



UNIVERSITE DE STRASBOURG

RESUME DE LA THESE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie

Présentée par : Petitjean-Mélanie

Titre : Interactions des Composés Organiques Volatils avec des surfaces de glace pure ou dopée représentatives des conditions atmosphériques rencontrées à des altitudes moyennes et dans la haute troposphère. Application à la chimie des nuages mixtes et des cirrus.

Unité de Recherche : UMR 7515 du CNRS

*Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC)
Equipe de physico-chimie de l'atmosphère*

Directeur de Thèse : Le Calvé-Stéphane – CR1 / HDR

Localisation : 1 rue Blessig 67084 Strasbourg cedex

ECOLE DOCTORALES :

- | | |
|---|--|
| <input type="checkbox"/> ED – Sciences de l'Homme et des sociétés | <input type="checkbox"/> ED 269 – Mathématiques, sciences de l'information et de l'ingénieur |
| <input type="checkbox"/> ED 99 – Humanités | <input type="checkbox"/> ED 270 – Théologie et sciences religieuses |
| <input type="checkbox"/> ED 101 – Droit, sciences politique et histoire | <input type="checkbox"/> ED 413 – Sciences de la terre, de l'univers et de l'environnement |
| <input type="checkbox"/> ED 182 – Physique et chimie physique | <input type="checkbox"/> ED 414 – Sciences de la vie et de la santé |
| <input type="checkbox"/> ED 221 – Augustin Cournot | |
| <input checked="" type="checkbox"/> ED 222 – Sciences chimiques | |

Contexte et enjeux de l'étude

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

Les nuages de glace se forment dans la troposphère, à des altitudes entre 4 et 15 km, où ils peuvent réfléchir le rayonnement solaire incident et absorber le rayonnement infrarouge réémis par la Terre. En fonction de l'effet dominant, il en résulte soit un refroidissement ou un réchauffement des couches sous-jacentes de l'air. Ceci est fonction de la densité des particules, de leur morphologie ainsi que de la composition chimique de leur surface. Par conséquent, la répartition spatiale des cirrus et leur fréquence peut impacter sensiblement sur le climat. En dessous de 230 K, les nuages sont composés de cristaux de

glace dont la densité varie entre 0,001 et 50 cm⁻³ (Heymsfield et Sabin, 1989; Hoyle *et al.*, 2005). A des températures et altitudes intermédiaires, des gouttelettes d'eau surfondues ont été observées dans des nuages mixtes (Sassen *et al.*, 1985) et également dans des nuages convectifs où la plupart de l'eau condensée reste liquide jusqu'à 235 K avec des densités allant jusqu'à 1,8 g m⁻³ (Rosenfeld et Woodley, 2000).

L'interaction des gaz traces avec les nuages mixtes et les cirrus peut promouvoir des réactions hétérogènes et ainsi initier le transfert d'espèces chimiques gazeuses dans les phases condensées. Les hydrométéores (voir Figure 1) semblent donc offrir un environnement favorable pour des transformations physiques et chimiques rapides qui peuvent modifier à la fois les bilans des gaz traces dans l'atmosphère ainsi que la composition des aérosols (Seinfeld et Pandis, 1998). Dans ce travail nous nous proposons en déterminant les isothermes d'adsorption sur des glaces pures entre 253 et 203K de fournir des informations quantitatives sur la distribution des espèces organiques entre les phases gazeuse et condensée à des températures rencontrées à des altitudes moyennes et dans la HT.

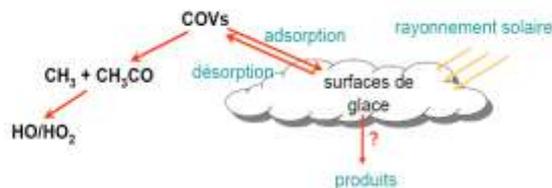


Figure 1

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

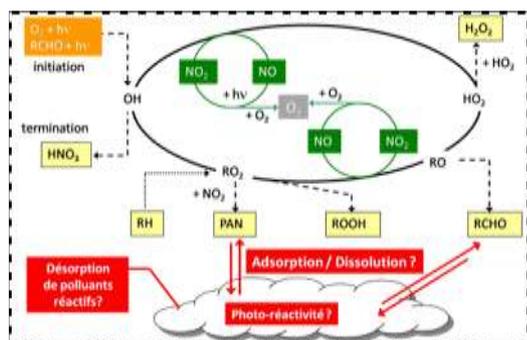


Figure 2 Cycle de L'ozone troposphérique

La présence Composés organiques Volatils Oxygénés (COVO) tels que les alcools, aldéhydes, cétones et des acides carboxyliques dans la HT est bien établie (Arnold *et al.*, 1997; Mari *et al.*, 2003; Singh *et al.*, 2001; Singh *et al.*, 2000). Mais, si l'effet des COVO sur la chimie de la troposphère supérieure est en principe assez bien compris, il est loin d'être quantifié de façon précise. Ces incertitudes sont principalement dues à la présence de glace et/ou de liquide dans les nuages, qui tendent à modifier les concentrations en phase gazeuse des COVO en raison de leur dissolution dans des gouttelettes en surfusion et à leur adsorption sur des surfaces de glace. En raison des réactions mises en jeu entre les composés carbonylés et les oxydants de la phase

gazeuse, leur participation à des processus chimiques à la surface des gouttelettes est particulièrement pertinente (Abbatt, 2003) (voir Figure 2). C'est pourquoi les composés étudiés lors de ce travail de thèse ont été principalement des composés carbonylés. Néanmoins, d'autres molécules ont été étudiées afin de mieux comprendre les relations entre la structure de la molécule et sa capacité à s'adsorber.

Ce travail a pour objectifs de mieux comprendre d'un point de vue fondamental les processus de physico-chimie hétérogène dans la moyenne et haute troposphère. Il s'agit de fournir des informations quantitatives sur l'influence que les particules de glace et les gouttelettes surfondues, respectivement présentes dans la moyenne et haute troposphère, peuvent avoir sur notre environnement, et d'estimer la distribution des espèces organiques entre les phases gazeuse et condensée à l'intérieur des nuages mixtes ou des cirrus.

Matériels et méthodes

Les pressions de vapeur de l'hydroxyacétone et l'hydroxyacétaldéhyde ont été préalablement mesurées dans une enceinte régulée en température (Petitjean *et al.*, 2010b).

Les interactions des espèces gazeuses d'intérêt atmosphérique (acétaldéhyde, benzaldéhyde, acroléine, hydroxyacétone, méthyl acétate, toluène et naphthalène) avec la glace ont été étudiées à l'aide d'un réacteur à écoulement couplé à un spectromètre de masse, unique en France (Kerbrat *et al.*, 2007; Petitjean *et al.*, 2009; Peybernès, 2003). Ce réacteur à écoulement de 40 cm de long, possède une double paroi pour permettre au système d'opérer à basses températures, typiquement entre -30°C et -80°C. La glace est préparée par congélation d'une solution liquide (eau pure ou solution d'acide nitrique diluée). Une concentration de polluant connue, générée à partir d'un mélange réalisé au laboratoire, est introduite dans le réacteur à écoulement via un injecteur chauffant et coulissant ce qui permet de changer la surface de glace exposée (0 -

350 cm²). Les variations de concentration en phase gazeuse sont mesurées par un spectromètre de masse en sortie du réacteur.

Dans le cas du benzaldéhyde et de l'hydroxyacétone, notre étude expérimentale a été complétée par une approche théorique visant à modéliser par dynamique moléculaire le processus d'adsorption de ces composés organiques sur la glace. Ceci a été réalisée en collaboration avec S. Picaud (UTINAM, Besançon)(Petitjean *et al.*, 2010a).

Par ailleurs, réacteur statique d'environ 32 L a également été utilisé pour l'étude de l'interaction du formaldéhyde avec des surfaces de glace. Ce réacteur est équipé de 12 piluliers et d'un robot qui permet de contrôler leur fermeture après des temps d'exposition déterminés à un flux gazeux de formaldéhyde. Les concentrations de formaldéhyde étaient mesurées en phase gazeuse par dérivation avec la DNPH suivie de l'analyse par HPLC/UV et en phase condensée par une technique brevetée au laboratoire combinant la dérivation "on line" avec le fluorol-P et l'analyse par spectroscopie de fluorescence (Le Calvé *et al.*, 2009).

Les mesures de formaldéhyde dans des échantillons de neige ont été effectuées au moyen des deux mêmes méthodes.

Résultats et conclusion

Les pressions de vapeur saturante de l'hydroxyacétaldéhyde et de l'hydroxyacétone ont été mesurées respectivement entre 296 et 356 K et entre 273 et 304 K ce qui a permis de déterminer les équations d'Antoine suivantes avec des déviations standard inférieures à 2.5% :

Hydroxyacétaldéhyde, 296 - 356K:

$$\log_{10}(P^{\circ}_{\text{hydroxyacetaldehyde}}/\text{Pa})=12.96(\pm 0.82)-(3657(\pm 238)/(T/\text{K}))$$

Hydroxyacétone, 273 - 304 K:

$$\log_{10}(P^{\circ}_{\text{hydroxyacetone}}/\text{Pa})=10.13(\pm 0.06)-(2201(\pm 153)/(T/\text{K}))$$

Ainsi les pressions de vapeur à 293K, de l'hydroxyacétaldéhyde et l'hydroxyacétone sont respectivement égales à 3.0(±0.2)Pa et 415(±20)Pa. L'erreur reportée correspond à 2σ + 5% où σ est la dérivation standard obtenue lors de la régression et 5%, l'erreur systématique. Les enthalpies de vaporisation dérivées de l'équation de Clausius Clapeyron sont Δ_{vap}H_{hydroxyacetaldehyde}=70(±5) kJ/mol et Δ_{vap}H_{hydroxyacetone}=42(±3) kJ/mol.

A notre connaissance les pressions de vapeur saturante de l'hydroxyacétaldéhyde sont les premières répertoriées (Petitjean *et al.*, 2010b). Dans le cas de l'hydroxyacétone, nos mesures sont cohérentes avec les valeurs trouvées dans la littérature (Butler *et al.*, 2001). Cette étude préalable nous a permis d'estimer les pressions relatives d'hydroxyacétone à basse température dans le réacteur à écoulement.

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues pour chaque composé cité ci-dessus sur la glace pure à des températures caractéristiques des moyennes et hautes altitudes de la troposphère. Cette étude a prouvé que quelque soit le composé, l'adsorption est un phénomène réversible. Les paramètres thermodynamiques régissant l'adsorption ont été déterminés montrant que l'adsorption est un phénomène spontané d'autant plus important que la température est basse avec $|\Delta H_{ads}| \leq 100$ kJ/mol ce qui indique que le phénomène correspond à la physisorption.

De par les nombreux composés étudiés, la comparaison entre structure et capacité d'adsorption est possible. A titre d'exemple, au sein d'une même famille de composés comme les cétones, l'addition d'un groupement OH augmente sensiblement la capacité d'adsorption d'un composé comme l'hydroxyacétone en comparaison avec l'acétone.

Par ailleurs, les données obtenues par simulation de Monte Carlo ou Dynamique moléculaire classique sont cohérentes avec nos déterminations expérimentales. Par exemple dans le cas du benzaldéhyde, l'isotherme expérimentale obtenue à 243 K est en excellent accord avec celle déterminée par modélisation. L'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} de -62 ± 10 kJ/mol dérivée de nos données expérimentales est très proche de la valeur de -59.4 kJ/mol obtenue par les simulations numériques(Petitjean *et al.*, 2010a). La modélisation montre en outre l'orientation et l'organisation des molécules à la surface de la glace pour différents taux de recouvrement. Ainsi, la modélisation a montré qu'à faible concentration, une molécule adsorbée s'oriente parallèlement à la surface (voir Figure 3) formant une liaison hydrogène avec une molécule d'eau de la surface. Cet arrangement est stabilisé par l'électronégativité élevée des atomes O de l'eau et la délocalisation des électrons π du cycle benzénique. La comparaison entre acétaldéhyde et benzaldéhyde montre qu'en présence d'un cycle aromatique, la formation de liaisons hydrogènes augmente la capacité d'adsorption(Petitjean *et al.*, 2009).

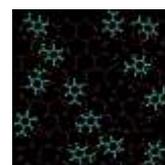


Figure 3

Pour l'acétaldéhyde, le benzaldéhyde, l'hydroxyacétone et le formaldéhyde, l'effet de la présence d'acide nitrique dans la surface de glace a été étudié pour des concentrations massiques d' HNO_3 variant entre 0.063 et 6.3%. Une fois la surface congelée, deux possibilités se présentent: 1/ le refroidissement préalable à une température inférieure à 190 K pendant plusieurs heures permet entre 203 et 223K d'être dans la partie purement solide du diagramme de phase du système binaire $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (équilibre thermodynamique); 2/ le refroidissement directement à des températures supérieures ou égales à 203 K permet d'obtenir un mélange solide-liquide dont la proportion de liquide dépend à la fois de la quantité initiale d' HNO_3 et de la température.

A faible concentration du composé carbonyle en phase gazeuse, le phénomène d'adsorption sur une glace dopée solide est très similaire à celui observé sur une glace pure quel que soit la température. En revanche, en présence d'un mélange solide-liquide, la quantité de molécules piégées par la surface augmente avec la concentration d'acide nitrique comme l'illustre la figure 4 avec différents cycles obtenus pour l'acétaldéhyde à 213K. Cette augmentation peut être expliquée par la présence d'une solution surfondue dans laquelle les polluants se solubiliseront, ce qui augmenterait le nombre de molécules piégées à la surface de la glace dopée en comparaison avec la glace pure. Ce phénomène est d'autant plus important que le polluant est soluble comme par exemple le

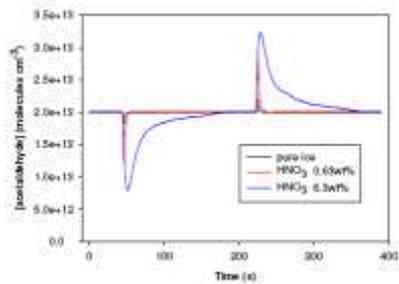


Figure 4

formaldéhyde. A partir de ces résultats, les pseudos constantes de Henry ont pu être calculées pour des températures représentatives des nuages mixtes. Néanmoins, pour chaque composé étudié, la présence d'acide nitrique entraîne une diminution de la solubilité. Dans le cas de l'acétaldéhyde, la pseudo constante de Henry déterminée avec une glace dopée à 0.063% massique est de $1.8 (\pm 0.5) \times 10^4 \text{ Mol}/(\text{L.atm})$ à 203K et $160 \pm (40) \text{ Mol}/(\text{L.atm})$ à 243K. A partir de nos résultats expérimentaux, les implications atmosphériques ont donc pu être discutées pour tous ces composés. Si la présence de cristaux de glace solides dans la haute troposphère n'influence pas la chimie de ces composés dans cette région de l'atmosphère (hormis dans le cas de l'hydroxyacétone), la présence de gouttelettes surfondues pourrait fortement influencer sur la distribution et des durées de vie de ces composés.

BIBLIOGRAPHIE

- Abbatt, J.P.D., **2003**. Chem. Rev., 103: 4783.
- Arnold, F., Bürger, V., Droste-Fanke, B., Grimm, F., Krieger, A., Schneider, J. et Stilp, T., **1997**. Acetone in the upper troposphere and lower stratosphere: Impact on trace gases and aerosols. Geophys. Res. Lett., 24(23): 3017-3020.
- Butler, R.A.H., De Lucia, F.C., Petkie, D.T., Mollendal, H., Horn, A. et Herbst, E., **2001**. The millimeter- and submillimeter-wave spectrum of glycolaldehyde (CH_2OHCHO). Astrophys. J., 134.
- Heymsfield, A.J. et Sabin, R.M., **1989**. Cirrus crystal nucleation by homogeneous freezing of solution droplets. J. Atmos. Sci., 46: 2252.
- Hoyle, C.R., Luo, B.P. et Peter, T., **2005**. Journal of the Atmospheric Sciences. The origin of high ice crystal number densities in cirrus clouds, 7: 2568-2579.
- Kärcher, B. et Voigt, C., **2006**. Formation of nitric acid/water ice particles in cirrus clouds. Geophys. Res. Lett., 33: L08806, doi:10.1029/2006GL025927.
- Kerbrat, M., Le Calvé, S. et Mirabel, P., **2007**. Uptake measurements of ethanol on ice surfaces and on supercooled aqueous solutions doped with nitric acid between 213 and 243 K. J. Phys. Chem. A, 111: 925-931.
- Krämer, M., Schiller, C., Ziereis, H., Ovarlez, J. et Bunz, H., **2006**. Nitric acid partitioning in cirrus clouds: the role of aerosol particles and relative humidity. Tellus Series B - Chemical and Physical Meteorology, 58B: 141.
- Laaksonen, A., Hienola, J., Kulmala, M. et Arnold, F., **1997**. Supercooled cirrus cloud formation modified by nitric acid pollution of the upper troposphere. Geophys. Res. Lett., 24: 3009-3017.
- Le Calvé, S., Zheng, W., Ponche, J.-L. et Bernhardt, P., **2009**. Dispositif et procédé de détermination de la concentration d'un composé dans une phase aqueuse ou gazeuse, France.
- Mari, C., Saüt, C., Jacob, D., Ravetta, F., Anderson, B., Avery, M.A., Blake, D.R., Brune, W.H., Faloon, I., Gregory, G.L., Heikes, B.G., Sachse, G.W., Sandholm, S.T., Singh, H.B., Talbot, R.W., Tan, D. et Vay, S., **2003**. Sources of upper tropospheric HOX over the South Pacific Convergence Zone: A case study. J. Geophys. Res., 108-D2: 8229.
- Petitjean, M., Hantal, G., Chauvint, C., Mirabel, P., Le Calvé, S., Hoang, P., Picaud, S. et Jedlovszky, P., **2010a**. Adsorption of Benzaldehyde at the Surface of Ice, Studied by Experimental Method and Computer Simulation. Langmuir.

- Petitjean, M., Mirabel, P. et Le Calvé, S., **2009**. Uptake measurements of acetaldehyde on solid ice surfaces and on solid/liquid supercooled mixtures doped with HNO₃ in the temperature range 203-253 K. *J Phys Chem A*, 113(17): 5091.
- Petitjean, M., Reyes-Perez, E., Perez, D., Mirabel, P. et Le Calve, S., **2010b**. Vapor Pressure Measurements of Hydroxyacetaldehyde and Hydroxyacetone in the Temperature Range (273 to 356) K. *Journal of chemical and engineering data*, 55(2): 852.
- Peybernès, N., **2003**. Etude de l'adsorption de composés organiques volatils oxygénés sur des surfaces de glace entre 193 et 223 K. Application à la chimie des nuages de la Haute Troposphère. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Rosenfeld, D. et Woodley, W.L., **2000**. Deep convective clouds with sustained supercooled liquid water down to -37.5 °C. *Nature*, 405: 440-442.
- Sassen, K., Liou, K.-N., Kinne, S. et Griffin, M., **1985**. Highly supercooled cirrus cloud water: Confirmation and climatic implications. *Science*, 227: 410-413.
- Seinfeld, J.H. et Pandis, S.N., **1998**. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley, New York, 1326 pp.
- Singh, H., Chen, Y., Staudt, A., Jacob, D., Blake, D., Heikes, B. et Snow, J., **2001**. *Nature*, 410: 1078.
- Singh, H., Chen, Y., Tabazadeh, A., Fukui, Y., Bey, I., Yantosca, R., Jacob, D., Arnold, F., Wohlfrom, K., Atlas, E., Flocke, F., Blake, D., Heikes, B., Snow, J., Talbot, R., Gregory, G., Sachse, G., Vay, S. et Kondo, Y., **2000**. Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 105(D3): 3 795.

PUBLICATIONS

- 1) Petitjean, M., Mirabel, P. et Le Calvé, S., **2009**. Uptake measurements of acetaldehyde on solid ice surfaces and on solid/liquid supercooled mixtures doped with HNO₃ in the temperature range 203-253 K. *J Phys Chem A*, 113(17): 5091.
- 2) Petitjean, M., Reyes-Perez, E., Perez, D., Mirabel, P. et Le Calve, S., **2010b**. Vapor Pressure Measurements of Hydroxyacetaldehyde and Hydroxyacetone in the Temperature Range (273 to 356) K. *Journal of chemical and engineering data*, 55(2): 852.
- 3) Petitjean, M., Hantal, G., Chauvint, C., Mirabel, P., Le Calve, S., Hoang, P., Picaud, S. et Jedlovszky, P., **2010a**. Adsorption of Benzaldehyde at the Surface of Ice, Studied by Experimental Method and Computer Simulation. *Langmuir*.
- 4) Hantal, G., Petitjean, M., Mirabel, P., Le Calve, S., Hoang, P., Picaud, S. et Jedlovszky, P., Adsorption of hydroxyacetone on pure ice surfaces: a combined experimental and theoretical approach. *J. Phys. Chem. B*, à soumettre.

COMMUNICATIONS

- M. Petitjean, M. Kerbrat, S. Le Calvé, Ph. Mirabel, Chimie multiphasique des polluants organiques dans les nuages mixtes et les cirrus, Réunion de cinétique et photochimie, Strasbourg, 9-10 juin **2008**. Prix du meilleur poster et prix de la deuxième meilleure communication.
- S. Le Calvé, M. Petitjean, M. Kerbrat, Ph. Mirabel, Physical chemistry of oxygenated Volatile Organic Compounds in ice and liquid/ice clouds, ICES AND HALOGENS: Laboratory Studies to Improve the Modelling of Field Data, An AICI-HiT-SPARC Workshop, British Antarctic Survey, Cambridge, 16-18 juin **2008** (poster présenté par Mélanie Petitjean et communication orale présentée par Stéphane Le Calvé).
- M. Petitjean, S. Le Calvé, Ph. Mirabel, Physical chemistry of organic species in ice and liquid/ice clouds, Ice Workshop: Ice/Vapor Interface: Molecular Modeling and Experiments, Prague, 24-26 novembre **2008** (communication orale).
- M. Petitjean, S. Le Calvé, Ph. Mirabel, M. Kerbrat, Uptake Measurements of OVOC On Solid Ice Surfaces And On Solid/Liquid Supercooled Mixtures Doped with Nitric Acid. Application to the Upper Troposphere, 13th IACIS International Conference on Surface and Colloid Science, 83rd ACS Colloid and Surface Science Symposium, Columbia University, New York, 15-19 juin **2009** (communication orale).
- S. Le Calvé, M. Petitjean, Ph. Mirabel, M. Kerbrat, Physical chemistry of oxygenated Volatile Organic Compounds in ice and liquid/ice clouds - Application to the upper troposphere, 8th Workshop in the Series "Urban Air Quality and Traffic", Ecole Normale Supérieure, Paris, 6 – 7 octobre **2009** (communication orale présentée par Stéphane Le Calvé).
- M. Petitjean, György Hantal, Coline Chauvin, Paul Hoang, Sylvain Picaud, Pál Jedlovszky, Philippe Mirabel, Stéphane Le Calvé, Uptake Measurements of OVOC On Solid Ice Surfaces And On Solid/Liquid Supercooled Mixtures Doped with Nitric Acid. Application to the Upper Troposphere, ATCHEM Workshop 2010, University of Bayreuth, 24-26 février **2010** (communication orale et poster).