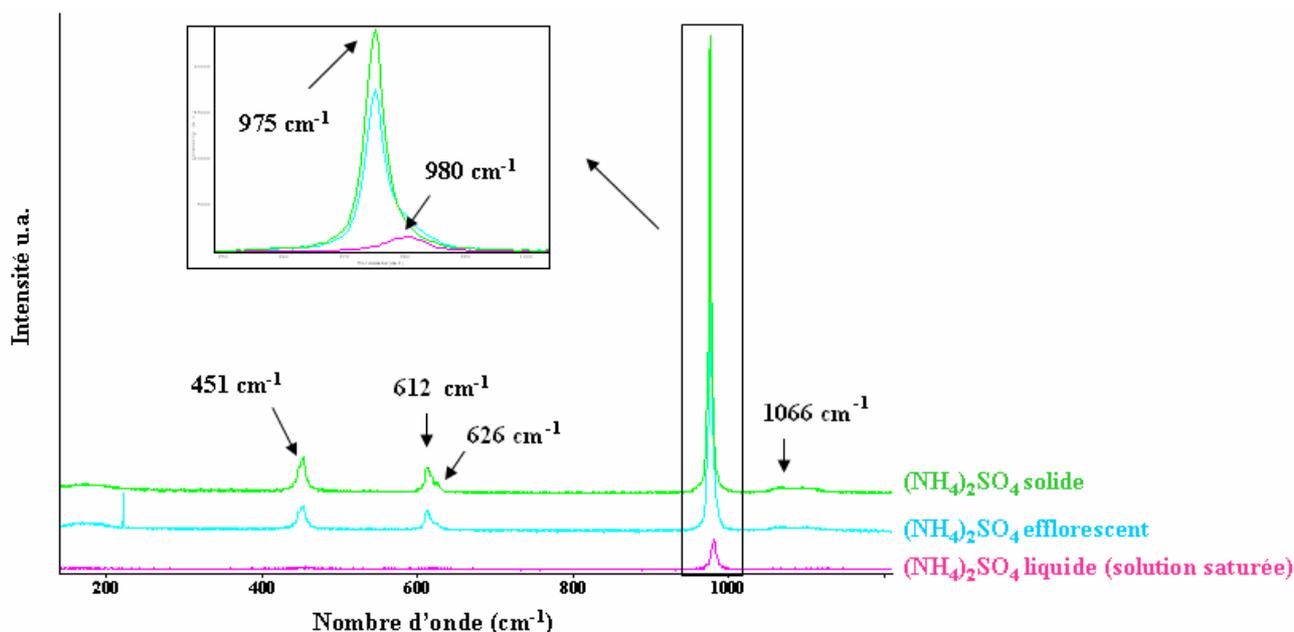


Figure 4.25 : Spectres Raman de référence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à l'état solide, liquide et efflorescent.

b. Spectres de référence de NH_4NO_3

Le spectre de référence du nitrate d'ammonium obtenu est représenté sur la Figure 4.26. Avec la gamme spectrale choisie, trois modes de fréquence ont pu être identifiés dans le cas de NH_4NO_3 solide :

- le mode ν_1 (A_g) situé à 1043 cm^{-1} ,
- le mode ν_4 (A_g) situé à 713 cm^{-1} ,
- le mode de réseau situé à 171 cm^{-1} .

NH_4NO_3 liquide présente un déplacement de la fréquence du mode ν_1 de 1043 à 1047 cm^{-1} . Tandis qu'une bande large regroupant deux fréquences à 1043 et à 1047 cm^{-1} est caractéristique du cristal efflorescent (Figure 4.26).

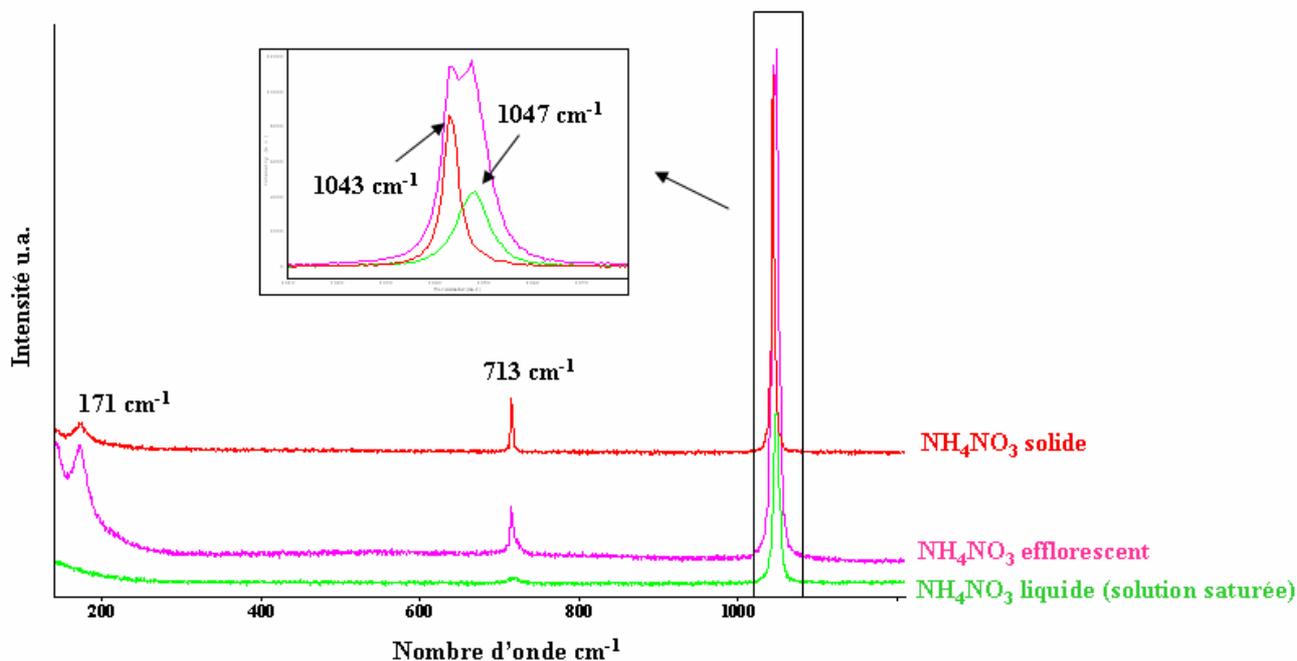


Figure 4.26 : Spectres Raman de référence de NH_4NO_3 à l'état solide, liquide et efflorescent.

c. Spectres de référence d'un mélange $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$

Lors de nos expériences, un mélange nitrates/sulfates s'opère, d'où l'intérêt de réaliser le spectre Raman d'un mélange contenant les deux composés purs. Des solutions saturées ont été utilisées pour la préparation du mélange. Deux gouttes, une de chaque solution, sont déposées sur une lame en verre. Le mélange est analysé sans aucune autre préparation. Des spectres à l'état liquide et à l'état efflorescent ont pu être enregistrés (Figure 4.27).

Ce mélange peut aboutir à la formation de sels doubles d'après l'étude réalisée par (Ling et Chan, 2007). Un sel double est composé d'un mélange de NH_4NO_3 et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans les proportions (1:1), (2:1) ou (3:1) et est nommé respectivement AN.AS, 2AN.AS ou 3AN.AS. Leurs principaux résultats montrent que :

- la fréquence à 975 cm^{-1} correspond au $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pur,
- la fréquence à 980 cm^{-1} correspond au $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ présent dans un sel double de NH_4NO_3 et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
- la fréquence à 1053 cm^{-1} correspond au sel double 3AN.AS,
- la fréquence à 1050 cm^{-1} correspond au sel double 2AN.AS,
- la fréquence à 1046 cm^{-1} correspond au NH_4NO_3 pur ou au sel double 2AN.AS.

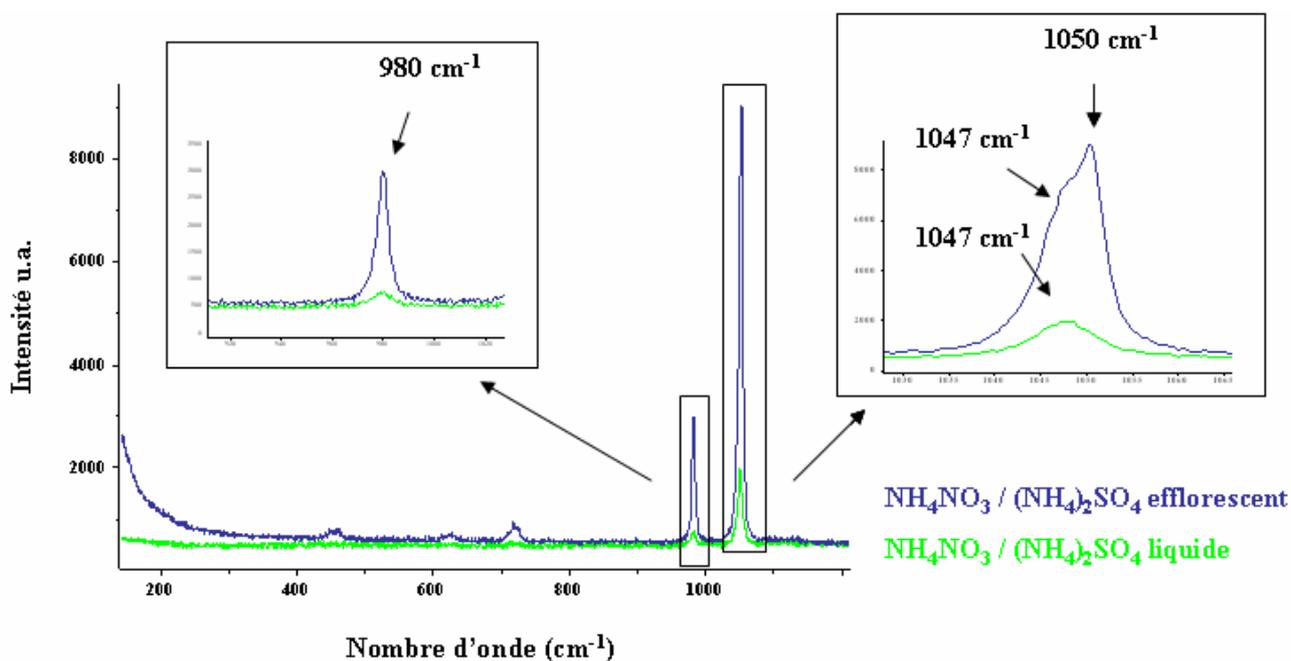


Figure 4.27 : Spectres Raman d'un mélange des deux composés $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et de NH_4NO_3 .

Nos spectres présentent 3 bandes intenses identifiées :

- 980 cm^{-1} : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pur,
- 1050 cm^{-1} : sel double 2AN.AS,
- 1047 cm^{-1} : sel double 2AN.AS ou NH_4NO_3 pur.

d. Cartographies obtenues avec la variation de la valeur de HR

Afin d'identifier les bandes de sulfates et nitrates sur la surface de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ après exposition à NO_2 , des cartographies Raman sont réalisées également pour chaque valeur de HR .

Après les résultats obtenus avec NaCl , nous nous attendions à la formation des nitrates sur la surface de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et notamment en présence de la vapeur d'eau. Les cartographies obtenues montrent que les nitrates ne sont détectés que dans le cas où $HR = 15\%$. La Figure 4.28 représente les spectres expérimentaux obtenus lors de l'enregistrement de la cartographie, alors que la Figure 4.29 représente l'image optique ainsi que l'image Raman ν_1 de NO_3^- de la zone analysée.

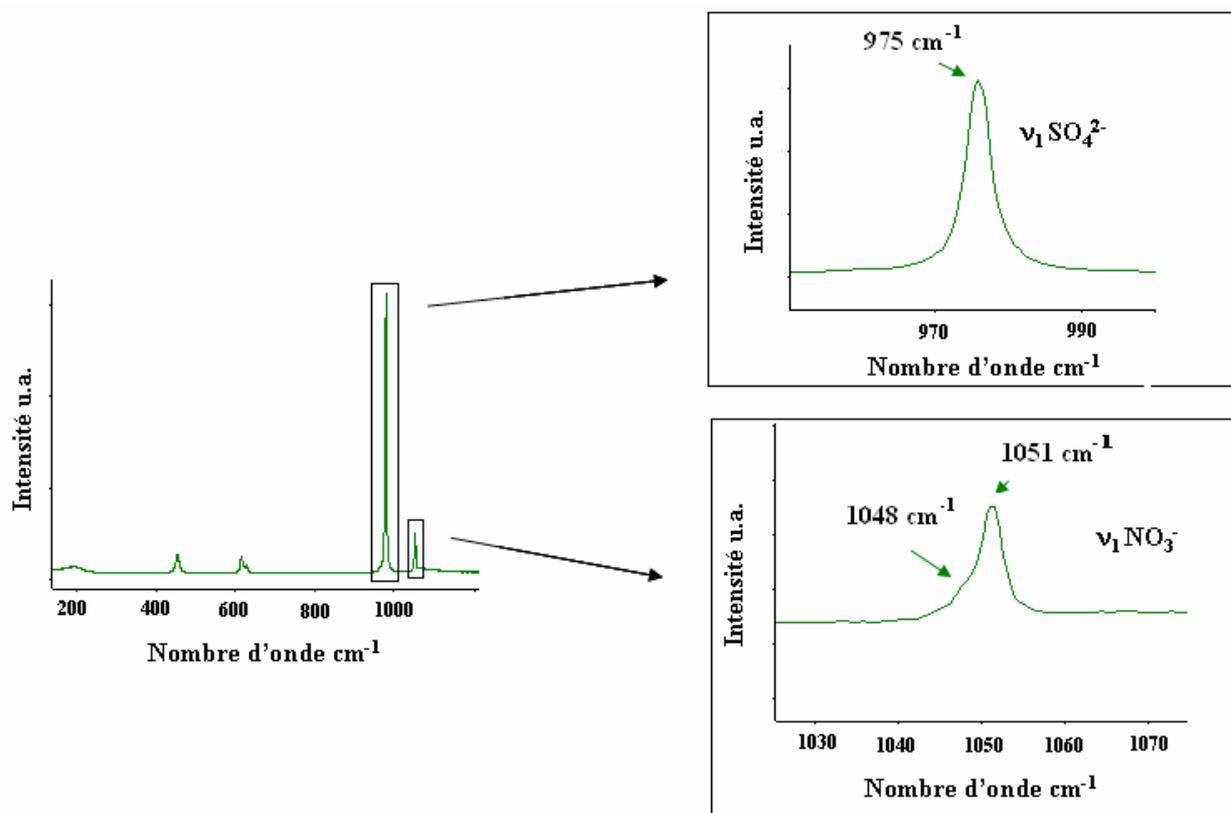


Figure 4.28 : Spectres Raman obtenus avec une surface de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ exposée à NO_2 .
 $[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16} \text{ molécules.cm}^{-3}$; $HR = 15\%$; $t = 15\text{h}$.

La fréquence de la bande ν_1 de SO_4^{2-} à 975 cm^{-1} met en évidence la présence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pure. Alors que la bande ν_1 des nitrates se présente sous la forme de deux raies aux fréquences :

- 1048 cm^{-1} correspondant au sel double 2AN.AS ou à NH_4NO_3 pur,
- 1051 cm^{-1} correspondant au sel double 2AN.AS.

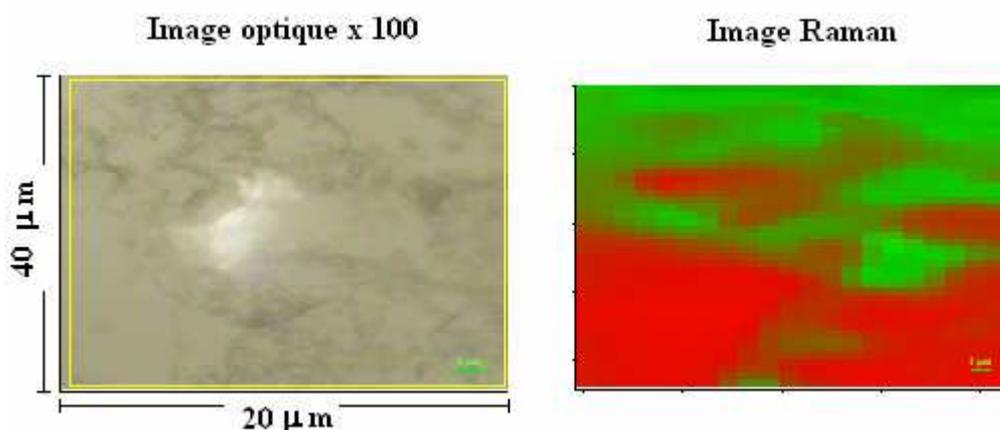


Figure 4.29 : Image Raman des nitrates (couleur verte) formés lors de l'étude cinétique d'incorporation de NO_2 par des surfaces de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (couleur rouge).
 $[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16} \text{ molécules.cm}^{-3}$; $HR = 15\%$; $t = 15\text{h}$.

Sur l'image Raman présentée à gauche de la Figure 4.29, les sulfates d'ammonium sont présentés en couleur rouge alors que la couleur verte indique la présence de nitrate.

Pour les autres expériences réalisées à 0, 30, 60 et 80 % d'humidité relative, les cartographies ne montrent que la présence des sulfates (représentés en rouge sur les images Raman). La Figure 4.30 montre trois cartographies réalisées à une valeur de HR de 0 %, une valeur de HR de 80 % et une valeur de HR intermédiaire de 30 %.

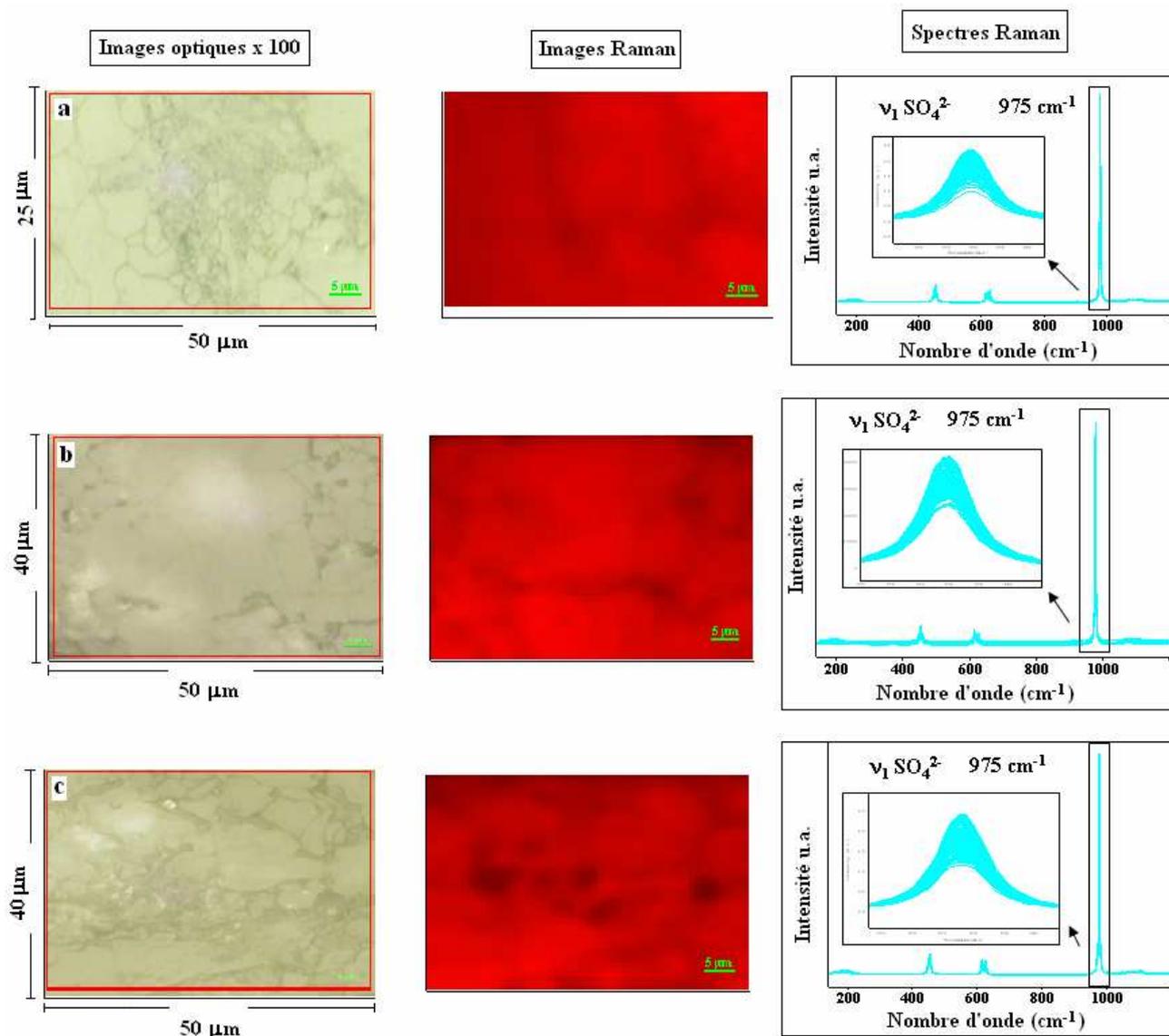


Figure 4.30 : Images optiques et Raman des ions sulfates lors des études cinétiques d'incorporation de NO_2 par des surfaces de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (couleur rouge) à des différentes valeurs de HR .

a : $HR = 0 \%$; b : $HR = 30 \%$; c : $HR = 80 \%$.

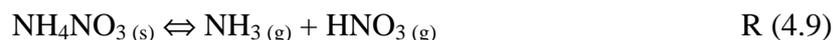
$P = (780 \pm 20)$ Torr, $T = (295 \pm 2)$ K, $[\text{NO}_2]_0 = 1,0 \times 10^{16}$ molécules. cm^{-3} et $t = 15$ h.

Comme la bande $\nu_1 \text{SO}_4^{2-}$ se situe à 975 cm^{-1} , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ est pur et à l'état solide.

La formation des ions nitrates n'a pas été observée que pour $HR = 15 \%$.

Afin de ne pas lier cette observation au hasard, cette série d'expériences a été réalisée deux fois pour toutes les valeurs de HR , le même résultat est obtenu. (Une série présente deux cartographies Raman réalisées pour chaque valeur de HR).

Cette absence de nitrate d'ammonium peut être expliquée par son évaporation. En effet, des études portant sur la stabilité de ce composé dans l'atmosphère montre qu'il peut s'évaporer pour libérer NH_3 et HNO_3 dans la phase gazeuse selon les réactions suivantes (Dassios et Pandis, 1999):



Ces équilibres dépendent de la température et de l'humidité relative. Dans nos conditions opératoires où les valeurs de HR sont supérieures ou égales à 30 %, et sous le faisceau laser du spectromètre de diffusion Raman les nitrates d'ammonium passent probablement en phase gazeuse sous forme de NH_3 et HNO_3 .

VI. Récapitulatif

- L'incorporation de NO_2 par les surfaces minérales utilisées dans cette étude ($NaCl$ et $(NH_4)_2SO_4$) présente des coefficients de capture relativement faible de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-6} ,
- le coefficient de capture augmente avec l'humidité relative,
- des microcristaux de $NaNO_3$ sont détectés sur la surface de $NaCl$ après exposition à NO_2 pour des valeurs de HR égales à 0, 30, 60 et 80 %,
- des particules de $NaNO_3$ à l'état liquide ont été formées sur la surface de $NaCl$ là où la valeur de HR est égale à 15 %,
- la détection de NH_4NO_3 sur la surface de $(NH_4)_2SO_4$ n'a eu lieu que dans le cas où la valeur de HR est égale à 15 %. Au delà de cette valeur, on soupçonne une évaporation de ce composé.

La variation du coefficient de capture en fonction du HR est représentée sur la Figure 4.31 pour les deux composés $NaCl$ et $(NH_4)_2SO_4$. Le graphe montre que pour des valeurs de HR inférieures à 30 %, γ ne varie pas avec la nature de la phase condensée. Alors que pour des valeurs de HR égales à 60 et 80 %, la capture de NO_2 est plus importante par une surface de $(NH_4)_2SO_4$.

L'adsorption de la vapeur d'eau sur la surface de $(NH_4)_2SO_4$ pourrait aboutir à la formation de l'acide sulfurique. En présence d'acide sulfurique, la capture de NO_2 est favorisée.

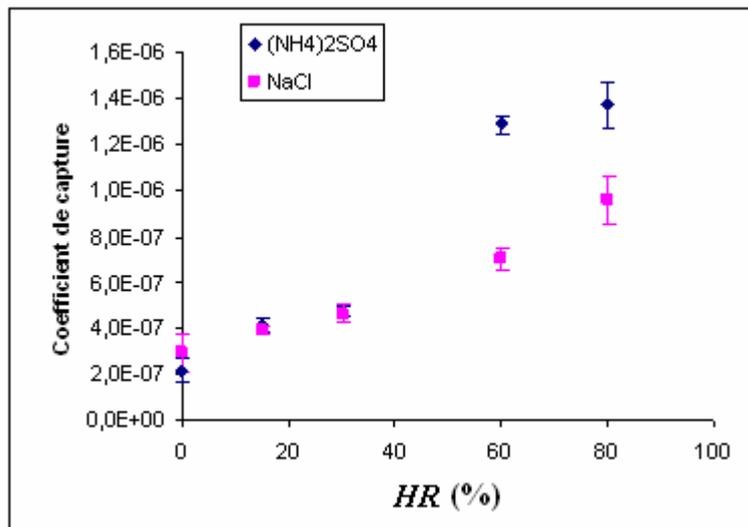


Figure 4.31 : Variation du coefficient de capture en fonction du *HR* pour les deux composés NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Chapitre V

IMPLICATIONS ATMOSPHÉRIQUES

Les implications atmosphériques sont discutées dans ce chapitre en termes de durée de vie et d'impact environnemental.

I. Durée de vie de NO₂ dans la troposphère

La durée de vie d'une espèce A impliquée dans une réaction de dégradation donnée est généralement définie comme étant le temps nécessaire pour que sa concentration diminue d'un facteur $1/e$, ce qui correspond à 37 % de sa valeur initiale. La durée de vie d'une espèce réactive A est définie par le rapport de sa concentration [A] à un instant donné et la somme des vitesses des processus physiques et des processus chimiques responsables de sa disparition. Ces processus de disparition peuvent être de nature physique (transport dû à la diffusion, précipitation ou incorporation dans les particules liquides d'aérosols, etc...) ou de nature chimique (réaction d'ordre 1 ou d'ordre 2 selon la réactivité mise en œuvre). On peut donc considérer que la durée de vie d'une espèce chimique quelconque A dans l'atmosphère résulte de plusieurs contributions. Pour l'ensemble des processus caractérisés par des durées de vie τ_i , on peut définir un temps global τ_A tel que :

$$\frac{1}{\tau_A} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_g} + \frac{1}{\tau_{diff}} + \frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{\tau_p} \quad \text{Eq (5.1)}$$

Avec:

- τ_g : durée de vie due aux réactions en phase gazeuse,
- τ_{diff} : durée de vie due à la diffusion,
- τ_c : durée de vie due au transfert de masse de la phase gazeuse vers la phase condensée,
- τ_p : durée de vie due à l'évacuation par précipitation.

Dans ce qui va suivre, on va déterminer les durées de vie τ_g et τ_c correspondants respectivement aux voies de dégradation de NO₂ dans la phase gazeuse et au transfert de masse de NO₂ d'une phase gazeuse vers une phase condensée, afin de les comparer entre elles. Les calculs seront effectués en considérant une troposphère marine polluée où les concentrations de NO₂, des sels marins et des sulfates sont importantes. Lorsque c'est possible, nous prendrons des concentrations mesurées dans l'agglomération de Dunkerque, située dans le nord de la France. C'est une zone urbanisée, industrielle et donnant sur la mer du Nord.

I.1. Principaux puits de NO₂ dans la troposphère

Une fois émis dans l'atmosphère, NO₂ peut être dégradé par des réactions chimiques homogènes et/ou hétérogènes ainsi que par photolyse. Nous cherchons à évaluer l'impact de la chimie hétérogène sur le temps de séjour de NO₂ dans la troposphère. Les principaux puits de NO₂ dans la troposphère sont :

- la photolyse,
- l'oxydation par les radicaux OH,
- l'oxydation par l'ozone troposphérique.

Suite à notre travail expérimental, un puits supplémentaire va s'ajouter à ces derniers :

- les processus multiphasiques.

I.2. Calcul des durées de vie

Pour chaque voie de dégradation, une durée de vie de NO₂ est calculée :

I.2.1. Photolyse

Le dioxyde d'azote absorbe dans l'ultraviolet et le visible et présente un maximum d'absorption vers 400 nm. La fragmentation de NO₂ en NO et O a lieu pour des longueurs d'onde inférieures à 398 nm. Cette photolyse joue un rôle important dans la chimie troposphérique. Elle se produit selon la réaction suivante :



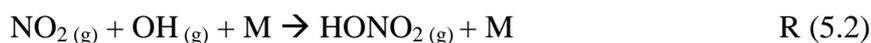
La durée de vie de NO₂ suite à la photolyse est donnée par :

$$\tau^{\text{NO}_2}_{\text{photolyse}} = \frac{1}{J_{\text{NO}_2}} \quad \text{Eq (5.2)}$$

La constante de photolyse J_{NO_2} dans la basse troposphère étant estimée à $6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Delmas *et al.*, 2005), $\tau^{\text{NO}_2}_{\text{photolyse}}$ est égale à 2,7 minutes.

I.2.2. Oxydation par les radicaux OH

La concentration des radicaux OH dans la basse troposphère est de l'ordre de $10^7 \text{ molécules.cm}^{-3}$ (Delmas *et al.*, 2005). Ils présentent une réactivité importante vis-à-vis de nombreux composés atmosphériques, notamment le dioxyde d'azote. Ils sont capables d'oxyder NO₂ pour former l'acide nitrique selon la réaction suivante :



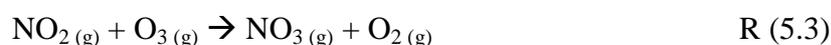
La durée de vie de NO_2 suite à cette réactivité est donnée par :

$$\tau^{\text{NO}_2}_{\text{OH}} = \frac{1}{k_{\text{OH}} [\text{OH}][\text{M}]} \quad \text{Eq (5.3)}$$

$k_{\text{OH}} [\text{M}] = 1,16 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans la basse troposphère (Delmas *et al.*, 2005), ceci correspond à $\tau^{\text{NO}_2}_{\text{OH}} = 2,4 \text{ h}$.

1.2.3. Oxydation par l'ozone troposphérique

L'oxydation de NO_2 par l'ozone troposphérique conduit à la formation des nitrates selon la réaction suivante :



La durée de vie de NO_2 suite à l'oxydation par O_3 est :

$$\tau^{\text{NO}_2}_{\text{O}_3} = \frac{1}{k_{\text{O}_3} [\text{O}_3]} \quad \text{Eq (5.4)}$$

La constante de vitesse k_{O_3} est égale à $3,2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (DeMore *et al.*, 1997). Pour des concentrations d'ozone de l'ordre de $1,2 \times 10^{12} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ (atmonet, 2007) correspondant à des moyennes journalières maximales mesurées dans la région Nord – Pas de Calais, la durée de vie de NO_2 est égale à 7 h.

1.2.4. Processus multiphasiques

Par addition à ces voies de dégradation de NO_2 se déroulant en phase gazeuse, des interactions avec des particules liquides et/ou solides peuvent avoir lieu dans la troposphère. Dans ce qui va suivre, nous allons estimer les durées de vie de NO_2 à partir des coefficients de capture déterminés lors de ce travail. Nous rappelons que ce calcul sera mené dans le cas d'une atmosphère marine polluée, où les concentrations de NO_2 , des sels marins et des sulfates sont significatives.

Deux cas sont à considérer :

- NO_2 est en contact avec des gouttelettes d'eau,
- NO_2 est en contact avec des particules solides (NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans notre cas).

1.2.4.1. Interaction NO₂ / particules liquides

Nous avons étudié la réactivité hétérogène entre NO₂ et des surfaces de solutions d'eau pure, d'eau acidifiée et de solutions salines.

Nous avons déterminé des valeurs de coefficient de capture comprises entre $3,5 \times 10^{-7}$ et $2,8 \times 10^{-6}$. Ces deux valeurs seront prises en compte pour estimer les durées de vie maximale et minimale de NO₂ en contact avec ces surfaces aqueuses.

Nous avons estimé la durée de vie de NO₂ en contact avec des particules liquides dans l'atmosphère par la relation suivante (Scheer *et al.*, 1997) :

$$\tau^{\text{NO}_2}_{\text{liquide}} = \frac{1}{(1/4) c A_c \gamma} \quad \text{Eq (5.5)}$$

Où :

- A_c : quotient de la surface de contact de la phase particulaire sur le volume de gaz en $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$.

Dans la couche limite marine, ce quotient A_c est estimé à $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ (Scheer *et al.*, 1997).

Avec les deux valeurs limites de γ citées ci-dessus, nous obtenons une durée de vie comprise entre 2,4 années et 19 années. Nous tenons à préciser que ces valeurs sont estimées avec des hypothèses simplificatrices, elles ne sont données qu'à titre indicatif.

1.2.4.2. Interaction NO₂ / particules solides

La deuxième partie de notre travail expérimental fut l'étude de réactivité hétérogène entre NO₂ et des surfaces solides de NaCl et de (NH₄)₂SO₄. Nous cherchons, suite à nos mesures de γ , à déterminer la durée de vie de NO₂ impliqué dans une réaction hétérogène NO₂ / particules solides inorganiques. Elle peut être également estimée par l'équation (5.5).

Dans la plupart des cas, les concentrations des espèces et notamment des particules dans l'atmosphère sont données en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Afin de simplifier l'équation (5.5) et de pouvoir y introduire directement des données disponibles dans la littérature, nous introduisons le terme D_s . C'est la densité surfacique pour une concentration massique d'aérosols égale à $1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Connaissant la concentration L des particules en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, nous obtenons la relation suivante :

$$A = D_s \times L \quad \text{Eq (5.6)}$$

Ainsi, l'équation (5.5) devient alors :

$$\tau^{\text{NO}_2}_{\text{solide}} = \frac{1}{(1/4) \gamma c D_s L} \quad \text{Eq (5.7)}$$

Nous rappelons que :

- γ : coefficient de capture déterminé expérimentalement lors de ce travail,
- c : vitesse d'agitation thermique de NO_2 en cm.s^{-1} ,
- D_s : densité surfacique en $\text{cm}^2.\text{cm}^{-3}$ pour $1 \mu\text{g.m}^{-3}$,
- L : concentration des particules en $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Les particules solides qui ont servies à ce travail sont des particules de NaCl et des particules de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Les durées de vie de NO_2 seront traitées séparément selon que la phase particulaire soit constituée de particules de NaCl ou de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Dans chaque cas :

- la densité surfacique est calculée à partir de la densité des particules et en considérant que ces dernières ont un diamètre de $10 \mu\text{m}$,
- la concentration L est estimée à partir de la valeur moyenne journalière maximale de PM_{10} mesurée à Dunkerque en 2007. Elle est égale à $155 \mu\text{g.m}^{-3}$ (atmonet, 2007),
- deux valeurs de coefficient de capture sont prises en compte, la valeur maximale et la valeur minimale obtenues lors des mesures expérimentales. Ceci nous a permis d'estimer la borne maximale et la borne minimale de la durée de vie de NO_2 en contact avec des particules de NaCl et avec des particules de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Les calculs sont donc effectués en considérant des particules de diamètre moyen égal à $10 \mu\text{m}$ et composées majoritairement de NaCl dans un premier cas et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans le deuxième. Nous réalisons que ces hypothèses ne sont pas tout à fait représentatives des conditions atmosphériques, mais elles nous permettent de fournir des premières estimations, bien qu'elles soient majorées, des durées de vie de NO_2 en contact avec des particules inorganiques. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Durées de vie de NO_2 en contact avec des particules solides inorganiques (NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

Composé	Densité g.cm^{-3}	Concentration $\mu\text{g.m}^{-3}$	γ_{\min}	γ_{\max}	D_s $\text{cm}^2.\text{cm}^{-3}$	$\tau^{\text{NO}_2}_{\max}$ an	$\tau^{\text{NO}_2}_{\min}$ an
NaCl	2,17	155	$2,1 \times 10^{-7}$	$9,7 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-9}$	37	8
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,77	155	$1,6 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$3,4 \times 10^{-9}$	40	4

1.2.4.3. Comparaison entre les durées de vie de NO_2 estimés à partir de sa dégradation par voie homogène et de sa dégradation par voie hétérogène

Le but des différents calculs effectués est de pouvoir évaluer l'impact de la chimie hétérogène sur la durée de vie de NO_2 dans la troposphère.

En comparant les différentes valeurs obtenues entre elles (Figure 5.1), nous constatons que les processus multiphasiques sont relativement lents par rapport aux processus se déroulant en phase gazeuse. Néanmoins, des faibles variations sur les données d'entrée des modèles de prévision de chimie atmosphériques sont capables d'engendrer des incertitudes significatives sur les résultats. Par conséquent, pour des prévisions de plus en plus fiables, la prise en compte de ces processus multiphasique est indispensable.

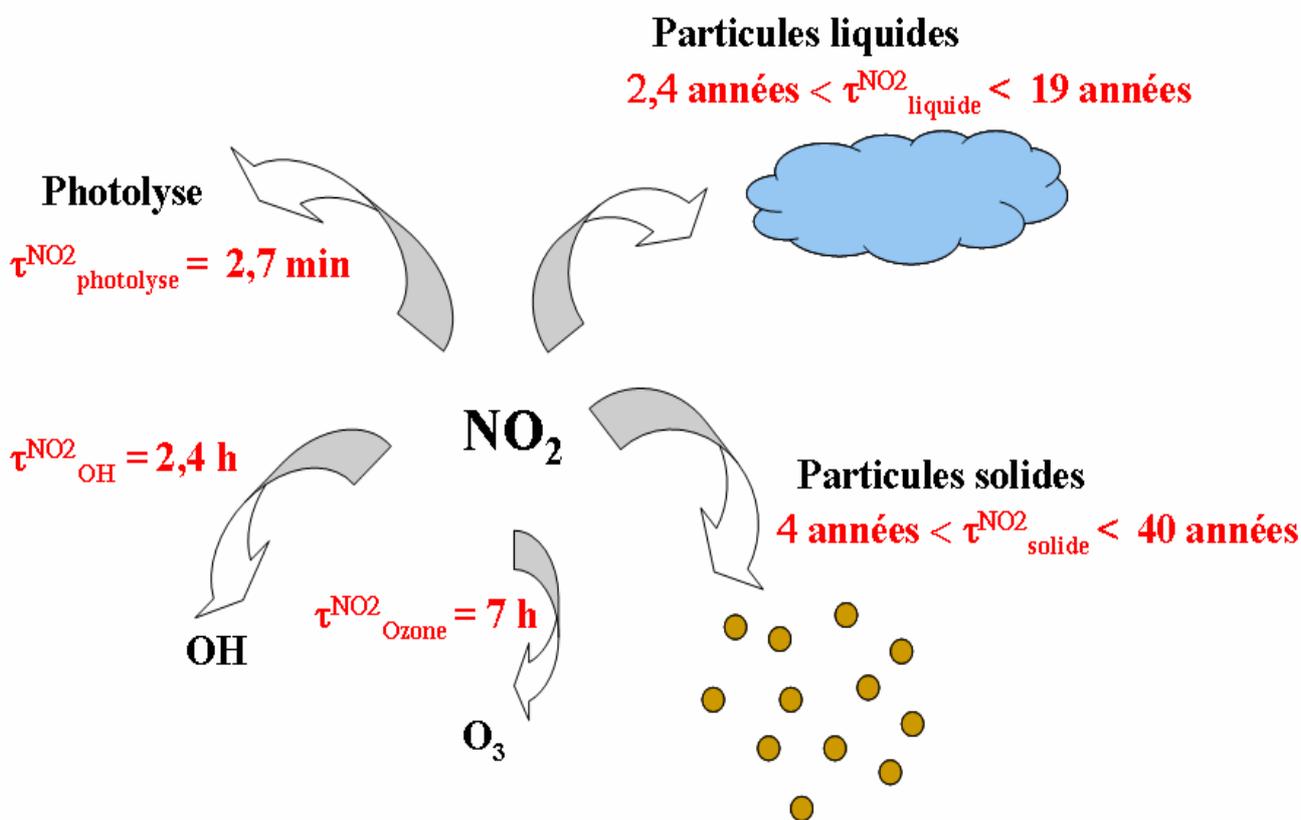


Figure 5.1 : Principales voies de dégradation de NO_2 dans la troposphère et les durées de vie correspondantes.

II. Impact Environnemental

L'importance des réactions hétérogènes mettant en jeu les oxydes d'azote dans l'atmosphère réside dans la formation de produits en phase gazeuse tel que HONO et NOCl. Ces espèces sont susceptibles de libérer des radicaux dans la troposphère et tiennent de ce fait une place importante dans la chimie atmosphérique.

A titre d'exemple, HONO possède la particularité d'interagir avec la lumière et de libérer des radicaux libres (OH) connus comme étant les 'détergents de la troposphère'. Associés aux composés organiques volatiles ces radicaux participent à la production de l'ozone troposphérique. Les réactions de surface peuvent être responsables de plus de 95 % de la quantité de HONO dans la troposphère (les surfaces humides dans les zones urbaines).

Par ailleurs, ces processus multiphasiques aboutissent à la formation et/ou à la condensation de l'acide nitrique sur les particules solides dans l'atmosphère. Cet acide pourra augmenter la solubilité de ces particules, modifier leurs propriétés physicochimiques et par conséquent leur forçage radiatif.

CONCLUSION

L'objectif de cette thèse fut l'étude expérimentale des processus hétérogènes mettant en jeu le dioxyde d'azote et des particules minérales présentes en abondance dans la troposphère.

Dans le premier chapitre, nous avons exposé la problématique qui a motivé ce travail : la pollution atmosphérique et son impact sur notre environnement. L'atmosphère étant de par sa nature un milieu multiphasique, les compositions chimiques de ses deux phases, gazeuse et condensée, ont été abordées. L'importance de l'aérosol minéral a été tout particulièrement mise en évidence et notamment son interaction avec les oxydes d'azote. Ce chapitre a montré le rôle important des réactions hétérogènes dans l'atmosphère notamment sur le bilan radiatif et le changement climatique. Il expose la nécessité de développer des méthodes expérimentales afin d'identifier ces réactions et déterminer les paramètres thermocinétiques qui les régissent.

Le chapitre deux a été dédié aux méthodes expérimentales développées pour les études des processus hétérogènes à intérêt atmosphérique. Une partie théorique a été menée afin de mieux comprendre ces processus et pouvoir définir les paramètres cinétiques pertinents.

Le chapitre trois a été consacré aux études d'incorporation du dioxyde d'azote par des surfaces aqueuses. Après un aperçu bibliographique sur les travaux antérieurs, les principaux résultats ont été reportés. Le transfert des molécules gazeuses vers la phase condensée suit une loi cinétique de premier ordre par rapport à NO_2 , alors que la réactivité dans le milieu aqueux est de second ordre. Le mécanisme d'hydrolyse est lent, complexe et aboutit à la formation d'acides, nitreux et nitrique, dans le liquide et d'acide nitreux dans la phase gazeuse.

Notre étude a porté tout particulièrement sur l'incorporation de NO_2 par des surfaces d'eau pure, des surfaces acides de $\text{pH} = 3$, des surfaces acides de $\text{pH} = 1$ et des surfaces de NaCl . Son originalité est qu'elle est la première, à notre connaissance, réalisée sur l'incorporation du dioxyde d'azote par cette variété de surfaces aqueuses, avec un réacteur à écoulement gazeux à film liquide tombant.

Nous avons déterminé des coefficients de capture de l'ordre de $10^{-7}/10^{-6}$ à température ambiante pour des concentrations de NO_2 allant de 10^{14} à 10^{16} molécules. cm^{-3} . Nous avons montré que le coefficient de capture augmente avec la concentration initiale en NO_2 dans la phase gazeuse mais diminue avec la concentration initiale de NaCl dans le milieu aqueux. La formation de l'acide nitreux a été observée dans la phase gazeuse. Une étude préliminaire réalisée en chromatographie ionique a montré, d'une façon qualitative, la formation des anions nitrates et nitrites dans le milieu aqueux.

Comme nous étions limités dans le temps pour réaliser cette étude, certains buts n'ont pu être atteints notamment la détermination expérimentale du coefficient d'accommodation massique α (à cause des faibles valeurs du coefficient de capture γ). Pour aboutir à cet objectif il est nécessaire d'introduire dans la phase aqueuse une espèce dite 'piégeur' présentant une grande réactivité avec NO_2 et capable d'augmenter le coefficient de capture de 2 ou 3 ordres de grandeur. Ce point constituera une des perspectives de notre étude.

Le chapitre quatre a été axé sur la capture du dioxyde d'azote par des surfaces minérales solides. Un aperçu sur les travaux antérieurs a été également exposé, montrant les principaux résultats.

Nos études ont été réalisées dans une cellule fabriquée en téflon et placée au sein d'un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier. Les surfaces minérales sont des pastilles de NaCl et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Les coefficients de capture déterminés à pression atmosphérique et à température ambiante sont de l'ordre de $10^{-7}/10^{-6}$, pour une concentration de NO_2 égale à 10^{16} molécules. cm^{-3} . Leur augmentation avec l'humidité relative a été mise en évidence. Dans le cas où la phase condensée est le NaCl , NOCl a été observée en phase gazeuse ainsi que HONO en présence de vapeur d'eau. La formation de cristallites de NaNO_3 a été détectée par micro-spectrométrie et imagerie Raman pour des valeurs de HR supérieures ou égales à 15 %. En revanche, des cristallites de NH_4NO_3 n'ont pas été observées sur les pastilles de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ exposées à NO_2 que pour une seule valeur de HR égale à 15 %. Le seul produit détecté en phase gazeuse est le HONO en présence de la vapeur d'eau pour le système $\text{NO}_2/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Ce travail fut le premier au laboratoire visant à mieux caractériser la réactivité hétérogène du dioxyde d'azote avec des particules minérales. Ayant un caractère préliminaire plusieurs perspectives sont à envisager :

- ❖ l'étude de la variation du coefficient de capture avec la concentration initiale de NO₂, notamment pour des études d'incorporation par des surfaces solides afin de pouvoir déterminer l'ordre des réactions,
- ❖ la prise en compte de la photolyse et de la photochimie en irradiant le milieu réactionnel avec une lampe spectrale UV,
- ❖ la réalisation de ces mesures à l'échelle de la particule individuelle suite à l'acquisition récente au laboratoire d'un générateur d'aérosols mono-disperses et d'un compteur de particules.

BIBLIOGRAPHIE

- Abbatt, J.P.D., Waschewsky, G.C.G.,** Heterogeneous interactions of HOBr, HNO₃, O₃ and NO₂ with deliquescent NaCl aerosols at room temperature, *Journal of Physical chemistry A*, (102), 3719 – 3725, **1998**.
- Acid news**, a newsletter from the Swedish NGO secretariat on acid rain, (2), 17, **2005**.
- Akiyama, K., Morioka, Y., Nakagawa, I.,** Raman scattering and phase transitions of ammonium nitrates, *The Chemical Society of Japan*, (54), 1662 – 1666, **1981**.
- Allen, H.C., Laux, J.M., Vogt, R., Finlayson-Pitts, B.J., Hemminger, J.C.,** Water-induced reorganization of ultrathin nitrate films on NaCl: implications for the tropospheric chemistry of sea salt particles, *Journal of Physical Chemistry*, (100), 6371 – 6375, **1996**.
- Ammann, M., Rössler E., Strekoweski, R., George, C.,** Nitrogen dioxide multiphase chemistry: uptake kinetics on aqueous solutions containing phenolic compounds, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, (7), 2513 – 2518, **2005**.
- Andreae, M.O., Crutzen, P.J.,** Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role atmospheric chemistry, *Science*, (276), 1052 – 1058, **1997**.
- Atmonet**, www.atmonet.org, **2007**.
- Aubin, D.G., Abbatt, J.P.,** Interaction of NO₂ with Hydrocarbon soot: Focus on HONO yield, surface modification and mechanism, *Journal of Physical Chemistry*, (28), 6263 – 6273, **2007**.
- Barney, W.S., Finlayson-Pitts, B.J.,** Enhancement of N₂O₄ on porous glass at room temperature: A key intermediate in the heterogeneous hydrolysis of NO₂, *Journal of Physical Chemistry A*, (104), 171 – 175, **2000**.
- Bartels-Raush, T., Huthwelker, T., Gäggeler, H.W., Ammann, M.,** Atmospheric pressure coated wall flow tube study of acetone adsorption on ice, *Journal of Physical Chemistry A*, (109), 4531 – 4539, **2005**.
- Batonneau, Y., Brémard, C., Laureyns, J., Merlin, J.C., Windig, W.,** Polarization effects of confocal Raman microspectrometry of crystal powders using interactive self-modeling analysis, *Journal of Physical Chemistry B*, (107), 1502 – 1513, **2003**.
- Bauer, S.E., Balkanski, Y., Schulz, M., Hauglustine, D.A.,** Global modelling of heterogeneous chemistry on mineral aerosol surfaces : Influence on tropospheric ozone chemistry and comparison to observations, *Journal of Geophysical Research*, (109), doi:10.1029/2003JD003868, **2004**.
- Bliefert C., Perraud, R.,** Chimie de l'Environnement : Air, Eau, Sols, Déchets, De Boeck, **2001**.
- Borchi, F., Oikonomou, E., Marengo, A.,** Extratropical case of stratosphere-troposphere exchange using multivariate analyses from mosaic aircraft data, *Atmospheric Environment*, (39), 6537-6549, **2005**.
- Borensen, C., Kirchner, U., Scheer, V., Vogt, R., Zellner, R.,** Mechanism and kinetics of the reaction of NO₂ or HNO₃ with alumina as a mineral dust model compounds, *Journal of physical Chemistry A*, (104), 5036 – 5045, **2000**.
- Brémard, C., Dhameincourt, P., Laureyns, J., Turrell, G.,** The effect of high numerical-aperture objectives on polarization measurements in micro-Raman spectrometry, *Applied Spectroscopy*, (39), 1036 – 1039, **1985**.
- Brun, E.A., Martinot-Lagarde, A., Mathieu, J.,** Mécaniques des fluides, Tome 1, Fascicule 2 : Ecoulement à une dimension-conduites, Editeur Dunod, Paris, **1960**.

- 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 temperatures range 130 – 750 K: performances and limitations, *Review of Scientific Instruments*, (68), 3172 – 3179, **1997**.
- Charlson, R.J., Schwartz, S.E., Hales, J.M., Cess, R.D., Coakley, J.A., Hansen, J.E., Hofmann, D.J.**, Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, (255), 423 - 430, **1992**.
- Cheung, J.L., Li, Q.Y., Boniface, J., Shi, Q., Davidovits, P., Worsnop, D.R., Jayne, J.T., Kolb, C.E.**, Heterogeneous interactions of NO₂ with aqueous surfaces, *Journal of Physical Chemistry A*, (104), 2655 – 2662, **2000**.
- Cziczo, D.J., Abbatt, J.P.D.**, Infrared observations of the response of NaCl, MgCl₂, NH₄HSO₄ and NH₄NO₃ aerosols to changes in relative humidity from 298 to 238 K, *Journal of Physical Chemistry A*, (104), 2038 – 2047, **2000**.
- Dassios, K.G., Pandis, S.N.**, The mass accommodation coefficient of ammonium nitrate aerosol, *Atmospheric Environment*, (33), 2993 – 3003, **1999**.
- Davidovits, P.**, Mass accommodation and chemical reactions at gas-liquid interfaces, *Chemical Review*, (106), 1323 – 1354, **2006**.
- Decius, J.C., Hexted, R.M.**, Molecular vibrations in crystal, Mc Graw-Hill International Book Company: New York, **1977**.
- Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V.H.**, Physique et chimie de l'atmosphère, Collection Echelles, Editions Belin, **2005**.
- 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 modelling, Evaluation No.12, *JPL*, **1997**.
- Derwent, R.G., Stevenson, D.S., Collins, W.J., Johnson, C.E.**, Intercontinental transport and the origins of the ozone observed at surface site in Europe, *Atmospheric Environment*, (38), 1891 – 1901, **2004**.
- Dhamelincourt, P., Truchet, M.D.M., da Silva, E.**, Etude en microspectrométrie Raman de l'efficacité de détection en fonction de l'épaisseur des échantillons: détermination de la profondeur de champ et conséquence pour le couplage avec un microscope électronique en transmission, *Journal of Raman Spectroscopy*, (22), 61 – 64, **1991**.
- Dong, J.L., Li, X.H., Zhao, H.S., Xiao, H.S., Wang, F., Guo, X., Zhang, Y.H.**, Raman observations of the interactions between NH₄⁺, SO₄²⁻, and H₂O in supersaturated (NH₄)₂SO₄ droplets, *Journal of Physical Chemistry B*, (111), 12170 – 12176, **2007**.
- Ebert, M., Inerle-Hof, M., Weinbruch, S.**, Environmental scanning electron microscopy as a new technique to determine the hygroscopic behaviour of individual aerosol particles, *Atmospheric Environment*, (36), 5909 – 5916, **2002**.
- Elichegaray, C.**, Pollution atmosphériques : Introduction, *Techniques de l'ingénieur*, G1500, **2006**.
- Esteve, W., Nozière, B.**, Uptake and reaction kinetics of acetone, 2-butanone, 2,4-Pentanedione, and acetaldehyde in sulphuric acid solution, *Journal of Physical Chemistry A*, (109), 10920 – 10928, **2005**.
- Fenter, F.F., Caloz, F., Rossi, M.J.**, Experimental evidence for the efficient dry deposition of nitric acid on calcite, *Atmospheric Environment*, (29), 3365 – 3372, **1995**.

- Finlaysons-Pitts, B.J., Pitts, J.N.**, Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic press, San Diego, **2000**.
- Finlayson-Pitts, B.J., Wingen, L.M., Summer, A.L., Syomin, D., Ramazan, K.A.**, The heterogeneous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor and in indoor atmospheres: An integrated mechanism, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, (5), 223 – 242, **2003**.
- Frinak, E.K., Abbatt, J.P.D.**, Br₂ production from the heterogeneous reaction of gas phase OH with aqueous salt solutions: Impacts of acidity, halide concentration, and organic surfactants, *Journal of Physical Chemistry A*, (110), 10456 – 10464, **2006**.
- Frost, G.J., McKeen, S.A., Trainer, M., Ryerson, T.B., Neuman, J.A., Roberts, J.M., Swanson, A., Holloway, J.S., Sueper, D.T., Fortin, T., Parrish, D.D., Fehsenfeld, F.C., Flocke, F., Peckham, S.E., Grell, G.A., Kowal, D., Cartwright, J., Auerbach, N., Habermann, T.**, Effects of changing plant NO_x emissions on ozone in the eastern United States: Proof of concept, *Journal of Geophysical Research*, (111), doi:10.1029/2005JD006354, **2006**.
- Gauderman, W.J., Avol, E., Gilliland, F., Vora, H., Thomas, D., Berhane, K., McConnell, R., Kuenzli, N., Lurmann, F., Rappaport, E., Margolis, H., Bates, D., Peters, J.**, the effect of air pollution on lung development from 10 to 18 years of age, *New England Journal of Medicine*, (351), 1057-1067, **2004**.
- Ghosal, S., Hemminger, J.C.**, Effect of water on the HNO₃ pressure dependence of the reaction between gas-phase HNO₃ and NaCl surfaces, *Journal of Physical Chemistry A*, (103), 4777 - 4781, **1999**.
- Ghosal, S., Hemminger, J.C.**, Surface adsorbed water on NaCl and its effect on nitric acid reactivity with NaCl powders, *Journal of Physical Chemistry B*, (108), 14102 – 14108, **2004**.
- Goodman, A.L., Miller, T.M., Grassian, V.H.**, Heterogeneous reactions of NO₂ on NaCl and Al₂O₃ particles, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, (16), 2585 – 2590, **1998**.
- Goodman, A.L., Underwood, G.M., Grassian, V.H.**, Heterogeneous reaction of NO₂: Characterization of gas-phase and adsorbed products from the reaction, $2\text{NO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(a)} \rightarrow \text{HONO}_{(g)} + \text{HNO}_{3(a)}$ on hydrated silica particles, *Journal of Physical Chemistry*, (103), 7217 – 7223, **1999**.
- Goodman, A.L., Li, P., Usher, C.R., Grassian, V.H.**, Heterogeneous uptake of sulphur dioxide on Aluminium and magnesium oxide particles, *Journal of Physical Chemistry A*, (105), 6109 – 6120, **2001**.
- Goudie, A.S., Middleton, N.J.**, Saharan dust storms: nature and consequences, *Earth-Science Reviews*, (56), 179 – 204, **2001**.
- Graedel, T., Keene, W.**, Tropospheric budget of reactive chlorine, *Global Biogeochemical Cycles*, (9), 47 – 77, **1995**.
- Grassian, V.H.**, Chemical Reactions Of Nitrogen Oxides on the surface of Oxide, Carbonate Soot and Mineral Dust particles: Implications for the chemical Balance of the troposphere, *Journal of Physical Chemistry A*, (106), 860-877, **2002**.
- Gratpanche, F.**, Cinétique hétérogène des radicaux OH, HO₂ et NO₃ sur des matériqux d'aérosols atmosphériques, Thèse de doctorat soutenue à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, Décembre **1998**.
- Gratpanche, F., Sawerysyn, J.P.**, Uptake coefficients of NO₃ radicals on solid surfaces of sea-salts, *Journal de Chimie Physique*, (96), 213 – 231, **1999**.

- Hallquist, M., Stewart, D.J., Stephenson, S.K., Cox, R.A., Hydrolysis of N_2O_5 on sub-micron sulfate aerosols, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, (5), 3453 – 3463, **2003**.
- Handbook of Chemistry and Physics**, 88th edition, **2007 – 2008**.
- Harrison, S.P., Kohfeld, K.E., Roelandt, C., Claquin, T., The role of dust in climate changes today, at the last glacial maximum and in the future, *Earth - Science Reviews*, (54), 43-80, **2001**.
- Harwood, M.H., Jones, R.L., Temperature dependent ultraviolet-visible absorption cross sections of NO_2 and N_2O_4 : low temperature measurements of the equilibrium constant $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, *Journal of Geophysical Research*, (99), 22955 – 22964, **1994**.
- Hauglustaine, D.A., Ridley, B.A., Solomon, S., Hess, P.G., Madronich, S., HNO_3/NO_x ratio in the remote troposphere during MLOPEX 2: evidence for nitric acid reduction on carbonaceous aerosols?, *Geophysical Research Letters*, (23), 2609 – 2612, **1996**.
- Hoffman, R.C., Gebel, M.E., Fox, B.S., Finlayson-Pitts, B.J., Knudsen cell studies of the reactions of N_2O_5 and ClONO_2 with NaCl : development and application of a model for estimating available surface areas and corrected uptake coefficients, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, (5), 1780 – 1789, **2003**.
- Hu, J.H., Abbatt, J.P.D., Reaction probabilities for N_2O_5 hydrolysis on sulphuric acid and ammonium sulphate aerosols at room temperature, *Journal of Physical Chemistry*, (101), 871 – 878, **1997**.
- Hunt, S.W., Roeselova, M., Wang, W., Wingen, L.M., Knipping, E.M., Tobias, D.J., Dabdub, D., Finlayson-Pitts, B.J., Formation of molecular Bromine from the reaction of ozone with deliquesced NaBr aerosol: evidence for interface chemistry, *Journal of Physical Chemistry A*, (108), 11559 – 11572, **2004**.
- Intergovernmental Panel on Climate Change**, *Climate Change 2001: The scientific basis*, Cambridge Univ. Press, New York, **2001**.
- Intergovernmental Panel on Climate Change**, *Climate Change 2007: The physical science basis*, Cambridge Univ. Press, New York, **2007**.
- Ivanov, A.V., Trakhtenberg, S., Bertram, A.K., Gershenson, Y.M., Molina, M.J., OH , HO_2 and ozone gaseous diffusion coefficients, *Journal of Physical Chemistry A*, (111), 1632 – 1637, **2007**.
- Jacob, D.J., Introduction to atmospheric chemistry, Princeton University Press, New Jersey, **1999**.
- Jet Propulsion Laboratory**, California Institute of Technology, 06-2, **2006**.
- Johnson, E.R., Sciegienka, J., Carlos-Cuellar, S., Grassian, V.H., Heterogeneous uptake of gaseous nitric acid on dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) and calcite (CaCO_3) particles: A Knudsen cell study using multiple, single, and fractional particle layers, *Journal of Physical Chemistry A*, (109), 6901 – 6911, **2005**.
- Journal Officiel de la République Française**, N°1, page 11, 1er Janvier **1997**.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., Organic aerosols and global organic modelling : a review, *Atmospheric Chemistry and Physics*, (5), 1053-1123, **2005**.
- Kane, S.M., Caloz, F., Leu, M.T., Heterogeneous uptake of Gaseous N_2O_5 by $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , and H_2SO_4 , aerosols, *Journal of Physical Chemistry A*, (105), 6465 – 6470, **2001**.

- Kleffmann, J., Becker, K.H., Wiesen, P.,** Heterogeneous NO₂ conversion processes on acid surfaces: possible atmospheric implications, *Atmospheric Environment*, (32), 2721 – 2729, **1998**.
- Knopf, D.A., Cosman, L.M., Mousavi, P., Mokamati, S., Bertram, A.K.,** A novel flow reactor for studying reactions on liquid surfaces coated by organic monolayers : Methods, validation and initial results, *Journal of Physical Chemistry A*, (111), 11021 – 11032, **2007**.
- Koch, D., Bond, T.C., Streets, D., Unger, N., Van der Werf, G.R.,** Global impacts of aerosols from particular source regions and sectors, *Journal of Geophysical Research*, (112), doi:10.1029/2005JD007024, **2007**.
- Komiyama, H., Inoue, M,** Absorption of nitrogen oxides into water, *Chemical Engineering Science*, (35), 154 – 161, **1980**.
- Kulmala, M., Asmi, A., Lappalainen, H.,** European integrated project on aerosol cloud climate air quality interactions – EUCAARI, European Aerosol Conference, Salzburg – Austria, **2007**.
- Kurtz, A.C., Derry, L.A., Chadwick, O.A.,** Accretion of Asian dust to Hawaiian soils: Isotopic, elemental and mineral mass balances, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (65), 1971 – 1983, **2001**.
- Lammel, G., Neil Cape, J.,** Nitrous acid and nitrite in the atmosphere, *Chemical Society Review*, (25), 361 – 369, **1996**.
- Langer, S., Pemberton, R.S., Finlayson-Pitts, B.J.,** Diffuse reflectance infrared studies of the reaction of synthetic sea salt mixtures with NO₂: a key role for hydrates in the kinetics and mechanism, *Journal of Physical Chemistry A*, (101), 1277 – 1286, **1997**.
- Langhaar, H.L.,** Steady flow in the transition length of a straight tube, *Journal of Applied Mechanics*, A 55 – 58, **1942**.
- Lee, A.K.Y., Ling, T.Y., Chan, C.K.,** Understanding hygroscopic growth and phase transformation of aerosols using single particle Raman spectroscopy in an electrodynamic balance, *Faraday Discussions*, (137), 245 – 263, **2008**.
- Leysens, G.,** Etude de l'incorporation du benzaldéhyde et de composés phénoliques dans des solutions aqueuses : Paramètres thermocinétiques et implications atmosphériques, Thèse de doctorat soutenue à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, **Décembre 2004**.
- Li, H., Zhu, T., Ding, J., Chen, Q., Xu, B.,** Heterogeneous reaction of NO₂ on the surface of NaCl particles, *Science in China Series B*, (49), 371 – 378, **2006**.
- Ling, T.A., Chan, C.K.,** Formation and transformation of metastable double salts from the crystallisation of mixed ammonium nitrate and ammonium sulphate particles, *Environmental Science and Technology*, (41), 8077 – 8083, **2007**.
- Magi, L., Schweitzer, F., Pallares, C., Cherif, S., Mirabel, P., George, C.,** Investigation of the uptake rate of ozone and methyl hydroperoxide by water surfaces, *Journal of Physical Chemistry A*, (101), 4943 – 4949, **1997**.
- Manahan, S.E.,** Environmental Chemistry, *Lewis Publishers*, Seventh Edition, United States of America, **2000**.
- Martin, S.T.,** Phase transitions of aqueous atmospheric particles, *Chemical Review*, (100), 3403 – 3453, **2000**.

- Martin, S.T., Hung, H.M., Park, R.J., Jacob, D.J., Spurr, R.J.D.,** Chance, K.V., Chin, M., Effects of the physical state of tropospheric ammonium-sulfate-nitrate particles on global aerosol direct radiative forcing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, (4), 183 – 214, **2004**.
- Matthes, S., Grewe, V., Sausen, R., Roelofs, G.J.,** Global impact of road traffic emissions on tropospheric ozone, *Atmospheric Chemistry and Physics*, (7), 1707 – 1718, **2007**.
- McNeill, V.F., Geiger, F.M., Loerting, T., Trout, B.L., Molina, L.T., Molina, M.J.,** Interaction of hydrogen chloride with ice surfaces: the effects of grain size, surface roughness and surface disorder, *Journal of Physical Chemistry A*, (111), 6274 – 6284, **2007**.
- Mertes, S., Wahner, A.,** Uptake of nitrogen dioxide and nitrous acid on aqueous surfaces, *Journal of Physical Chemistry*, (99), 14000 – 14006, **1995**.
- Mickley, L.J., Jacob, D.J., Field, B.D.,** Climate response to the increase in tropospheric ozone since preindustrial times: a comparison between ozone and equivalent CO₂ forcings, *Journal of Geophysical Research*, (109), doi: 10.1029/2003JD003653, **2004**.
- Mogili, P.K., Kleiber, P.D., Young, M.A., Grassian, V.H.,** Heterogeneous uptake of ozone on reactive components of mineral dust aerosol: an environmental aerosol chamber study, *Journal of Physical Chemistry A*, (110), 13799 – 13807, **2006 (A)**.
- Mogili, P.K., Kleiber, P.D., Young, M.A., Grassian, V.H.,** N₂O₅ hydrolysis on the components of mineral dust and sea salt aerosol: Comparison study in an environmental aerosol reaction chamber, *Atmospheric Environment*, (40), 7401 – 7408, **2006 (B)**.
- Morita, A., Sugiyama, M., Koda, S.,** Gas phase flow diffusion analysis of the droplet train / flow reactor technique for the mass accommodation processes, *Journal of Physical Chemistry*, (107), 1749 – 1759, **2003**.
- Morris, J.W., Davidovits, P.,** Kinetics of submicron oleic acid aerosols with ozone: a novel aerosol mass spectrometric technique, *Geophysical Research Letters*, (29), NO. 9, 1357, 10.1029/2002GL014692, **2002**.
- Muckenhuber, H., Grothe, H.,** A DRIFTS study of the heterogeneous reaction of NO₂ with carbonaceous materials at elevated temperature, *Carbon*, (45), 321 – 329, **2007**.
- Neuman, J.A., Parrish, D.D., Trainer, M., Ryerson, T.B., Holloway, J.S., Nowak, J.B., Swanson, A., Flocke, F., Roberts, J.M., Brown, S.S., Stark, H., Sommariva, R., Stohl, A., Peltier, R., Weber, R., Wollny, A.G., Sueper, D.T., Hubler, G., Fehsenfeld, F.C.,** Reactive nitrogen transport and photochemistry in urban plumes over the north atlantic ocean, *Journal of Geophysical Research*, (111), doi:10.1029/2005JD007010, **2006**.
- Oberdorster, G., Oberdorster, E., Oberdorster, J.,** Nanotoxicology : an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles, *Environmental Health Perspectives*, (113), 823-839, **2005**.
- Onasch, T.B., Siefert, R.L., Brooks, S.D., Prenni, A.J., Murray, B., Wilson, M.A., Tolbert, M.A.,** Infrared spectroscopic study of the deliquescence and efflorescence of ammonium sulphate aerosol as a function of temperature, *Journal of Geophysical Research*, (104), 21317 – 21326, **1999**.
- Paqueton, H., Ruste, J.,** Microscope électronique à balayage – Principe et équipement, *Techniques de l'ingénieur*, P865, **2006**.
- Peters, S.J., Ewing, G.E.,** Reaction of NO₂(g) with NaCl (100), *Journal of Physical Chemistry*, (100), 14093 – 14102, **1996**.

- Ponche, J.L., George, C., Mirabel, P.,** Mass transfer at the air/water interface: mass accommodation coefficients of SO₂, HNO₃, NO₂ and NH₃, *Journal of Atmospheric Chemistry*, (16), 1 – 21, **1993**.
- Pöschl, U.,** Atmospheric aerosols : composition, transformation, climate and health effect, *Angewandte Chemie International Edition*, (44), 7520-7540, **2005**.
- Prince, A.P., Wade, J.L., Grassian, V.H., Kleiber, P.D., Young, M.A.,** Heterogeneous reactions of soot aerosols with nitrogen dioxide and nitric acid: atmospheric chamber and Knudsen cell studies, *Atmospheric Environment*, (36), 5729 – 5740, **2002**.
- Ramazan, K.A., Wingen, L.M., Miller, Y., Chaban, G.M., Gerber, R.B., Xantheas, S.S., Finlayson-Pitts, B.J.,** New experimental and theoretical approach to the heterogeneous hydrolysis of NO₂: Key role of molecular nitric acid and its complexes, *Journal of Physical Chemistry A*, (110), 6886 – 6897, **2006**.
- Rastogi, N., Sarin, M.M.,** Chemistry of aerosols over a semi-arid region: evidence for acid neutralization by mineral dust, *Journal of Geophysical Research*, (33), L23815, **2006**.
- Rattigan, O.V., Boniface, J., Swartz, E., Davidovits, P.,** Uptake of gas phase SO₂ in aqueous sulphuric acid: oxidation by H₂O₂, O₃, and HONO, *Journal of Geophysical Research*, (105), 29065 – 29078, **2000**.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E.,** The properties of gases and liquids, United States of America, Fourth Edition, **1987**.
- Remorov, R.G., Zasesky, A.Y., Sloan, J.J.,** Low pressure aerosol flow reactor, *Aerosol Science and Technology*, (39), 1038 – 1047, **2005**.
- Richards, R.,** what effects do mineral particles have in the lung?, *Mineralogical Magazine*, (67), 129-139, **2003**.
- Rossi, M.J.,** Heterogeneous reactions on salts, *Chemical Reviews*, (103), 4823 – 4882, **2003**.
- Rousseau, D.L., Miller, R.E., Leroi, G.E.,** Raman spectrum of crystalline sodium nitrate, *Journal of Chemical Physics*, (48), 3409 – 3413, **1968**.
- Saul, T.D., Tolocka, M.P., Johnston, M.V.,** Reactive uptake of nitric acid onto sodium chloride aerosols across a wide range of relative humidities, *Journal of Physical Chemistry A*, (110), 7614 – 7620, **2006**.
- Sayer, R.M., Horn, A.B.,** Simultaneous spectroscopic detection of adsorbed and gas-phase species during atmospherically relevant heterogeneous reactions, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, (5), 5229 – 5235, **2003**.
- Scheer, V., Frenzel, A., Behnke, W., Zetzch, C., Magi, L., George, C., Mirabel, P.,** Uptake of nitrosyl chloride (NOCl) by aqueous solutions, *Journal of Physical Chemistry A*, (101), 9359 – 9366, **1997**.
- Schütze, M., Hermmann, H.,** Determination of phase transfer parameters for the uptake of HNO₃, N₂O₅ and O₃ on single aqueous drops, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, (4), 60 – 67, **2002**.
- Schütze, M., Hermmann, H.,** Uptake of acetone, 2-butanone, 2,3-butanedione and 2-oxopropanal on a water surface, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, (6), 965 – 971, **2004**.
- Schweitzer, F., Magi, L., Mirabel, P., George, C.,** Uptake rate measurements of methanesulfonic acid and glyoxal by aqueous droplets, *Journal of Physical Chemistry A*, (102), 593 – 600, **1998**.
- Seisel, S., Caloz, F., Fenter, F.F., Van den Bergh, H., Rossi, M.J.,** The heterogeneous reaction of NO₃ with NaCl and KBr : A nonphotolytic source of halogen atoms, *Geophysical Research Letters*, (24), 2757 – 2760, **1997**.

- Sharonov, S., Chourpa, I., Valisa, P., Fleury, F., Feofanov, A., Manfait M.,** Confocal spectral imaging analysis, *European Microscopy and Analysis*, 23 – 25, **1994**.
- Stemmler, K., Ammann, M., Donders, C., Kleffmann, J., George, C.,** Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid, *Nature*, (440), 195 – 198, **2006**.
- Stewart, D.J., Griffiths, P.T., Cox, R.A.,** Reactive uptake coefficients for heterogeneous reaction of N_2O_5 with submicron aerosols of NaCl and natural sea salt, *Atmospheric Chemistry and Physics*, (4), 1381 – 1388, **2004**.
- Swartz, E., Boniface, J., Tchertkov, I., Rattigan, O.V., Robinson, D.V., Davidovits, P.,** Horizontal bubble train apparatus for heterogeneous chemistry studies: uptake of gas phase formaldehyde, *Environmental Science and Technology*, (31), 2634 – 2641, **1997**.
- Takegawa, N., Kondo, Y., Koike, M., Chen, G., Machida, T., Watai, T., Blake, D.R., Streets, D.G., Woo, J.H., Carmichael, G.R., Kita, K., Miyazaki, Y., Shirai, T., Liley, J.B., Ogawa, T.,** Removal of NO_x and NO_y in asian outflow plumes: aircraft measurements over the western pacific in January 2002, *Journal of Geophysical Research*, (109), doi:10.1029/2004JD004866, **2004**.
- Tang, I.N.,** Phase transformation and growth of aerosol particles composed of mixed salts, *Journal of Aerosol Science*, (7), 361 – 371, **1976**.
- Thakur, A.N., Singh, H.B., Mariani, P., Chen, Y., Wang, Y., Jacob, D.J., Brasseur, G., Muller, J.F., Lawrence, M.,** Distribution of reactive nitrogen species in the remote free troposphere: data and model comparisons, *Atmospheric Environment*, (33), 1403-1422, **1999**.
- Thornberry, T., Abbatt, J.P.D.,** Heterogeneous reaction of ozone with liquid unsaturated fatty acids: detailed kinetics and gas phase product studies, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, (6), 84 – 93, **2004**.
- Tie, X., Madronich, S., Walters, S., Edwards, D.P., Ginoux, P., Mahowald, N., Zhang, R.Y., Lou, C., Brasseur, G.,** Assessment of the global impact of aerosols on tropospheric oxidants, *Journal of Geophysical Research*, (110), D03204, **2005**.
- Tolocka, M.P., Saul, T.D., Johnston, M.V.,** Reactive uptake of nitric acid into aqueous sodium chloride droplets using real time single particles mass spectrometry, *Journal of Physical Chemistry A*, (108), 2659 – 2665, **2004**.
- Tsigaridis, K., Kanakidou, M.,** Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere : a sensitivity analysis, *Atmospheric Environment*, (3), 1849-1869, **2003**.
- Tsigaridis, K., Krol, M., Dentener, F.J., Balkanski, Y., Lathière, J., Metzger, S., Hauglustaine, D.A., Kanakidou, M.,** Change in global aerosol composition since preindustrial time, *Atmospheric chemistry and physics*, (6), 5143-5162, **2006**.
- Turrell, G.,** Infrared and Raman spectra of crystals, Academic Landa, **1972**.
- Underwood, G.M., Song, C.H., Phadnis, M., Carmichael, G.R., Grassian, V.H.,** Heterogeneous reactions of NO_2 and HNO_3 on oxides and mineral dust : A combined laboratory and modelling study, *Journal of Geophysical Research*, (106), 18055 – 18066, **2001**.
- Usher, C.R., Michel, A.E., Grassian, V.H.,** Reactions on Mineral Dust, *Chemical Reviews*, (103), 4883-4939, **2003**.

- Vogt, R., Finlayson-Pitts, B.J.**, A diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopic (DRIFTS) study of the surface reaction of NaCl with gaseous NO₂ and HNO₃, *Journal of Physical Chemistry*, (98), 3747 – 3755, **1994**.
- Vogt, R., Elliott, C., Allen, H.C., Laux, J.M., Hemminger, J.C., Finlayson-Pitts, B.J.**, Some new laboratory approaches to studying tropospheric heterogeneous reactions, *Atmospheric Environment*, (30), 1729 – 1737, **1996**.
- Villani, P.**, Développement, validation et applications d'un système de mesure des propriétés hygroscopiques des particules atmosphériques type VH – TDMA, Thèse de doctorat soutenue à l'université de Blaise Pascal, **Décembre 2006**.
- Villiermaux, J.**, Diffusion dans un réacteur cylindrique, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, (14), 1963 – 1981, **1971**.
- Wagner, J.C., McConnochie, K., Gibbs, A.R., Pooley, F.D.**, Clay minerals and health, *Environmental Interactions of Clays*, 243-265, **1998**.
- Wahner, A., Mentel, T.F., Sohn, M., Stier, J.**, Heterogeneous reactions of N₂O₅ on sodium nitrate aerosol, *Journal of Geophysical Research*, (103), 31103 – 31112, **1998**.
- Wainman, T., Weschler, C.J., Liroy, P.J., Zhang, J.**, Effects of surface type and relative humidity on the production and concentration of nitrous acid in a model indoor environment, *Environmental Science and Technology*, (35), 2200 – 2206, **2001**.
- Wild, O., Prather, M.J.**, Indirect long-term global radiative cooling from NO_x emissions, *Journal of Geophysical Research*, (28), 1719 – 1722, **2001**.
- Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, P.C.**, The theory of infrared and Raman vibrational spectra, Dover publication INC.: New York, **1995**.
- Wise, M.E., Semeniuk T.A., Bruintjes, R., Martin, S.T., Russell, L.M., Buseck, P.R.**, Hygroscopic behaviour of NaCl-bearing natural aerosol particles using environmental transmission electron microscopy, *Journal of Geophysical Research*, (112), doi:10.1029/2006JD007678, **2007**.
- Worsnop, D.R., Shi, Q., Jayne, J.T., Kolb, C.E., Swartz, E., Davidovits, P.**, Gas phase diffusion in droplet train measurements of uptake coefficients, *Aerosol Science*, (32), 877 – 891, **2001**.
- Yoshitake, H.**, Effects of surface water on NO₂ – NaCl reaction studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIRS), *Atmospheric Environment*, (34), 2571 – 2580, **2000**.
- Zangmeister, C.D., Pemberton, J.E.**, In situ of the NaCl + HNO₃ surface reaction: The observation of mobile surface strings, *Journal of Physical Chemistry B*, (102), 8950 – 8953, **1998**.
- 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**.
- Zhang, K., Wang, Y., Wen, T., Meslmani, Y., Murray, F.**, Properties of nitrate, sulphate and ammonium in typical polluted aerosols (PM10) in Beijing, *Atmospheric Research*, (84), 67-77, **2007**.

Savoir que l'on sait ce que l'on sait et que l'on ne sait pas ce que l'on ne sait pas, voilà le vrai savoir !

(Confucius, Livre des sentences)

