



**HAL**  
open science

**Influence de la méthode de fabrication de la glace et de son histoire thermique sur ses propriétés de surface.  
Implications atmosphériques**

Laurent Chaix

► **To cite this version:**

Laurent Chaix. Influence de la méthode de fabrication de la glace et de son histoire thermique sur ses propriétés de surface. Implications atmosphériques. Glaciologie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1997. Français. NNT : . tel-00767546

**HAL Id: tel-00767546**

**<https://theses.hal.science/tel-00767546>**

Submitted on 20 Dec 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

TS 97/GRE1/0102/D

(double)

SSP

CAS

B.U.S. GRENOBLE

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



D 052 119278 0

# LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



CHAIX Laurent

**INFLUENCE DE LA METHODE DE FABRICATION ET DE L'HISTOIRE  
THERMIQUE DE LA GLACE SUR SES PROPRIETES DE SURFACE.  
IMPLICATIONS ATMOSPHERIQUES.**

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I  
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Date de la soutenance: 3 JUILLET 1997

Devant la commission d'examen composée de:

- M. Boutron   Président
- M. Ginoux    Rapporteur
- M. Rossi     Rapporteur
- M. Charlet   Examineur
- Mme Cautenet Examineur
- M. Dominé   directeur de thèse



Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement  
Tél (33) 76.82.42.00 - Fax (33) 76.82.42.01  
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

T 97/6351/0102  
Douglas  
CNRS

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

# LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



---

**INFLUENCE DE LA METHODE DE FABRICATION ET DE L'HISTOIRE  
THERMIQUE DE LA GLACE SUR SES PROPRIETES DE SURFACE.  
IMPLICATIONS ATMOSPHERIQUES.**

---

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I  
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Date de la soutenance: 3 JUILLET 1997

Devant la commission d'examen composée de:

M. Boutron Président  
M. Ginoux Rapporteur  
M. Rossi Rapporteur  
M. Charlet Examineur  
Mme Cautenet Examineur  
M. Dominé directeur de thèse



Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement.  
Tél (33) 76.82.42.00 - Fax (33) 76.82.42.01  
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

10201254

# Sommaire

<b>Introduction</b>	9
<b>Chapitre I:Généralités sur l'adsorption</b>	15
<b>I.GENERALITES</b>	15
I.1.Nature de l'adsorption	16
I.1.1.L'adsorption physique	16
-a-l'énergie de dispersion	16
-b-L'énergie de répulsion	17
-c-Energie d'origine électrostatique	18
-d-L'énergie d'adsorption.	18
I.1.2.L'adsorption chimique	20
I.2.Les isothermes d'adsorption	22
I.3.Fonctions thermodynamiques de l'adsorption	24
I.3.1.La chaleur isostérique $q^{st}$	24
I.3.2.L'entropie différentielle d'adsorption	26
<b>II.ADSORPTION SUR LES SOLIDES NON POREUX   POSSEDANT DES SURFACES HOMOGENES</b>	27
II.1.L'adsorption en monocouche	27
II.1.1.L'isotherme de Henry	27
II.1.2.L'isotherme de Langmuir	28
II.2.Adsorption en multicouche	30
II.2.1.L'isotherme B.E.T	30
II.2.2.Applications de la théorie BET	34
a. Détermination de l'aire totale des solides	34
b.La chaleur nette d'adsorption B.E.T	36
c. Critiques du modèle BET	37
<b>III.ADSORPTION SUR DES SOLIDES NON POREUX   POSSEDANT DES SURFACES HETEROGENES</b>	38
III.1.Définition de l'hétérogénéité énergétique de surface	38
III.2.Isothermes théoriques	38
III.2.1.L'isotherme de Freundlich	40

III.2.2.L'isotherme de Dubinin-Raduskevich	41
III.2.3.Critiques de ces isothermes	42
<b>IV.ADSORPTION PAR LES SOLIDES POREUX</b>	42
IV.1.Introduction	42
IV.2.Processus d'adsorption sur les solides poreux	43
IV.3.Mesure de la porosité des solides poreux	44
IV.3.1.Mesure de la texture mésoporeuse d'un solide	44
IV.3.2.Mesure de la microporosité	47
<b>Chapitre II: Surface et structure de la glace</b>	49
<b>I. STRUCTURE DE LA GLACE</b>	49
I.1. Introduction	49
I.2.La glace hexagonale	51
I.2.1.Structure	51
I.2.2.Les défauts de réseau de la structure cristalline	56
-a-Défauts à l'échelle moléculaire	56
-b-Les dislocations	58
-c-Les joints de grains	58
I.2.La glace cubique Ic.	60
I.3.La glace amorphe Ia	60
<b>II.LA SURFACE DE LA GLACE</b>	61
II.1.Morphologie des surfaces de glaces	61
II.2.Désordre moléculaire de la surface de glace	62
II.2.1. La surface aux températures proches du point de fusion	62
II.2.2.La surface à basses températures ( $T < 238K$ )	64
II.3. Les défauts de surface de la glace	67
II.3.1.Imperfections géométriques	67
II.3.2.Présence de groupements hydroxyles non compensés	69
II.4.Influence de la surface de glace sur l'adsorption	70
II.4.1.Effet de la couche quasi-liquide	70
II.4.2.Adsorption à $T < 238K$	70
<b>Chapitre III: Les systèmes expérimentaux</b>	75
<b>I.LA MESURE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION</b>	76
I.1.Généralités	76

I.2.La méthode volumétrique	76
I.2.1.Principe	76
I.2.2.Mesure de l'adsorption par "détentes indépendantes"	78
I.2.3.Mesure de l'adsorption par "détentes successives"	80
I.2.4.Mesure des isothermes par désorption	82
I.2.5.Choix de la méthode	82
-a-Précision des mesures de Nads	84
-b-Choix de la méthode	85
I.3.Domaines étudiés de l'isotherme	85
-a-Adsorption à pressions "élevées"	85
-b-Adsorption à "basses" pressions	86
<b>II.LES CAPTEURS DE PRESSIONS</b>	86
II.1.Généralités	86
II.2.Les capteurs de pressions totales	87
II.2.1. Les manomètres capacitifs	87
II.2.2.Précision des mesures de Pression.	87
II.3. Dispositif de mesure de faibles pressions partielles	91
II.3.1.Présentation du dispositif.	91
II.3.2.Le spectromètre de masse	92
-a-Processus d'ionisation	92
-b-Séparation des ions	94
-c-Détection des ions	98
-d-Utilisation du déflecteur électrostatique	100
II.3.3. Méthode de prélèvement par faisceau gazeux	100
-a-Description du dispositif de prélèvement	100
-b- Type de jet gazeux utilisé	102
-Propriétés du jet effusif	104
-Propriétés du jet moléculaire	105
-Choix du diamètre du diaphragme	105
II.3.4.Géométrie du système	106
II.3.5. Saisie et exploitation des spectres de masse	106
-a- Exploitation des spectres de masse	106
-b-Forme du signal	108
-c-Etalonnage	112
-d-Domaine de linéarité du SMQ	115
II.3.6.Précision des mesures	115
<b>III.LES SYSTEMES D'ADSORPTION</b>	116
III.1.Introduction	116
III.2. Système "haute- pression" (n°1)	117
III.2.1.Description	117
III.2.2.Intérêt de ce système	117
III.3. Systèmes "mixtes" (n°2,3 et 4).	119
III.3.1.Principe	119
III.3.2.Description	119
III.4.Les bains thermostatés	122
<b>IV.ESTIMATION DES ERREURS DE MESURE.</b>	123

IV.1.Généralités	123
IV.2.Les volumes et températures du système.	124
IV.2.1.Erreurs dues aux volumes	124
-a-les volumes du système	124
-b-Le volume mort $V_m$	125
IV.2.2.Erreurs dues aux températures	126
-a- Variation de la température ambiante	126
-b-Variation de la température d'adsorption.	127
IV.3.Incertitude sur la pression.	127
IV.3.1.Précision des capteurs.	127
IV.3.2.Correction des gaz réels	127
IV.3.3.La transpiration thermique	128
IV.4.Isothermes à blanc	129
IV.5.Programme de saisie de données	129
<b>V. PREPARATION DES ECHANTILLONS DE GLACE</b>	<b>130</b>
V.1. Introduction	130
V.2.Fabrication des monocristaux.	131
V.3.Echantillons de glace broyée.	131
V.4.Echantillons obtenues par condensation de vapeur d'eau	132
V.5.Congélation de microgouttelettes surfondues..	132
V.6.Echantillons de neige naturelle	136
V.7.Méthode de recuits thermiques	136
<b>Chapitre IV: Influence de la méthode de fabrication de la glace et de son histoire thermique sur ses propriétés de surface. Implications atmosphériques</b>	<b>137</b>
<b>I.GENERALITES.</b>	<b>137</b>
I.1.Introduction.	137
I.2.Précision des mesures.	139
I.2.1.Influence de $V_m$ .	139
I.2.2.Influence de la pression.	141
-a-Précision des capteurs.	141
-b-Incertitude due à la correction de la transpiration thermique.	145
I.2.3.Isothermes à blanc.	146
I.3.Utilisation de l'équation BET.	147
I.4.Source d'erreurs liées aux échantillons à faible surface.	150
I.5.Calcul du recouvrement de surface du méthane.	153

<b>II.INFLUENCE DE LA METHODE DE PREPARATION SUR L'ADSORPTION.</b>	<b>154</b>
II.1.Types de glaces utilisées.	154
II.2.Adsorption du méthane à forts recouvrements.	155
II.2.1.Adsorption à 77,15K.	155
-a-Les isothermes d'adsorption.	155
-b-Caractéristiques BET des échantillons.	159
-Surface spécifique des échantillons-	159
-Chaleur nette d'adsorption BET-	162
II.2.2.Adsorption à 87,1K.	163
-a-Isothermes d'adsorption.	163
-b-Caractéristiques BET.	163
II.2.3.Détermination des chaleurs isostériques et des entropies d'adsorption.	164
-a-La chaleur isostérique.	164
-b-L'entropie différentielle d'adsorption-	167
-c-Conclusion.	167
II.3.Adsorption du méthane à faibles recouvrements.	168
II.3.1.Adsorption à 77,15K.	168
II.3.2.Adsorption à 87,1K.	169
II.3.3.Détermination des chaleurs isostériques.	169
II.4.Estimation d'une distribution énergétique des sites d'adsorption.	175
II.5.Influence du mode de fabrication de la glace sur sa capacité d'adsorption.	178
II.5.1.L'adsorption à forts recouvrements.	179
II.5.2.L'adsorption à faibles recouvrements.	181
<b>III.INFLUENCE DES RECUITS THERMIQUES.</b>	<b>183</b>
III.1.Introduction.	183
III.2. Les recuits thermiques.	183
III.3.Adsorption à forts recouvrements.	184
III.3.1.Adsorption à 77,15K.	184
-a-Recuits à 195K.	184
-b-Recuit à 238K.	184
III.2.2.Adsorption à 87K.	185
III.4.Adsorption à faibles recouvrements.	190
III.4.1.Echantillons étudiés.	190
III.4.2.Adsorption à 77,15K et 87,1K.	190
III.4.3.Evolution des chaleurs isostériques.	194

III.5. Influence des recuits thermiques sur les propriétés d'adsorption de la glace.	194
III.5.1. Adsorption à forts recouvrements.	199
III.5.2. Adsorption à faibles recouvrements.	200
-a-Rôle des dislocations émergentes.	202
-b-Présence de groupements hydroxyles libre.	202
-c-Marches et irrégularités géométriques.	205
-d-Effet de la réorganisation de la surface.	205
III.6. Conclusion.	206
IV. ETUDE DE LA SURFACE DES CRISTAUX DE NEIGE NATURELLE.	208
IV.1. Introduction.	208
IV.2. Les cristaux de neige.	208
IV.3. Adsorption de la neige à forts recouvrements.	211
IV.3.1. Adsorption à 77,15K.	211
IV.3.2. Adsorption à 87,1K.	212
IV.4. Adsorption à faibles recouvrements.	212
IV.4.1. Adsorption à 77,15K.	212
IV.4.2. Adsorption à 87,1K.	212
IV.5. Comparaison avec les glaces artificielles.	217
IV.5.1. Adsorption à forts recouvrements.	217
IV.5.2. Adsorption à faibles recouvrements.	220
IV.6. La surface de la neige.	221
IV.6.1. Les dislocations émergentes.	221
IV.6.2. Présence de groupements hydroxyles non compensés.	223
IV.6.3. Présence d'irrégularités géométriques de surface.	223
IV.6.4. Effet de l'incorporation d'impuretés atmosphériques.	223
IV.6.5. conclusion.	224
V. LA SURFACE DE LA GLACE.	225
VI. IMPLICATIONS ATMOSPHERIQUES.	226
VI.1. La formation de la glace troposphérique.	227
VI.1.2. La formation de la glace dans la stratosphère.	228
-a-Les nuages stratosphériques polaires (PSCs).	229
-Conditions de refroidissement-	229
-Formation des particules de glace des PSCs de type II-	229
-b-Les nuages de nacres.	230
V.1.4. Traînée de condensation des avions.	231
-a-Les traînée de condensations des avions.	231

-b-Impact sur la formation des nuages.	231
V.2. Conclusions et implications atmosphériques.	232
<b>CHAPITRE V: ADSORPTION DE HCl SUR LA GLACE A 195K</b>	237
I. GENERALITES	237
II. LA DISPARITION SAISONNIERE DE L'OZONE STRATOSPHERIQUE POLAIRE	238
II.1. L'ozone stratosphérique	238
II.2. Rappel sur la chimie de l'ozone dans la stratosphère non perturbée	240
II.2.1. Le mécanisme de Chapman	240
III.2.2. Les cycles catalytiques de destruction de l'ozone	242
II.3. La disparition saisonnière de l'ozone stratosphérique polaire	245
II.3.1. Découverte de la formation du trou d'ozone	245
II.3.2. La chimie hétérogène dans la stratosphère polaire	246
-a-Leschlorofluorocarbures	246
-b-La chimie hétérogène polaire	247
-c-Les cycles catalytiques spécifiques aux régions polaires	249
-d-Verification expérimentale de la théorie des cycles catalytiques	250
-e-Conclusions	251
II.4. Mesures d'adsorption de HCl sur la glace	251
II.4.1. Etudes de l'adsorption	251
II.4.2. Motivations de nos mesures	254
III. MISE AU POINT DE LA METHODE EXPERIMENTALE	256
III.1. Introduction	256
III.2. -Interactions avec les parois du système	257
III.2.1. Adsorption de HCl sur l'inox	257
III.2.2. Adsorption de HCl sur le verre	260
-a-Adsorption à la température d'adsorption	260
-b-Adsorption à température ambiante	260
III.3. Interaction avec la glace	262
III.3.1. Diffusion de HCl dans la glace.	264
III.3.2. Effet de la morphologie de la glace	265
III.4. Problème lié à l'écoulement des gaz dans le système volumétrique	268
III.5. Conclusion	269
IV. RESULTATS	270
IV.1. Généralités	270
IV.2. Mesures sur des échantillons de glace poudreuse	271

IV.3. Adsorption de HCl à 195K sur des glaces à texture non poreuse	273
IV.3.1. Introduction	273
IV.3.2. Type de glace utilisé	274
-a-Isotherme obtenue par la méthode des détentes indépendantes	276
-b-Isotherme obtenue par la méthode des détentes successives	276
IV.4. Conclusions	277
V. CONCLUSIONS ET PROSPECTIVES	277
V.1. L'adsorption de HCl sur la glace	277
V.2. Influence de la surface de la glace	278
CONCLUSIONS ET PROSPECTIVES	283
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	289
LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES	303
ANNEXE A	305

## Introduction

### La glace sur terre.

La surface de notre planète recouverte par la glace est d'environ 15 millions de km<sup>2</sup>, ce qui correspond à peu près à 10% de la surface des continents. Cette glace se présente principalement sous la forme de neige, de glaciers, de glace de mer et de calottes polaires. Elle constitue également une partie significative des aérosols atmosphériques [Hobbs, 1974; Goodman et al., 1989; Heymsfield et al; 1972]: environ la moitié des nuages est formée de cristaux de glace. Il s'agit de nuages naturels de haute altitude comme les cirrus qui se forment à des altitudes comprises entre 6000 et parfois 15000 m (régions de l'atmosphère où la température est comprise entre -25 et -57°C). On peut encore citer les cirrostratus qui font souvent suite aux cirrus entre 6000 et 7000 m d'altitude, et les cirrocumulus (5000 à 6000m). Les cumulus et les cumulonimbus sont des nuages à développement vertical dont la partie supérieure peut se trouver à des altitudes élevées (5000 à 10000 m) et être constituée de cristaux de glace. On peut rajouter à cette liste les nuages stratosphériques polaires ( ou Polar Stratospheric Clouds), ou encore les traînées de condensation d'origine anthropique, générées par les avions.

Les modes de formation de la glace atmosphérique sont variés. Dans la troposphère, les nuages sont principalement constitués de gouttelettes d'eau surfondues. Lorsque la température descend en dessous de -20°C, il y a généralement rupture de surfusion de certaines gouttelettes et formation de noyaux gelés [Pruppacher et Klett, 1978]. Ces particules solides peuvent jouer le rôle de noyaux de condensation autour desquels la vapeur d'eau vient se déposer pour former des cristaux de glace: on parle alors de croissance par effet Bergeron (1930). Les cristaux de glace ainsi formés peuvent précipiter et donner naissance à des cristaux et flocons de neige. Les phénomènes de givrage et d'impaction de gouttelettes surfondues sont également impliqués dans la formation de la glace atmosphérique. Dans ces conditions, les gouttelettes



d'eau surfondues gèlent instantanément lorsqu'elles heurtent les particules de glace déjà formées. Pour certains nuages, comme les cumulo-nimbus, ce mode de croissance peut concerner 100% des cristaux de glace les composant.

Des nuages se forment également à des altitudes les plus élevées (mésosphère, stratosphère ou haute troposphère). Dans ces régions de l'atmosphère, les températures sont la plupart du temps beaucoup trop basses ( $T < -40^{\circ}\text{C}$ ), ce qui ne permet pas de maintenir la présence de gouttelettes d'eau surfondues. La glace se forme alors par condensation directe de la vapeur d'eau autour de noyaux glaçogènes comme les aérosols sulfatés [Steele et al., 1983; Turco et al., 1989] de taille beaucoup plus petite (environ 0,1 mm).

### Les interactions gaz-glace dans la chimie atmosphérique.

La glace, en raison de son mode de formation et de sa forte présence dans l'atmosphère, a un impact significatif sur la chimie atmosphérique. Ainsi les interactions gaz-glace, dont l'adsorption fait partie, sont impliquées dans des processus chimiques atmosphériques.

La glace peut par exemple, au cours de sa croissance, favoriser la capture de gaz-traces atmosphériques [Huebert et al., 1983; Valdez et al., 1989; Thibert, 1996] par co-condensation de vapeur d'eau et du gaz incorporé, par solubilisation à l'équilibre ou encore par simple adsorption. Elle peut également avoir un rôle catalytique dans les réactions chimiques, comme celles liées à la formation du trou d'ozone dans la stratosphère polaire [Farman et al., 1985; Molina et al., 1987].

Les chutes de neige peuvent également, dans certaines régions du globe, s'accumuler pendant plusieurs milliers d'années et conduire à la formation de champs de neige permanents, des glaciers et des calottes polaires (Groenland et Antarctique). Lorsque la stratigraphie et la chronologie des précipitations solides sont conservées, l'étude de leur composition chimique peut délivrer des informations essentielles concernant la composition passée de l'atmosphère et ses variations [Legrand, 1994]. Cette analyse des espèces chimiques archivées dans la glace nécessite préalablement la connaissance pour chaque gaz de la fonction de transfert air-neige, c'est à dire la fonction reliant la composition de la neige à celle de l'atmosphère. Cette fonction tient compte de l'ensemble des processus physico-chimiques impliqués lors de l'interaction entre la phase gazeuse et le solide, dont fait partie l'adsorption.

#### -a-Répartition des composés atmosphériques.

Les interactions gaz-glace sont en partie responsables du partage des composés atmosphériques entre l'air interstitiel et les cristaux des nuages de glace. Elles peuvent modifier localement la composition de l'atmosphère, et limiter le temps de vie dans la troposphère de

certaines espèces solubles dans la glace comme HCl et  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et d'autres acides organiques.

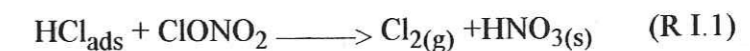
#### -b-Processus de chimie hétérogène.

Les processus hétérogènes se produisant entre les composés chlorés HCl,  $\text{ClONO}_2$  et la glace sont connus pour leur rôle dans la diminution saisonnière de l'ozone stratosphérique polaire [Solomon et al., 1986].

La stratosphère polaire connaît pendant l'hiver un refroidissement important qui permet la formation de nuages stratosphériques polaires (Polar Stratospheric Clouds). Les particules de ces nuages sont constituées d'une part d'un mélange liquide ou solide d'acide nitrique et d'eau (PSC de type I [Turco et al., 1989]), et d'autre part de glace (PSC de type II [Goodman et al., 1989]).

Un certain nombre de réactions chimiques hétérogènes vont se produire à la surface des particules des PSCs et conduire à la conversion de chlorures chimiquement inertes par rapport à la destruction de l'ozone (HCl et  $\text{ClONO}_2$ ), en chlorures chimiquement actifs ( $\text{Cl}_2$ , ClONO, HOCl).

Certaines de ces réactions nécessitent la présence de molécules de chlorure d'hydrogène adsorbées à la surface des particules de PSC [Solomon et al., 1986]:



Dans la réaction (R I.1), le nitrate de chlore  $\text{ClONO}_2$  provenant de la phase gazeuse réagit avec une molécule de HCl située à la surface d'une particule de PSC. Des molécules de chlore gazeux  $\text{Cl}_2$  sont alors produites et relâchées dans l'atmosphère. Elles peuvent ensuite être dissociées en chlore atomique Cl· et être impliquées dans des cycles catalytiques conduisant à la destruction de l'ozone stratosphérique polaire [Solomon et al., 1986].

#### -c-Composition chimique des carottes polaires.

Lorsque les cristaux de glace atteignent une taille suffisamment importante, ils acquièrent une vitesse de chute significative, peuvent tomber au travers du nuage, et atteindre le sol sous la forme de flocons de neige, de gouttes de bruine ou de pluie. Dans le cas de la neige, ces précipitations peuvent alimenter les manteaux neigeux des champs de neige permanents, des glaciers ou de la calotte polaire.

La composition chimique des précipitations est alors déterminée par l'ensemble des interactions qui se produisent entre la glace et l'atmosphère durant la formation du cristal et au cours de sa chute. La fonction qui relie la composition de l'atmosphère à celle de la neige est

appelée la fonction de transfert air-neige. Par conséquent si l'on veut interpréter correctement la composition des carottes polaires par rapport à la composition passée de l'atmosphère [LeGrand, 1994], il est nécessaire de connaître précisément la contribution de chacun des processus impliqués dans la fonction de transfert air-neige.

### Connaissance de la surface de la glace.

Parmi l'ensemble des processus physico-chimiques qui se produisent entre la glace et l'atmosphère, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'adsorption qui met en jeu la surface de la glace. L'importance de ce phénomène dans la chimie atmosphérique a récemment motivé de nombreuses études de laboratoire [Abbatt et al., 1992] qui tendent à élucider et à quantifier les processus hétérogènes se produisant à sa surface. Dans ces études, les interactions gaz-surface sont mesurées sur des glaces artificielles fabriquées au laboratoire selon différentes méthodes de préparation. Ces glaces, pouvant être obtenues par condensation de vapeur d'eau sur une surface refroidie [Chu et al., 1993; Hanson et Ravinshankara, 1992], par congélation de microgouttelettes d'eau [Sommerfeld et Lamb, 1986] ou par broyage mécanique de monocristaux [Ocampo et Klinger, 1983; Schmitt et al., 1987], présentent la plupart du temps des surfaces spécifiques élevées.

Les résultats de ces études sont ensuite extrapolés à l'atmosphère et utilisés dans des modèles de chimie atmosphérique. Cette extrapolation suppose implicitement que la glace fabriquée en laboratoire possède les mêmes propriétés de surface que la glace naturelle. Cette hypothèse n'a jusqu'à présent pas été vérifiée bien qu'elle soit essentielle pour la compréhension de la chimie hétérogène atmosphérique. Ceci nous a conduit à effectuer le travail présenté dans ce mémoire qui est principalement axé sur l'étude des propriétés d'adsorption de différents types de glaces.

Afin de tester l'influence de la méthode de préparation de la glace et de son histoire thermique sur ses propriétés de surface, nous avons mis au point une méthode expérimentale qui nous a permis de sonder la surface de la glace. Cette méthode consiste à mesurer l'adsorption du méthane à 77,15K et 87,1K, à l'aide d'une méthode volumétrique modifiée.

Lorsque l'adsorption est mesurée avec des pressions de CH<sub>4</sub> relativement élevées (0,01torr < P < 10torr), elle correspond à la formation de 0,05 à plusieurs monocouches. Pour des pressions plus faibles comprises entre 10<sup>-7</sup> et 10<sup>-3</sup> torr, elle correspond à des recouvrements variant entre 10<sup>-5</sup> et 10<sup>-2</sup> monocouche.

Ces études ont été effectuées sur des glaces que nous avons fabriquées au laboratoire et sur des échantillons de neige naturelle. L'étude comparative des isothermes d'adsorption du

méthane a permis de déterminer l'influence de la méthode de préparation de la glace sur ses propriétés de surface, et de les comparer à celles de la glace naturelle. L'influence des recuits thermiques sur la capacité d'adsorption de la glace a également été étudiée. Suite à la présentation des résultats, une discussion est abordée concernant les implications atmosphériques de cette étude, et la conséquence de l'utilisation de glaces artificielles pour simuler les glaces naturelles.

**Dans le premier chapitre**, nous avons rappelé les différents mécanismes d'adsorption des gaz sur le solide ainsi que les théories s'y rapportant.

**Le deuxième chapitre** est consacré à une présentation de la glace hexagonale et plus particulièrement à une étude bibliographique sur les connaissances des propriétés de sa surface. Ce chapitre permet de mettre en avant les disparités et les désaccords qui existent entre les travaux précédents. Il montre ainsi la nécessité de réaliser de nouvelles études.

**Dans le troisième chapitre**, nous présentons l'appareillage expérimental qui a permis de réaliser cette étude. Les techniques utilisées pour les mesures des pressions de gaz sont décrites, et plus particulièrement celle employant la spectrométrie de masse pour déterminer les faibles pressions partielles. Les paramètres qui définissent la précision des mesures et les limites d'utilisation de nos systèmes sont présentés.

Les procédés de fabrication des différents types de glaces hexagonales que nous avons étudiées sont également détaillés, ainsi que la méthode de recuit utilisée pour faire varier l'histoire thermique des échantillons.

**Dans le quatrième chapitre** nous avons comparé les propriétés d'adsorption de différentes glaces synthétisées au laboratoire ou naturelles (broyées sous vide à 77K, obtenues par gelage de gouttelettes d'eau en surfusion et sur des échantillons de neige naturelle prélevés près de notre laboratoire). Pour cela nos mesures ont été réalisées à basses températures (77,15K et 87,1K) afin que les glaces adsorbent des quantités de gaz suffisamment importantes, et que l'on puisse considérer la structure de la surface cinétiquement stable au cours de la mesure [Schmitt, 1986].

La comparaison de ces différents résultats nous a permis de définir l'influence que peut avoir la méthode de fabrication sur la capacité d'adsorption d'une glace. La même étude a ensuite été effectuée sur des échantillons recuits à différentes températures afin de déterminer cette fois-ci l'influence de l'histoire thermique.

Pour conclure, nous avons essayé de montrer dans quelle mesure les propriétés de surface de la glace que nous avons observées à basses températures (77,15K et 87,1K) sont valables pour les glaces atmosphériques, qui sont placées à des températures plus élevées (188K-273K).

Le cinquième chapitre permet d'utiliser les connaissances acquises au cours du chapitre IV pour mesurer l'adsorption de HCl pour des faibles pressions et à  $T=195\text{K}$ . Cette étude est effectuée dans le but principal de comprendre les processus chimiques impliqués dans la destruction saisonnière de l'ozone stratosphérique polaire.

La cinétique de la réaction (R I.1) est en effet déterminée par la quantité de molécules de HCl disponibles à la surface de la glace. La connaissance de cette concentration à la surface des cristaux de glace atmosphériques ne peut pas être déterminée par des mesures *in situ*, du moins dans l'état actuel des techniques. Les seules données que l'on puisse obtenir sont des mesures d'adsorption effectuées en laboratoire où les conditions de température et de pressions partielles de la stratosphère polaire sont reproduites. Ceci a récemment motivé de nombreux travaux de laboratoire [Abbatt et al., 1992], mais aucun ne tient vraiment compte de l'état réel de la surface de glace qui est utilisée pour mesurer l'adsorption de HCl. Nous avons donc tenté dans ce chapitre de mesurer l'adsorption du chlorure d'hydrogène gazeux pour de très faibles pressions partielles proches de celles rencontrées dans la stratosphère polaire ( $P_{\text{HCl}}=5 \cdot 10^{-8}$  à  $10^{-7}$  torr) à  $195\text{K}$ .

Une conclusion permet enfin de faire la synthèse de l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude, et d'envisager les travaux pouvant la prolonger.

## Chapitre I

### Généralités sur l'adsorption.

#### I.GENERALITES.

Le terme d'adsorption a été utilisé pour la première fois par *Kayser en 1881*. Il décrit ainsi les interactions entre une phase gazeuse (adsorbant) et un solide (adsorbat) se produisant uniquement en surface, contrairement à l'absorption où les molécules de gaz pénètrent dans le volume.

Quelle que soit la nature des forces assurant la cohésion d'un solide, les atomes ou molécules qui sont situés en surface se distinguent de ceux situés dans le volume. A l'intérieur du réseau cristallin, chaque molécule (ou atome) subit une attraction moyenne qui est uniforme dans toutes les directions. En surface les conditions sont différentes, car, en l'absence d'attraction compensatrice vers l'extérieur, les molécules sont soumises globalement à une forte attraction perpendiculaire à la surface dirigée vers l'extérieur. L'adsorption d'un gaz sur une surface se produit donc spontanément car elle rétablit les forces qui manquent aux molécules superficielles.

## I.1. Nature de l'adsorption.

Lorsqu'une molécule gazeuse frappe un solide, elle peut rebondir de façon élastique pour retourner dans la phase gazeuse, ou se lier avec sa surface sous l'effet de son champ de forces attractives. Cette molécule peut demeurer en surface un certain temps  $\tau$  pour ensuite se désorber et retourner à l'état gazeux [De Boer, 1953]. L'équilibre d'adsorption résulte de l'équilibre dynamique entre ces deux phénomènes opposés: l'adsorption par la surface non recouverte et la désorption du gaz déjà fixé. Donc à tout instant, une quantité de gaz est adsorbée et une autre désorbée, sans qu'il y ait de variations du nombre de molécules de gaz retenues par la surface. Le temps de résidence  $\tau$  de la molécule en surface dépend de la température et de l'intensité des forces impliquées dans l'adsorption.

Ce paragraphe concerne les principaux types d'interactions qui se développent entre une molécule adsorbée et la surface du solide. Les forces qui sont à l'origine de l'adsorption sont du même type que celles impliquées dans les liaisons physico-chimiques usuelles [Israelachvili, 1985]. Les liaisons que l'on retrouve dans l'adsorption peuvent donc elles aussi être classées selon le type de forces impliquées, comme les liaisons covalentes ou électrostatiques. On distingue dans ces conditions deux types fondamentaux d'adsorption par les solides:

-Une adsorption dite *physique*, ou *physisorption*, où les liaisons, de type Van Der Waals, sont analogues à celles que l'on rencontre dans les liquides.

-Une adsorption dite *chimique*, ou *chimisorption*, qui correspond à la formation de véritables liens chimiques avec échanges d'électrons entre la molécule adsorbée et les éléments de la surface.

### I.1.1. L'adsorption physique.

L'adsorption physique est un processus qui met en jeu des énergies relativement faibles de l'ordre de quelques kJ/mol, comparables à celles impliquées dans le phénomène de condensation des gaz [Adamson, 1991]. Elle résulte donc essentiellement de la condensation de molécules à la surface du solide à des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante  $P_s$ . Ce phénomène est donc logiquement favorisé par une diminution de la température. La similitude des phénomènes de condensation et d'adsorption fait que la phase adsorbée est généralement formée de plusieurs "couches" moléculaires [De Boer, 1953]. La première "couche" est directement liée à la surface, alors que les suivantes sont plutôt liées entre elles à la manière des molécules dans les phases condensées. Dans ce type d'adsorption, les molécules

adsorbées ne subissent aucune dissociation. Les forces de Van Der Waals qui sont principalement responsables de la physisorption, comportent de multiples termes qui correspondent à différents types d'interactions [Adamson, 1991]: les forces de dispersion (§a), les forces répulsives (§b) et celles d'origine électrostatique (§c).

#### -a- l'énergie de dispersion.

Les mouvements des électrons des atomes ou des molécules produisent des moments dipolaires et multipolaires fluctuants. Lorsque deux particules se rapprochent l'une de l'autre ces moments instantanés produisent une énergie d'attraction  $E_{\text{disp}}$ . Cette énergie d'interaction, par suite des rapports qu'elle présente avec la dispersion optique, a été appelée par London (1930) "énergie de dispersion".

L'énergie de dispersion [Mahanty et Ninham, 1976] est produite par tous les types de molécules ou d'atomes, qu'ils soient inertes ou polaires. Elle n'est pas nécessairement la seule forme d'énergie impliquée dans les interactions gaz-surface, mais elle y contribue forcément de façon plus ou moins importante. Son intensité est fortement liée à la distance d'approche  $r$  qui sépare les deux particules qui vont interagir, selon l'expression simplifiée:

$$E_{\text{disp}} = -\frac{C_{\text{disp}}}{r^6} \quad (\text{E I.1})$$

avec

$$C_{\text{disp}} = f(\alpha, I) \quad (\text{E I.2})$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité et  $I$  le potentiel d'ionisation.

D'autres termes peuvent s'ajouter, en puissances supérieures de  $r$  [Gregg et Sing, 1982], si les molécules possèdent par exemple un moment quadripolaire ou si elles n'ont pas de symétrie sphérique.

#### -b- l'énergie de répulsion.

A l'opposé des forces d'attraction, se développent des *forces dites de répulsion* qui apparaissent essentiellement lors de l'interpénétration des nuages électroniques de chacune des deux particules. Cette énergie de répulsion  $E_{\text{rep}}$  [Young et Cromwell, 1962] s'exprime par un terme positif inversement proportionnel à une puissance élevée de la distance d'approche  $r$ . Pour décrire cette énergie, on utilise l'expression simplifiée:

$$E_{\text{rep}} = \frac{B}{r^{12}} \quad (\text{E I.3})$$

où B est une constante pour laquelle il n'existe pas d'expression théorique.

Dans des cas simples, il est possible d'estimer l'énergie d'interaction en ne tenant compte que des forces de dispersion et de répulsion (**figure I.1**) c'est ce que l'on appelle le "potentiel de Lennard-Jones"  $\epsilon(r)$ . [Lennard-Jones, 1937]:

$$\epsilon(r) = -\frac{C_{\text{disp}}}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (\text{E I.4})$$

Le diagramme présenté dans la **figure I.1** montre l'existence d'une distance d'équilibre  $r_0$  correspondant à une configuration énergétique minimale.

**-c-Energie d'origine électrostatique.**

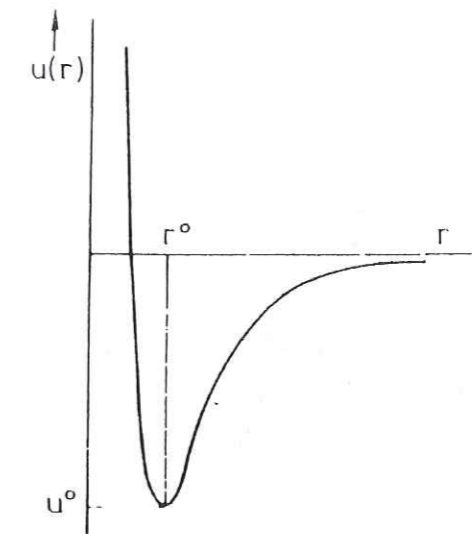
Si un champ électrique F est produit par la surface, comme dans le cas d'un cristal ionique, ou si la molécule de l'adsorbant possède un moment dipolaire permanent, un second type de forces de Van Der Waals peut apparaître [Derjaguin et al., 1987]. Il s'agit de forces d'attraction électrostatiques dues à l'interaction du champ électrique superficiel du solide avec les dipôles induits ou permanents des molécules de l'adsorbant.

Ainsi la présence d'un champ électrique superficiel F induit, sur une molécule non polaire, un dipôle  $\mu = \alpha F$  ayant la même direction que F, dont l'énergie d'interaction  $E_{\text{pol}}$  est donnée par la relation:

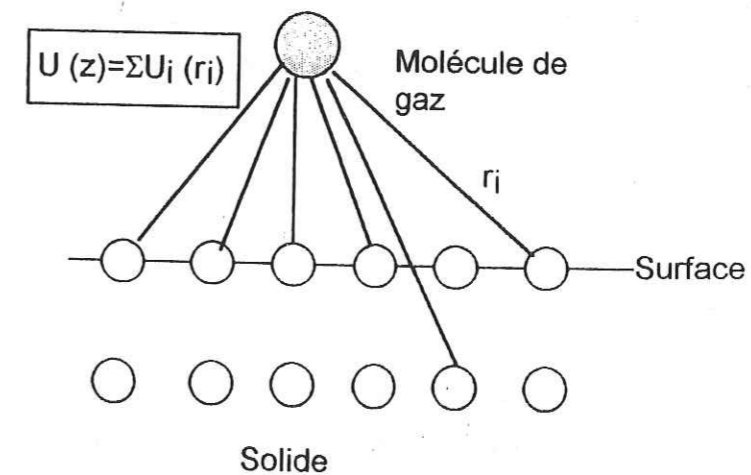
$$E_{\text{pol}} = -\frac{1}{2} \cdot \mu \cdot F = -\frac{1}{2} \cdot \alpha \cdot F^2 \quad (\text{E I.5})$$

**-d-L'énergie d'adsorption.**

L'énergie potentielle d'adsorption  $\phi$  [Adamson, 1991] correspond à la somme des interactions entre la molécule de gaz et les atomes de la surface situés au voisinage du point où la molécule s'adsorbe (**figure I.2**). Cette combinaison des forces d'attraction et de répulsion aboutit à la formation de puits de potentiel près de la surface où la molécule adsorbée peut être



**Figure I.1:** Energie d'interaction entre deux atomes (ou molécules). La combinaison des forces attractives et répulsives aboutit, pour une distance d'équilibre  $r_0$ , à la formation d'un puits de potentiel de profondeur  $U^0$  [d'après Steele (1974)].



**Figure I.2:** Interactions additives entre une molécule de la phase gazeuse et les atomes (ou molécules) superficiels d'une phase condensée.

piégée. Chacun des minima de potentiel dans le plan de la surface correspond à ce que l'on appelle un site d'adsorption.

L'énergie potentielle d'adsorption  $\varphi$  est estimée à partir des divers termes énergétiques que nous venons de décrire, selon:

$$\varphi = E_{\text{disp}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{pol}} \quad (\text{E I.6})$$

Les contributions respectives de ces interactions sont présentes à différents degrés selon la nature de l'adsorbant et de l'adsorbé. La contribution de  $E_{\text{pol}}$  est d'autant plus grande que le champ électrique développé par la surface est important ou que la molécule adsorbée présente un ou plusieurs moments polaires.

Aux interactions entre les molécules adsorbées et la surface peuvent également s'ajouter celles qui se produisent entre les molécules adsorbées elles-mêmes (**figure I.3**) [Fowler et Guggenheim, 1952]. Ces interactions appelées "interactions latérales" sont généralement favorisées par le fait qu'au sein d'une phase adsorbée les distances intermoléculaires sont souvent plus faibles qu'à l'intérieur de la phase gazeuse.

Elles peuvent donc faire varier l'énergie libre totale du système, et modifier l'énergie d'adsorption. Il est important de noter que ces interactions sont souvent différentes de celles se produisant entre les molécules au sein d'une phase condensée de l'adsorbé (liquide ou solide). Cette différence provient de la modification de la distribution électronique des molécules adsorbées par la surface.

### 1.1.2.1. l'adsorption chimique.

L'existence de l'adsorption chimique a été établie par Langmuir en 1918. Elle implique des énergies en général supérieures à 100 kJ/mol, c'est à dire du même ordre de grandeur que l'énergie des liaisons internes dans la molécule d'adsorbé ou dans le solide. Elle se traduit par la formation de réels liens chimiques entre la surface et les molécules de gaz adsorbées. S'agissant de liaisons chimiques réelles, la chimisorption est beaucoup plus spécifique que la physisorption.

Au cours d'une chimisorption, la surface se "remplit" au maximum d'une monocouche de molécules adsorbées. On observe parfois un nombre de couche supérieur, mais il s'agit alors

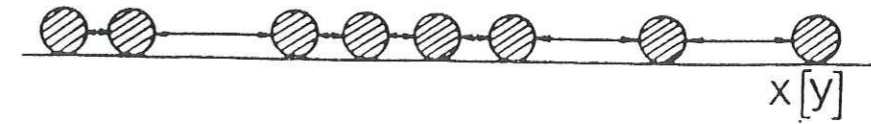


Figure I.3: Représentation simplifiée des interactions latérales pouvant s'instaurer entre les molécules adsorbées par la surface d'un solide.

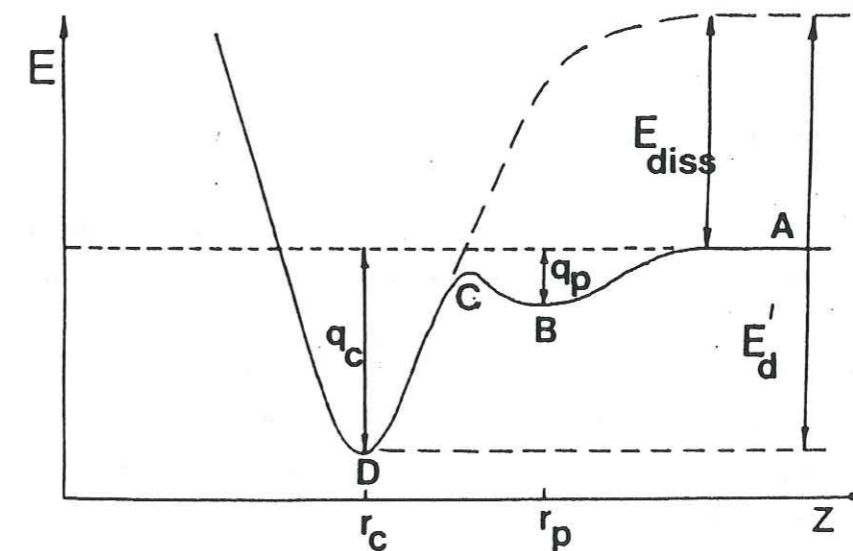


Figure I.4: Diagramme énergétique du processus de chimisorption durant laquelle la molécule de gaz passe par un état intermédiaire physisorbé appelé état précurseur (B).  $r_p$  représente la distance d'équilibre par rapport à la surface de l'état précurseur, et  $r_c$  celle de l'état chimisorbé (D). La chaleur d'adsorption est représentée par  $q_c$ . Pour passer de l'état précurseur à l'état chimisorbé la molécule doit franchir une barrière de potentiel de hauteur  $E_a$ .

d'adsorption du type physique pour les couches ultérieures. La chimisorption se produit le plus fréquemment à très basses pressions [Gregg et Sing, 1982].

La plupart du temps, les molécules qui se chimisorbent passent par un état intermédiaire physisorbé [Gregg et Ransay, 1969] appelé *état précurseur* (B) (**figure I.4**). L'état précurseur franchit ensuite une barrière de potentiel  $E_a$  (correspondant à l'énergie d'activation de la chimisorption) pour passer à l'état chimisorbé. Cette barrière peut être très faible (a) ou élevée (b), selon la position relative des puits de potentiel. Les fortes énergies mises en jeu peuvent permettre à la molécule de gaz adsorbée d'évoluer vers un état dissocié ou activé.

Dans le cas où l'énergie d'activation  $E_a$  est importante, la vitesse d'adsorption  $v_{ads}$  contient un terme d'activation:

$$v_{ads} = k_{ads} \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (E I.7)$$

où  $k_{ads}$  est une constante cinétique d'adsorption.

Cette énergie d'activation impose à l'adsorption chimique une vitesse d'autant plus petite que la température est basse. Il en résulte que, dans certaines conditions, l'équilibre peut ne pas être atteint étant donnée la durée limitée des expériences.

## I.2. Les isothermes d'adsorption.

La quantité de gaz  $N_{ads}$  adsorbée est dépendante de la nature des produits mis en présence, mais également de la surface totale  $S_T$  développée par le solide, de la pression  $P$  du gaz, et de la température  $T$ .

Généralement lors d'une étude expérimentale de l'adsorption, la température  $T$  et la surface  $S_T$  sont fixées afin de pouvoir s'intéresser uniquement à l'évolution de la quantité adsorbée  $N_{ads}$  avec la pression  $P$  de l'adsorbant. On obtient ainsi une courbe de variation de  $N_{ads}$  avec la pression d'équilibre  $P$ ; c'est l'*isotherme d'adsorption*:

$$N_{ads} = f(P)_T \quad (E I.8)$$

Les quantités de gaz adsorbées  $N_{ads}$  peuvent être exprimées en nombre de moles, de molécules ou en quantité de gaz ramenée à un volume exprimé en  $\text{cm}^3$  TPN, c'est à dire dans des conditions normales de température et de pression ( $T=273,15\text{K}$  et  $P=760$  torr). L'adsorption est fréquemment rapportée à l'unité de masse ou à l'unité de surface du solide, mais on peut aussi définir un pourcentage statistique de surface occupée par les molécules adsorbées.

Ce degré de recouvrement  $\Theta$  représente en fait le rapport du nombre de molécules adsorbées  $N_{ads}$  avec celui des molécules  $N_m$  correspondant à la formation d'une monocouche recouvrant complètement la surface:  $\Theta = N_{ads} / N_m$ .

Une classification des différentes catégories d'isothermes que l'on peut rencontrer pour la physisorption a été établie en 1940 [Brunauer et al., 1940]. Il semble d'après ces études qu'il existe principalement cinq types de courbes, représentées sur la **figure I.5**, auxquelles vient s'ajouter un sixième type d'isotherme "en escalier" (type VI) que l'on rencontre plus rarement.

Ces isothermes se distinguent tout d'abord par la forme de leur courbure lors de la formation de la première monocouche de gaz adsorbé. La présence d'un palier (isothermes de type II et IV) s'explique par la forte affinité de la surface du solide pour le gaz. Dans ce cas, on estime que l'adsorption en multicouches se produit seulement une fois la première monocouche formée à la surface du solide.

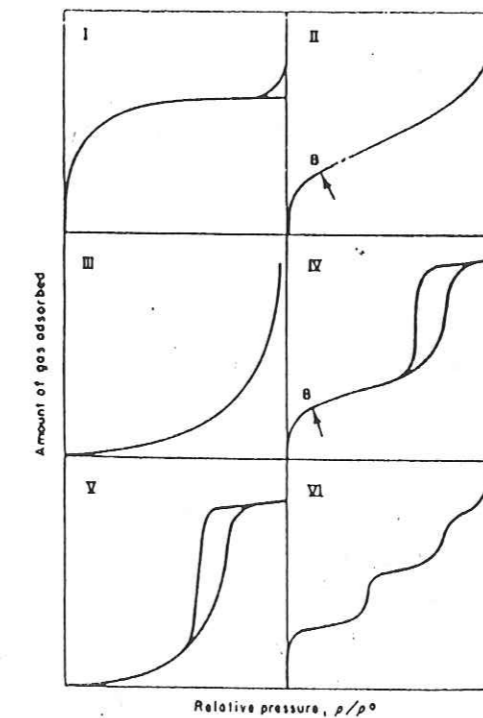


Figure I.5: Les six types d'isothermes d'adsorption de la classification B.D.D.T. (d'après Gregg et Sing (1982))

Dans le cas des courbes I, IV et V l'adsorption tend vers une limite quand la pression augmente. Au contraire, pour les courbes II et III, la quantité de gaz adsorbée croît indéfiniment au fur et à mesure que la pression se rapproche de la pression de saturation  $P_s$  du gaz à la température considérée.

Dans les cas I, II, et IV l'adsorption est déjà importante aux faibles pressions, alors que pour les courbes III et V, elle est plus faible. La présence quasi systématique d'une boucle d'hystérésis dans les isothermes de types IV et V montre que les processus d'adsorption qui s'y produisent sont distincts et correspondent à l'adsorption par des solides poreux.

Le type de courbe I se rencontre surtout dans des cas d'adsorption chimique, et les courbes II, III, et IV correspondent à des adsorptions physique.

### I.3. Fonctions thermodynamiques de l'adsorption.

#### I.3.1. La chaleur isostérique $q^{st}$

Nous avons vu précédemment que la combinaison des forces d'attraction et de répulsion entre les molécules de gaz et la surface du solide aboutissait à la formation de puits de potentiel près de la surface. La molécule qui s'approche de la surface est tout d'abord accélérée sous l'effet des forces d'attraction, puis ralentie par les forces de répulsion: elle peut ainsi être piégée dans un puits de potentiel.

Si l'on choisit comme zéro d'énergie potentielle, l'énergie d'une molécule infiniment éloignée de la surface, l'évaluation de l'énergie d'adsorption  $E_d$  revient à mesurer la profondeur des puits de potentiel, qui peut être plus ou moins accusée en certains points de la surface (on parle alors de "sites d'adsorption"). Cette profondeur dépend, de la même façon que les différents termes énergétiques décrivant l'adsorption, de la nature du solide et de celle du gaz.

Des mesures calorimétriques permettent d'accéder expérimentalement à la chaleur  $q^w$  libérée lors du processus d'adsorption. Une quantité différentielle, la chaleur isostérique  $q^{st}$ , peut aussi être calculée à partir d'isothermes mesurées à différentes températures. Cette deuxième méthode, que nous avons préféré à la méthode calorimétrique, est déduite de raisonnements thermodynamiques développés essentiellement par Hill (1946). Elle est présentée dans ce paragraphe.

La comparaison, à degré de recouvrement  $\Theta$  constant, des pressions d'équilibre du gaz à différentes températures permet tout d'abord d'obtenir les courbes dites "isostères":

$$P = f(T)_{\Theta} \quad (\text{E I.9})$$

Si l'on suppose ensuite que la phase adsorbée est en équilibre avec le gaz, l'effet des variations infinitésimales de la pression  $dP$  avec la température  $dT$  à  $\Theta$  constant, suivent la relation de Clausius-Clapeyron, selon:

$$-\frac{\Delta H}{T} \cdot \partial T = \frac{(H_g - H_{ads})}{T} \cdot \partial T = \frac{\Delta V}{\partial P} \quad (\text{E I.10})$$

Si  $\Delta V = (V_g - V_{ads})$  représente la variation de volume qui accompagne l'adsorption, et  $\Delta H = (H_{ads} - H_g)$  la variation d'enthalpie entre les phases adsorbée et gazeuse, cette expression devient:

$$-\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{\Theta} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (\text{E I.11})$$

Si l'on néglige le volume molaire du corps adsorbé par rapport à celui de la phase gazeuse ( $V_g \gg V_{ads}$ ) que l'on suppose parfaite, on peut écrire:

$$\Delta V = \frac{RT}{P} \quad (\text{E I.12})$$

et, par suite:

$$\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{E I.13})$$

Les isostères permettent de définir  $(\partial P / \partial T)$  et d'exprimer directement les chaleurs d'adsorption  $q^{st}$ , selon:

$$q^{st} = \Delta H = -RT^2 \cdot (\partial \ln P / \partial T)_{\Theta} \quad (\text{E I.14})$$

où  $q^{st}$  est la chaleur isostérique d'adsorption.

Ce type de mesure peut se réaliser avec au minimum deux isothermes d'adsorption mesurées à deux températures  $T_1$  et  $T_2$  proches l'une de l'autre, dans lequel on suppose  $(H_g - H_{ads})$  constant. Pour un recouvrement  $\Theta$  déterminé, on repère les deux valeurs correspondantes aux pressions  $P_1$  et  $P_2$ , l'équation E I.14 s'écrit alors:



$$\ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{1}{R} \frac{H_g - H_{ads}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (\text{E I.15})$$

Il faut remarquer que  $q^{st} = -\Delta H$ , et représente la chaleur dégagée au cours de l'adsorption. Elle correspond donc à la chaleur d'un processus à la fois isotherme et isobare.

### 1.3.2. L'entropie différentielle d'adsorption

Une autre grandeur thermodynamique peut être également déduite des isothermes d'adsorption, il s'agit de l'entropie différentielle d'adsorption  $\Delta S$ . Cette entropie différentielle  $\Delta S$  peut être calculée en prenant comme état de référence l'état condensé du gaz (soit  $\Delta S = S_{ads} - S_{cond}$ ), ce qui permet de comparer les mobilités des molécules placées dans la phase adsorbée et dans la phase condensée du gaz.

A l'équilibre, le potentiel chimique en phase gazeuse et de la phase adsorbée est équivalent, et la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  est nulle, soit:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0 \quad (\text{E I.16})$$

La perte d'entropie subie par une molécule adsorbée est donc reliée à la chaleur isostérique selon la relation:

$$q^{st} = H_g - H_{ads} = -T (S_{ads} - S_g) \quad (\text{E I.17})$$

Si l'on prend l'état liquide du gaz comme état de référence, il est possible d'exprimer la différence d'entropie entre la phase adsorbée et la phase liquide [Hill, 1946]:

$$\Delta S = -\frac{1}{T} \left[ q^{st} - q_L + RT \ln \left( \frac{P}{P_s} \right) \right] \quad (\text{E I.18})$$

où  $L$  est la chaleur de liquéfaction du gaz à la température  $T$  et  $X = P/P_s$  la pression relative du gaz.

Le principal intérêt du calcul de  $\Delta S$  est de suivre son évolution avec  $\Theta$  pour décrire l'état de la phase adsorbée au cours du "remplissage" de la surface.

## II. ADSORPTION SUR LES SOLIDES NON POREUX POSSEDANT DES SURFACES HOMOGENES.

Un grand nombre de travaux théoriques et expérimentaux [Gregg et Sing, 1982; Adamson, 1991] ont été effectués afin d'interpréter les isothermes d'adsorption obtenues sur des surfaces homogènes. Dans ce chapitre, nous rappelons brièvement les différentes théories auxquelles nous avons fait référence pour interpréter nos résultats expérimentaux.

Les isothermes théoriques présentées dans ce chapitre sont obtenues à partir de considérations cinétiques et statistiques. Elles sont utilisées pour modéliser les quantités de gaz adsorbées par une surface en fonction de la pression et de la température.

Les solides utilisés pour ces modèles doivent posséder un nombre déterminé de sites d'adsorption par unité de surface. Nous avons raisonné en considérant également que tous les sites d'adsorption de la surface possèdent la même énergie (ou que tous les puits de potentiel sont caractérisés par une même profondeur).

### II.1. L'adsorption en monocouche.

Dans ce chapitre quelques isothermes d'adsorption théoriques, correspondant à une adsorption limitée à la formation d'une seule monocouche (soit  $\Theta = 1$ ), sont présentées.

#### II.1.1. L'isotherme de Henry.

Cette isotherme linéaire est semblable à celle de la dissolution des gaz dans les liquides. Elle est généralement observée à basses pressions et à faibles recouvrements  $\Theta$ . Elle suppose que le gaz est parfait, et que la phase adsorbée est assez diluée en surface pour qu'il n'y ait pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées. D'après des considérations statistiques [Steele, 1974], Wilkins a proposé en 1938 l'expression suivante pour décrire cette isotherme:

$$N_{ads} = \frac{P \cdot \alpha \cdot d \cdot W_2}{RT \cdot W_1} \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) \quad (\text{E I.19})$$

où

P= pression d'équilibre du gaz

d= épaisseur de la couche adsorbée

$\alpha$ = fraction de la surface potentiellement adsorbante

$W_1, W_2$ =énergies internes du gaz libre et du gaz adsorbé

$\varepsilon$  = énergie potentielle d'adsorption présumée constante

A température constante, cette isotherme peut se réduire à l'expression:

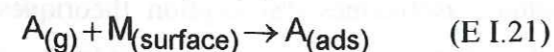
$$N_{\text{ads}} = K_H \cdot P \quad (\text{E I.20})$$

où  $K_H$  est appelée "constante de Henry".

### II.1.2.L'isotherme de Langmuir.

Cette isotherme est basée sur l'hypothèse de la monocouche localisée idéale [Langmuir, 1918] où chaque molécule est adsorbée sur un seul site avec une énergie définie, sans être influencée par la présence d'autres molécules adsorbées sur les sites voisins.

Bien que pouvant être retrouvée par la thermodynamique statistique, l'isotherme de Langmuir se démontre facilement à partir de considérations cinétiques. Langmuir suppose en effet qu'une molécule provenant de la phase gazeuse a une probabilité de s'adsorber si elle heurte une fraction de surface non occupée  $\Theta_0$ :



où  $A_{(g)}$  est une molécule à l'état gazeux,  $A_{(\text{ads})}$  une molécule de la phase adsorbée et M un site d'adsorption de la surface.

Si elle rencontre une fraction de surface déjà recouverte  $\Theta_1=1-\Theta_0$  elle rebondit de façon élastique vers la phase gazeuse.

La probabilité pour qu'une molécule de gaz quitte la phase adsorbée est proportionnelle à la valeur de  $\Theta_1$  avec un coefficient de proportionnalité  $k_{\text{des}}$ . Le terme  $k_{\text{des}}$  est en fait une constante cinétique de désorption dépendant à la fois de la nature du gaz et de la nature du solide.

La probabilité pour qu'une molécule vienne s'adsorber sur la surface "nue" est proportionnelle de la même manière à  $\Theta_0$ , mais également au nombre de chocs des molécules du gaz contre la surface. D'après la théorie cinétique des gaz, ce nombre de chocs est relié à la pression P pour un gaz parfait. La probabilité d'adsorption vaut alors  $k_{\text{ads}} \cdot P \cdot \Theta_0$ ,  $k_{\text{ads}}$  étant aussi une constante cinétique de la condensation du gaz dépendant de la nature du gaz et de la nature du solide. Un équilibre dynamique s'établit alors entre l'évaporation et la condensation selon la relation:

$$k_{\text{des}} \cdot \Theta_1 = k_{\text{ads}} \cdot P \cdot \Theta_0 \quad (\text{E I.22})$$

Si l'on considère que  $\Theta_0 = 1 - \Theta_1$ , l'expression (E I.22) devient:

$$\Theta_1 = \frac{k_{\text{ads}} \cdot P}{(k_{\text{des}} + k_{\text{ads}} \cdot P)} \quad (\text{E I.23})$$

Si toute la surface est recouverte par une monocouche de gaz adsorbé, le nombre de molécules de gaz adsorbées est  $N_m$ . Par contre lorsque la fraction de surface recouverte est  $\Theta_1$ , le nombre de molécules adsorbées devient équivalent à  $N_{\text{ads}} = \Theta_1 \cdot N_m$ . En comparant ces expressions on obtient l'isotherme de Langmuir :

$$N_{\text{ads}} = \frac{N_m \cdot b \cdot P}{1 + bP} \quad (\text{E I.24})$$

où  $b = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} = b_0 \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$ , Q étant l'énergie d'interaction,  $b_0$  une constante.

Le tracé expérimental de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression d'équilibre permet donc d'accéder à  $N_m$  et à un terme b dont la valeur est dépendante de l'énergie d'adsorption.

Cette isotherme est valable dans le cas idéal où le solide est parfaitement homogène et où l'adsorption est localisée. Cependant l'isotherme de Langmuir est fréquemment observée expérimentalement. La présence d'interactions latérales attractives (ou de répulsives), ou d'une hétérogénéité de surface, permet parfois de compenser les déviations du modèle. Il est intéressant également de noter que lorsque la pression est faible, on retrouve la linéarité de l'isotherme de Henry:

$$\Theta = b \cdot P \quad (\text{E I.25})$$

L'isotherme de Langmuir peut faire l'objet de variantes. Dans le cas d'une chimisorption il peut y avoir dissociation des molécules au cours de l'adsorption. Dans ces conditions pour qu'une molécule se chimisorbe, le site d'adsorption non occupé doit être entouré d'un ou plusieurs sites voisins libres. Si l'on applique le traitement de Langmuir on trouve alors l'expression suivante:

$$\Theta = \frac{\sqrt{k.P}}{1 + \sqrt{k.P}} \quad (\text{E I.26})$$

Aux faibles pressions, c'est à dire pour  $\sqrt{k.P} \ll 1$ , la quantité adsorbée augmente proportionnellement à la racine carrée de la pression.

## II.2. Adsorption en multicouche.

Les forces responsables de l'adsorption physique étant de même nature que celles qui conduisent à la condensation des gaz, il n'est pas surprenant qu'il puisse se produire une adsorption en multicouche, c'est à dire une adsorption sur des molécules déjà adsorbées. Ce phénomène, lorsqu'il se produit, rend plus complexe le traitement théorique de l'adsorption sur les surfaces homogènes.

### II.2.1. L'isotherme B.E.T.

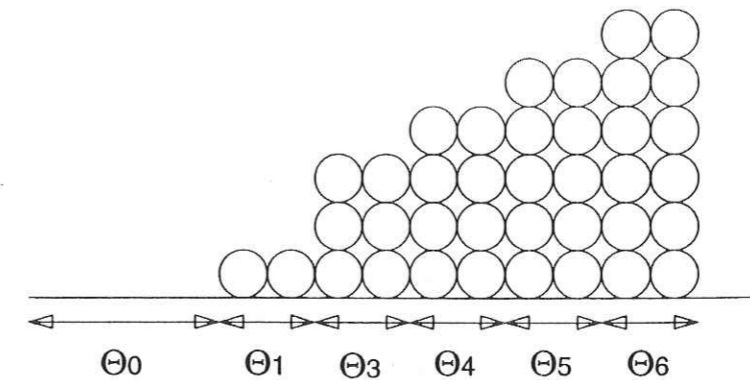
Cette isotherme est fréquemment utilisée. Elle constitue une extension du modèle de Langmuir à la multicouche, en formulant l'hypothèse selon laquelle une molécule déjà adsorbée peut servir elle-même de site d'adsorption à une autre molécule.

La démonstration de l'équation B.E.T. repose sur la démarche suivante [Brunauer *et al.*, 1940]:

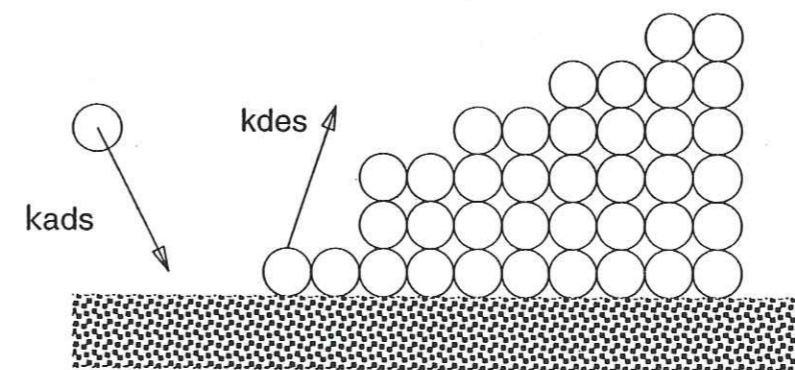
On suppose que la surface de l'adsorbant est divisée en fractions  $\Theta_0, \Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_i$  couvertes par 0, 1, 2 ou  $i$  monocouches comme le montre la **figure I.6**.

De même on considère qu'à tout moment, il y a équilibre d'adsorption-désorption entre la  $(i-1)^{\text{ème}}$  et la  $i^{\text{ème}}$  couche (**figure I.7**). Ces équilibres successifs peuvent être décrits grâce à l'expression suivante:

$$b_i.P.\theta_{i-1} = a_i.\theta_i \exp(-E_i / RT) \quad (\text{E I.27})$$



**Figure I.6:** Recouvrement de la surface par des molécules de gaz adsorbées d'après la théorie B.E.T. Ce modèle distingue les fractions de la surface  $\Theta_0, \Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_i$  recouvertes par respectivement 0, 1, 2 ou  $i$  couches.



**Figure I.7:** Représentation basée sur les hypothèses de la théorie B.E.T. de l'équilibre s'instaurant entre les différentes couches de l'adsorbant

où  $E_i$  est l'énergie nécessaire à l'évaporation d'une mole de la  $i^{\text{ème}}$  couche adsorbée.  $a_i$  et  $b_i$  sont des constantes de même nature que celles utilisées par Langmuir.

Si  $N_m$  est le nombre de molécules constituant une monocouche, le nombre total de molécules adsorbées devient:

$$N_{\text{ads}} = N_m \sum_{i=1}^n i \cdot \Theta_i \quad (\text{E I.28})$$

Pour calculer cette somme, on fait l'hypothèse simplificatrice que les valeurs  $a$ ,  $b$  et  $E$  sont équivalentes pour toutes les couches à partir de la seconde. On assimile ainsi les molécules de gaz adsorbées en multicouche à des molécules placées dans une phase condensée qui subissent des phénomènes classiques d'évaporation-condensation. On a donc:

$$\left. \begin{array}{l} E_1 = E_{\text{ads}} \\ E_{i+1} = E_L \end{array} \right\} \quad (\text{E I.29})$$

et:

$$\frac{b_1}{a_1} \neq \frac{b_{i+1}}{a_{i+1}} = \frac{b}{a} \quad (\text{E I.30})$$

En combinant les équations (I.27) et (I.29), et (I.30) on obtient:

$$\Theta_i = \Theta_0 \left( \frac{b}{a} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right) \right)^{i-1} \cdot \left( \frac{b_1}{a_1} \cdot P \cdot \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) \right) \quad (\text{E I.31})$$

Si l'on définit:

$$X = \frac{b}{a} \cdot P \cdot \exp(E_L / RT) \quad (\text{E I.32})$$

et:

$$C = \left( \frac{a \cdot b_1}{b \cdot a_1} \right) \exp\left[ \frac{(E_1 - E_L)}{RT} \right] \quad (\text{E I.33})$$

On peut exprimer de façon générale, à l'aide des équations E I.31, E I.32 et E I.33,  $\Theta_i$  en fonction de  $\Theta_0$ :

$$\theta_i = X^i \cdot C \cdot \theta_0 \quad (\text{E I.34})$$

Par ailleurs, la somme des fractions de surface  $\Theta_i$  partielles couvertes par 0,1...i monocouches peut s'écrire:

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_i = \theta_0 \cdot \left( 1 + C \sum_{i=1}^n X^i \right) = 1 \quad (\text{E I.35})$$

On peut ensuite définir le nombre de molécules adsorbées:

$$\frac{N_{\text{ads}}}{N_m} = \sum_{i=1}^n i \cdot \theta_i = C \cdot \theta_0 \sum_{i=1}^n i \cdot X^i \quad (\text{E I.36})$$

En combinant les équations E I.35 et E I.36, et en faisant tendre  $n$  vers l'infini, on obtient l'équation B.E.T.:

$$N_{\text{ads}} = \frac{C \cdot N_m \cdot P}{(P_s - P) \cdot (1 + (C - 1) \cdot P_s)} \quad (\text{E I.37})$$

Ou encore:

$$\theta = \frac{C \cdot (P / P_s)}{(1 - (P / P_s)) \cdot (1 - X + C(P / P_s))} \quad (\text{E I.38})$$

La constante  $C$  sera appelée la "constante B.E.T". Elle représente le rapport entre le temps de séjour des molécules adsorbées dans la première monocouche et le temps de séjour de ces molécules dans les couches supérieures. Elle permet surtout d'accéder, moyennant certaines hypothèses simplificatrices, à la chaleur nette d'adsorption  $\Delta Q = E_{\text{ads}} - E_L$  que nous présentons au cours du paragraphe suivant.

Il est facile de montrer que, lorsque les pressions deviennent faibles par rapport à  $P_s$ , l'équation prend une forme semblable à celle de Henry. En effet si  $P$  est négligé devant  $P_s$ ,  $C(P/P_s) \ll 1$ , soit:

$$\Theta = C \cdot (P/P_s) \quad (E I.39)$$

### II.2.2. Applications de la théorie BET.

L'équation BET peut être mise sous la forme suivante:

$$Y = \frac{P/P_s}{N_{ads} \cdot (1 - P/P_s)} = \frac{1}{N_m \cdot C} + \frac{C-1}{N_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s} \quad (E I.40)$$

Cette expression montre que si l'on porte les valeurs de  $Y$  en fonction de  $P/P_s$ , nous allons obtenir une droite (figure I.8). Cette linéarité est très souvent vérifiée dans l'intervalle de pressions relatives  $0,05 < P/P_s < 0,35$ , lorsque l'isotherme d'adsorption est de type II ou III.

Cette droite a pour ordonnée à l'origine  $i=1/CN_m$  et une pente de valeur  $p=(C-1)/(CN_m)$ . De cette ordonnée à l'origine et de la pente on déduit aussitôt les valeurs de  $N_m=1/(i+p)$  et de  $C=1/N_m \cdot i$ . Comme nous allons le voir, ces valeurs permettent d'accéder aux valeurs de  $N_m$  et  $\Delta Q$ .

#### a. Détermination de l'aire totale des solides.

L'évaluation de la surface développée par un solide à partir de l'équation B.E.T. est basée sur la détermination de la quantité de gaz adsorbée  $N_m$ . La connaissance de l'aire  $\sigma$  occupée par chaque molécule adsorbée sur la surface permet d'atteindre l'aire totale  $S_T$  du solide selon:

$$S = N_m \cdot \sigma_0 \quad (E I.41)$$

où  $\sigma_0$  est la surface de recouvrement d'une molécule de gaz adsorbée

L'azote  $N_2$  à 77K, possédant un recouvrement  $\sigma_{N_2} = 16,2 \text{ \AA}^2$ , est le gaz le plus souvent utilisé pour évaluer les surfaces des solides [Mc Clellan et Harnsberger, 1967; Pierce et Ewing, 1964; Amati et Kovats, 1987]. Son utilisation sur la plupart des solides s'est fréquemment révélée satisfaisante [Brunauer et al., 1966; Brunauer, 1969; Gregg et Sing, 1982]. Pour la plupart des autres adsorbats, principalement si leur adsorption est non-localisée,

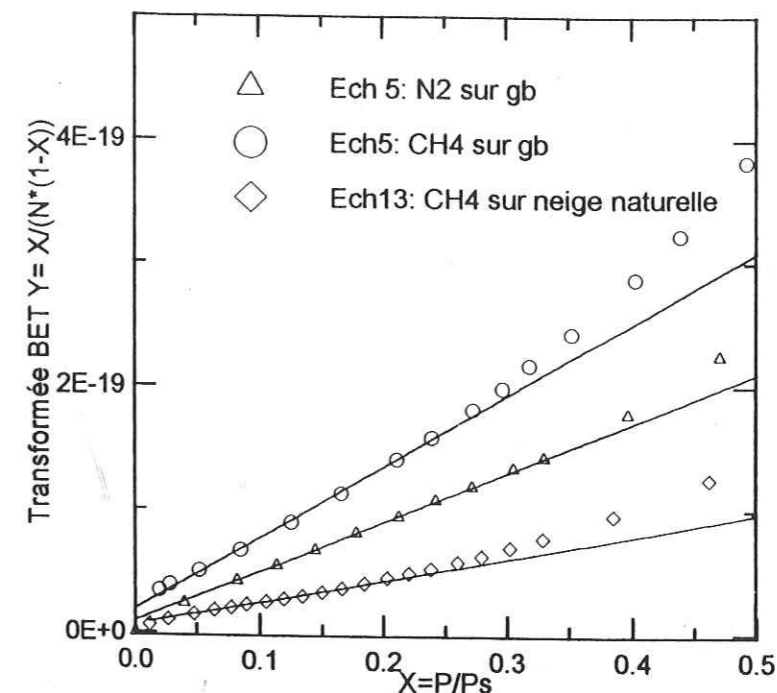


Figure I.8: Transformées BET obtenues au cours de notre étude à partir des isothermes d'adsorption du méthane ou de l'azote à 77,15K sur des échantillons de glaces broyées; p et l représentent respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la transformée BET.

les valeurs de surfaces qu'ils permettent de calculer sont différentes de celles mesurées avec l'azote et  $\sigma_{N_2}=16,2\text{\AA}^2$ . Ceci a conduit à utiliser l'azote comme adsorbat standard à 77,15K [Gregg et Sing, 1982].

La théorie BET est donc une méthode fiable pour la mesure de la surface développée par les solides. La précision est d'autant plus grande que les isothermes possèdent une courbure marquée (isotherme de type II). Des facteurs tels que l'adsorption localisée, l'orientation des molécules adsorbées, leur polarité ou les interactions latérales peuvent cependant affecter la précision des mesures de surface et modifier les valeurs de S.

**b. La chaleur nette d'adsorption B.E.T.**

D'après la théorie BET nous avons:

$$C = \frac{a \cdot b_1}{b \cdot a_1} \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (E I.42)$$

On considère souvent que le rapport  $a_1 b_L / b_1 a_L$  diffère peu de l'unité, bien que certains auteurs pensent au contraire qu'il peut fluctuer de 0,02 à 20 [Gregg et Sing, 1982]. Ceci permet cependant d'écrire de façon approximative:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (E I.43)$$

De la valeur de C, on peut déduire la valeur de  $\Delta Q = E_1 - E_L$ , qui représente l'excès de chaleur d'adsorption de la première monocouche par rapport à celle des couches supérieures.

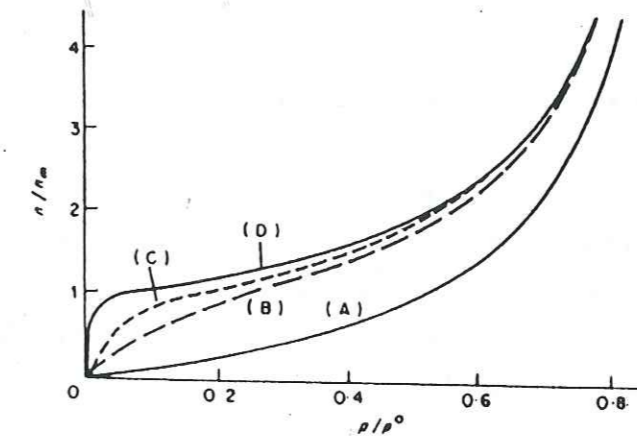
Cette énergie est obtenue à partir de données expérimentales dans un domaine restreint de pressions relatives ( $0,05 < P/P_0 < 0,35$ ), qui correspond approximativement au domaine de formation de la monocouche. Si l'on admet que  $E_L$  est équivalent à la chaleur latente de liquéfaction,  $(\Delta Q + E_L)$  peut donc être comparée à la chaleur moyenne d'adsorption de la première monocouche.

Plus la valeur de C est importante plus la distinction entre l'adsorption de la première monocouche et la condensation des nombreuses couches suivantes est marquée. La **figure I.9**

montre l'influence de la constante C sur la forme de l'isotherme. Le calcul montre que lorsque C est supérieure à 2, on obtient plutôt une isotherme de type II ou IV, alors que pour  $C < 2$  l'isotherme est du type III ou V:

-Lorsque  $C > 2$  la théorie rend compte des isothermes de type II où l'on a  $E_1 \gg E_L$ . Les monocouches supérieures ne se remplissent qu'une fois la première monocouche complètement formée. Quand C augmente on observe une courbure de l'isotherme de plus en plus prononcée jusqu'à  $N_{ads} = N_m$ .

-Il peut arriver que C soit inférieure à 2, c'est à dire que la valeur de  $E_{ads}$  soit proche de celle de  $E_L$ . Ceci est dû au fait que la surface présente peu d'affinité pour le gaz: l'adsorption se produit alors indifféremment sur la surface du solide ou sur les molécules de gaz déjà adsorbées.



**Figure I.9:** Influence de la valeur de la constante B.E.T. C sur la forme de l'isotherme d'adsorption. Les courbes sont calculées à partir de l'équation B.E.T. pour différentes valeurs de C: (A) C=1; (B) C=11; (C) C=100; et (D) C=1000 [D'après Gregg et Sing (1982)].

**c. Critiques du modèle BET.**

Les critiques de cette théorie proviennent du fait qu'elle utilise un grand nombre d'hypothèses simplificatrices. Elle suppose par exemple que l'adsorption se produit sur une surface énergétiquement homogène ce qui est, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, rarement le cas. Ce modèle ignore aussi la présence des interactions latérales entre les molécules adsorbées. L'hypothèse selon laquelle les couches de la phase adsorbée situées au-

delà de la première sont assimilables à une phase condensée, est également très controversée. Elle conduit généralement à une surestimation de l'adsorption au-delà de la monocouche.

Ces hypothèses sont responsables d'une déviation des valeurs de la chaleur d'adsorption  $\Delta Q$  ainsi que des valeurs de la surface du solide.

### III. ADSORPTION SUR DES SOLIDES NON POREUX POSSEDANT DES SURFACES HETEROGENES.

L'expérience a montré que les isothermes théoriques utilisant l'hypothèse d'une surface homogène sont applicables dans un domaine de pressions restreint. Des écarts très marqués apparaissent ainsi aux basses pressions, mais sont également observés pour des pressions plus élevées. (figure I.10). Les déviations sont aux basses pressions, généralement attribuées à l'hétérogénéité énergétique des surfaces réelles; les déviations aux pressions plus élevées sont souvent attribuées aux interactions latérales (§ I.1.1).

#### III.1. Définition de l'hétérogénéité énergétique de surface.

Nous savons déjà, avec le modèle BET, que la chaleur d'adsorption de la première monocouche est parfois différente de celle des suivantes. Il arrive également que l'on observe des variations de cette chaleur durant la formation de la première monocouche elle-même. Ceci a été interprété [Adamson, 1991] comme une conséquence de l'hétérogénéité énergétique de la surface, l'adsorption se faisant d'abord sur les sites où l'adsorption est la plus énergétique et ensuite sur ceux dont l'énergie est plus faible.

Les causes de cette hétérogénéité sont multiples: elle peut être reliée aux différentes propriétés d'adsorption des faces cristallographiques composant la surface, à la présence de défauts de surface, à la structure moléculaire de la surface, ou encore à sa polarité. De plus, même si la surface peut être considérée comme homogène, les interactions ou répulsions s'exerçant entre les molécules adsorbées peuvent faire varier les valeurs de  $q^{st}$ .

#### III.2. Isothermes théoriques.

Ces isothermes doivent nous permettre de traiter correctement les données expérimentales dans les domaines de pressions et de recouvrements  $\Theta$  où les isothermes stipulent des surfaces homogènes ne sont plus valables.

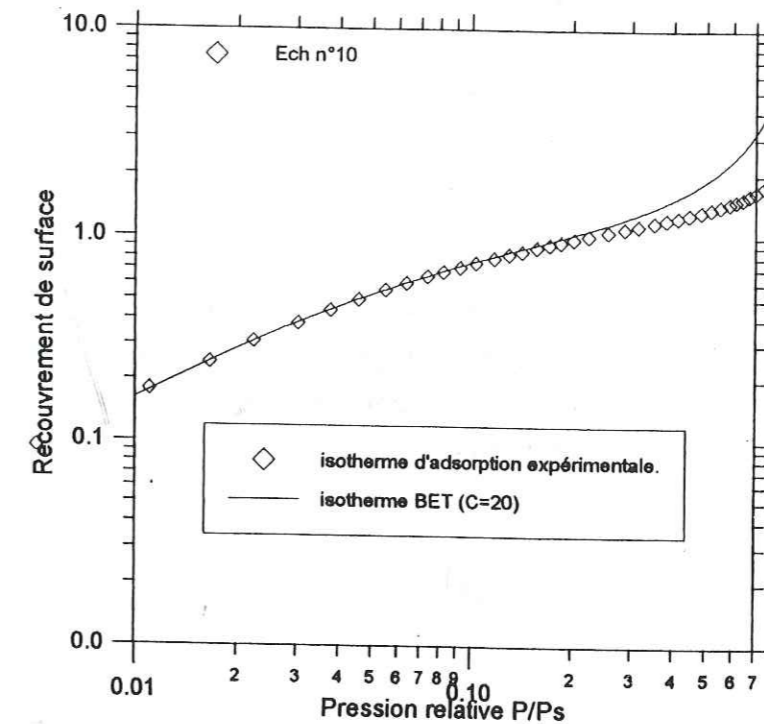


Figure I.10: Déviation d'une isotherme d'adsorption théorique du type BET (avec C=20) par rapport aux données expérimentales obtenues au cours de notre étude avec la mesure d'adsorption du méthane à 77,15K sur un échantillon de glace broyée.

### III.2.1.L'isotherme de Freundlich.

D'un point de vue pratique, cette isotherme est valable pour un recouvrement proche de la monocouche [Freundlich, 1932]. La principale hypothèse, permettant d'établir l'isotherme de Freundlich, est de supposer la surface de l'adsorbant comme une juxtaposition de surfaces élémentaires  $n_{qi}$  caractérisées par une énergie d'adsorption  $q_i$  [Ross et Oliver, 1956]. On postule ensuite que le traitement de Langmuir (§ II.2) s'applique à chacune de ces surfaces élémentaires (on parle d'isotherme locale), c'est à dire:

$$\frac{n_i}{n_{qi}} = \frac{k_i \cdot P}{1 + k_i \cdot P} \quad (\text{E I.44})$$

où  $n_{qi}$  représente le nombre total de sites sur l'élément de surface dont l'énergie d'adsorption est  $q_i$ , et  $n_i$  le nombre de molécules qui s'y adsorbent lorsque la pression d'équilibre est  $P$ .

Si les niveaux d'énergie sont infiniment rapprochés et si  $n_q$  représente la fonction de répartition des énergies d'adsorption, on peut établir:

$$n_q = n_0 \cdot \exp\left(\frac{-q}{q_m}\right) \quad (\text{E I.45})$$

où  $q_m$  est l'énergie d'adsorption la plus faible observée pour l'ensemble des sites. En intégrant cette expression, on obtient le taux de recouvrement:

$$\frac{N_{ads}}{N_m} = \int_{q_{min}}^{\infty} \frac{kP}{1+kP} n_q \cdot dq \quad (\text{E I.46})$$

Zeldovich (1935) a montré que cette intégration n'est pas possible, cependant une solution approximative est donnée par la relation:

$$\frac{N_{ads}}{N_m} = a \cdot P^{RT/q_m} \cdot n_0 \cdot q_m \quad (\text{E I.47})$$

qui n'est autre que l'isotherme de Freundlich dont la forme usuelle est:

$$\frac{N_{ads}}{N_m} = C \cdot P^{1/n} \quad \text{avec } n > 1 \quad (\text{E I.48})$$

En appliquant la relation de Clausius-Clapeyron à la relation (E I.48), on constate que la chaleur isostérique d'adsorption  $q^{st}$  diminue linéairement avec le logarithme de  $\Theta$ :

$$q^{st} = -q_m \cdot \ln\left(\frac{N_{ads}}{N_m}\right) + q_m \cdot \ln(n_0 \cdot q_m) \quad (\text{E I.49})$$

### III.2.2.L'isotherme de Dubinin-Raduskevich.

Cette isotherme, valable généralement pour des faibles recouvrements compris entre  $10^{-6}$  et  $10^{-2}$  monocouche, utilise un modèle relatif à la théorie du potentiel de Polanyi. Proposée initialement pour l'adsorption sur les solides microporeux, Kaganer a vérifié empiriquement que l'isotherme de Dubinin-Raduskevich (D-R) [Dubinin et al., 1947; Kaganer, 1957] pouvait décrire l'adsorption sur des solides non poreux aux faibles recouvrements selon:

$$\ln(N_{ads}) = C_{DR} - B \cdot \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)^2 \quad (\text{E I.50})$$

Kaganer (1957) a ensuite discuté cette équation, et l'a interprétée selon:

$$C_{DR} = \ln N_m \quad (\text{E I.51})$$

ce qui a permis d'écrire l'isotherme D-R sous la forme:

$$\ln \Theta = -B \cdot \ln(P/P_s)^2 \quad (\text{E I.52})$$

où  $B$  est une constante caractéristique du couple adsorbant- adsorbant.

La répartition  $f(q)$  des énergies d'adsorption à la surface du solide est, lorsque l'isotherme de D-R est respectée, du type Rayleigh [Cerofolini, 1981] soit:

$$f(q) = 2 \cdot B \cdot (q - q_m) \cdot \exp\left[-B \cdot (q - q_m)^2\right] \quad (\text{E I.53})$$



### III.2.4. Critiques de ces isothermes:

Les isothermes de *Dubinin-Raduskevitch* et *Freundlich* sont par nature plus empiriques que théoriques. A proximité des limites extrêmes du domaine de pression, certaines lois utilisées pour la construction de ces isothermes ne sont plus valables. D'importantes déviations peuvent alors apparaître par rapport aux données expérimentales. Ainsi les quantités de gaz adsorbées décrites par l'isotherme de Freundlich tendent vers l'infini lorsque la pression du gaz se rapproche de la pression de vapeur saturante, et non pas vers la monocouche comme on pourrait s'y attendre.

Ces déviations sont le plus souvent la conséquence de modèles de distribution énergétique inadaptés ou trop simplifiés. Ces isothermes ne permettent donc qu'une description des données expérimentales à l'intérieur du domaine d'étude [*Cerofolini, 1976, 1981*] et leur utilisation nécessite une certaine prudence.

## IV. ADSORPTION PAR LES SOLIDES POREUX.

### IV.1. Introduction.

Certaines glaces, comme celles qui sont obtenues par condensation de vapeur d'eau, peuvent être constituées d'agrégats de petites particules entre lesquelles des espaces peuvent apparaître et former des pores de tailles variables [*Everett et Stone, 1958*]. Ce sont des pores inter-particulaires dont la taille est équivalente à celles des particules. De même il peut y avoir des pores au sein même d'une particule: il s'agit alors de pores intra-particulaires beaucoup plus petits.

L'adsorption par les solides poreux diffère de celle se produisant sur les solides non poreux. Cette différence provient du fait qu'à l'intérieur d'un pore, le recouvrement des champs de potentiel générés par ses parois provoque une intensification des forces attractives. Suite à cet accroissement de l'énergie d'adsorption, le gaz se condense préférentiellement à l'intérieur des pores du solide en les remplissant totalement à des pressions plus faibles que la tension de vapeur du gaz: c'est le phénomène de condensation capillaire.

Cet aspect de l'adsorption nous intéresse car certaines des poudres de glace obtenues en laboratoire possèdent une texture poreuse. De plus des solides poreux, comme certains aérosols carbonés, ont été observés dans l'atmosphère.

L'importance de ce phénomène varie essentiellement avec la dimension des pores, la faiblesse des diamètres amplifiant le phénomène de recouvrement des champs attractifs, et favorisant la condensation capillaire. Une classification de la taille des pores a été établie par *Dubinin (1959)* et officialisée par l'IUPAC [*Gregg et Sing, 1982*]:

- Les micropores, inférieurs à environ  $20 \text{ \AA}$ .
- Les mésopores, dont le diamètre varie de  $20 \text{ \AA}$  à  $500 \text{ \AA}$ .
- Les macropores, supérieurs à  $500 \text{ \AA}$ .

Chaque gamme de taille de pore correspond à un comportement d'adsorption caractéristique et à une forme particulière d'isothermes d'adsorption et de désorption. Nous allons examiner maintenant cette relation.

### IV.2. Processus d'adsorption sur les solides poreux.

L'adsorption de gaz par les solides purement microporeux s'effectue essentiellement selon des isothermes de type I où la quantité adsorbée croît très rapidement avec la pression. L'intensification des forces attractives, liée au faible diamètre des pores, provoque une amplification de l'adsorption à l'intérieur même des pores. Leurs dimensions limitent alors la formation d'une multicouche et empêchent la condensation capillaire. On observe donc une forte augmentation des quantités adsorbées à basses pressions, sans qu'il n'y ait aucun effet d'hystérésis.

Les dimensions importantes des mésopores et des macropores font que l'accroissement de l'énergie d'adsorption y est relativement faible [*Gregg et Sing, 1982*]. L'adsorption est alors similaire à celle qui se produit sur une surface libre, à la seule différence que le phénomène de condensation capillaire obture brutalement les pores à une pression relative inférieure à l'unité (selon la taille du pore) (**figure I.11**). La forme des isothermes est ainsi modifiée, et au lieu du type II ou III on obtient, des isothermes du type IV ou V. Un solide poreux est donc parcouru par une distribution de pores de diamètre variable qui vont se remplir, lorsque la pression du gaz augmente par tailles croissantes. Le début des plateaux des isothermes d'adsorption correspond à la fin du remplissage de l'ensemble des pores du solide.

La désorption mesurée sur un solide à texture mésoporeuse du solide s'accompagne d'une hystérésis (**figure I.11**) dans la forme de l'isotherme. L'étude de cette hystérésis permet, comme nous le verrons, d'estimer la distribution des diamètres des pores du solide.

IV.3. Mesure de la porosité des solides poreux.

IV.3.1. Mesure de la texture mésoporeuse d'un solide.

Les isothermes IV et V suggèrent que le remplissage des pores s'effectue par adsorption multicouche sur les parois des pores (figure I.12) jusqu'à une pression où se produit la condensation capillaire. Kelvin [Everett et Stone, 1958] a relié cette pression P au rayon  $r_K$  des pores qui sont remplis:

$$\frac{P}{P_s} = \exp \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_M \cdot \cos \alpha}{r_K \cdot R \cdot T} \quad (E I.54)$$

où  $P_s$  est la pression de vapeur saturante du liquide,  $\gamma$  la tension de surface de l'adsorbat liquide,  $V_M$  son volume molaire,  $\alpha$  l'angle de contact entre le liquide et les parois du pore et  $r_K$  le rayon du ménisque (ou rayon de Kelvin).

Le rayon du pore qui est rempli peut être déduit du rayon de Kelvin et du rapport des surfaces et volumes de la porosité selon:

$$r_p = 2 \frac{V_{\text{pores}}}{S_{\text{pores}}} \quad (E I.55)$$

où  $r_p = r_K + t$  est le rayon du pore que l'on suppose cylindrique, et  $t$  l'épaisseur de la phase adsorbée.

Il a également démontré à l'aide d'arguments thermodynamiques [Gregg et Sing, 1982], que la pression de vapeur au-dessus de l'adsorbat condensé dans le pore est inférieure à  $P_s$ . Dans ces conditions  $P/P_s$  prend, au cours de la désorption, une valeur différente que pendant le remplissage des pores:

$$\frac{P_{\text{ads}}}{P_{\text{des}}} = \exp \frac{2 \cdot \alpha \cdot V_M \cdot (1 - \cos \alpha)}{r_K \cdot R \cdot T} \quad (E I.56)$$

Il résulte de ces équations que dans un pore de rayon déterminé, la pression d'équilibre régnant au-dessus de l'adsorbat liquéfié est plus élevée pendant l'adsorption que pendant la désorption, mais dans les deux cas elle est inférieure à  $P_s$ .

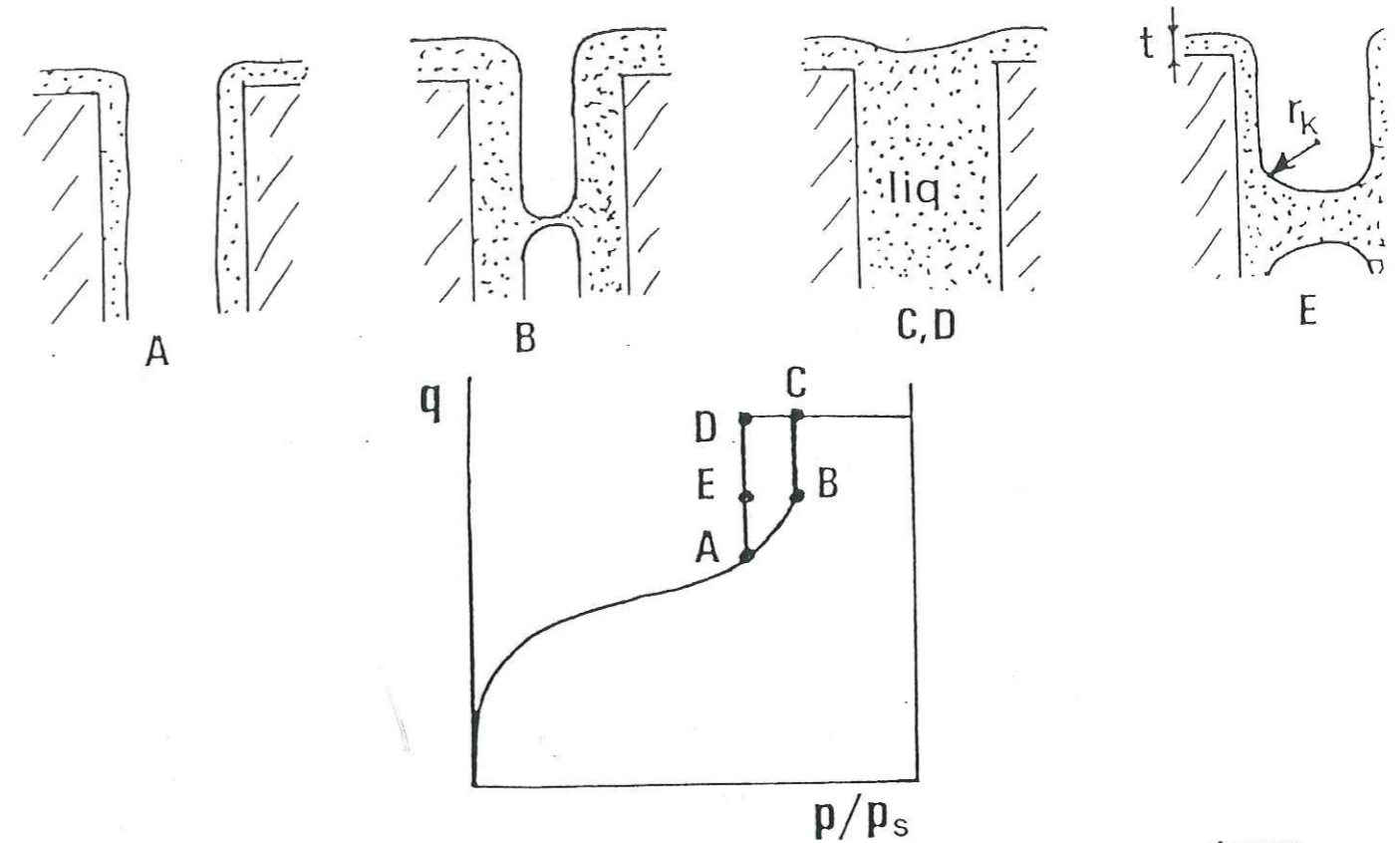


Figure I.11: Classification des boucles pouvant apparaître pour les isothermes mesurées sur des solides mésoporeux (d'après Gregg et Sing, 1982).

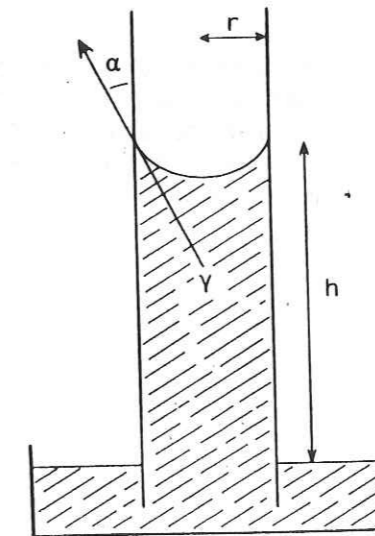
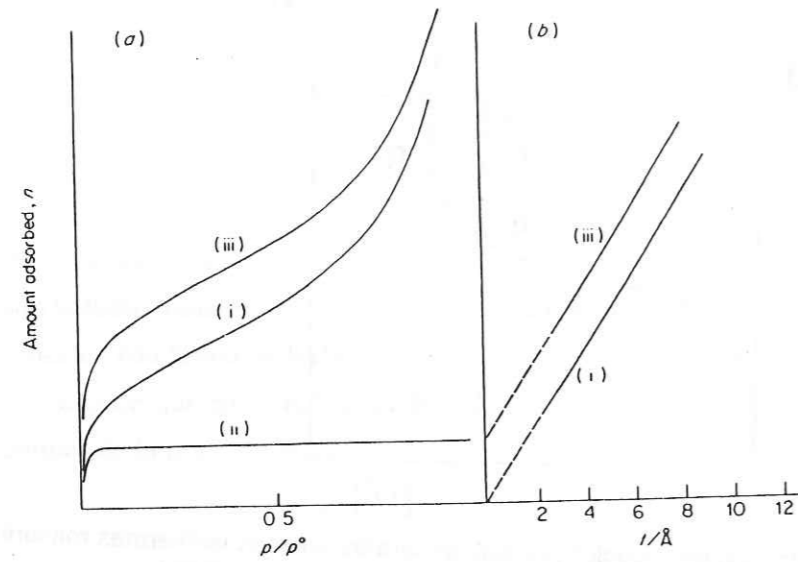


Figure I.12: Représentation simplifiée du phénomène de l'ascension capillaire d'un liquide, permettant d'établir l'équation de Kelvin.



**Figure 1.14:** (a) Isothermes d'adsorption mesurées sur (i) un solide non poreux et (ii) un solide à texture microporeuse. (b) Tracé selon la méthode t de la quantité de gaz adsorbé en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée. La courbe correspondant à l'isotherme (i) passe par l'origine, alors que la droite obtenue avec l'isotherme (ii) coupe l'axe des ordonnées en un point t dont la valeur est dépend du volume microporeux du solide.

La conséquence expérimentale de l'équation (E 1.56) est qu'il existe une boucle d'hystérésis [Adamson et Dormant, 1966; Wade et Whalen, 1968]. Une application directe de l'équation (E 1.56) permet alors de calculer la répartition du volume poreux d'un solide en fonction du rayon des pores.

#### IV.3.2. Mesure de la microporosité.

Une méthode d'étude des micropores est la "méthode t" [Dubinin, 1966]. Elle consiste à porter graphiquement la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat fixée par un solide de même nature mais non poreux. Si le solide utilisé ne comporte pas de micropores, cette représentation graphique (figure I.13), qui par principe doit être linéaire, passe par l'origine. Si par contre le solide étudié est microporeux, la droite coupe l'axe des ordonnées à une valeur positive non nulle correspondant au volume microporeux.

Il est possible d'utiliser avec cette méthode des adsorbats de diamètres moléculaires croissants pour préciser par exemple l'ordre de grandeur des rayons des pores [Gregg et Sing, 1982].

## Chapitre II

### Surface et structure de la glace.

Le but de ce chapitre est de rappeler brièvement les propriétés générales de la glace, en insistant sur celles qui sont susceptibles d'influencer l'adsorption.

#### I. STRUCTURE DE LA GLACE.

##### I.1. Introduction.

Les forces qui assurent les liaisons chimiques des atomes composant la molécule d'eau sont de nature covalente. Ces molécules d'eau peuvent se regrouper entre elles grâce à des liaisons d'origine électrostatique appelées liaisons hydrogène. Ces liaisons s'établissent entre l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau, chargé négativement, et l'atome d'hydrogène d'une molécule voisine chargé positivement, les trois atomes étant alignés (**figure II.1**). La glace est par conséquent un solide moléculaire dont la cohésion est assurée par les liaisons hydrogène.

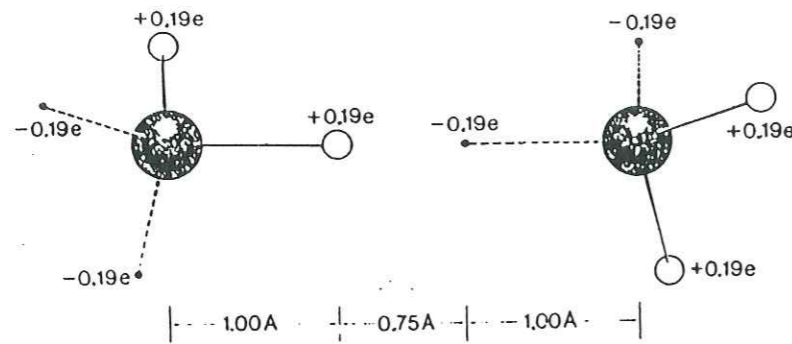


Figure II.1: Formation d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau pour une configuration énergétique minimum. Les électrons périphériques impliqués dans la liaison hydrogène sont également représentés (●).

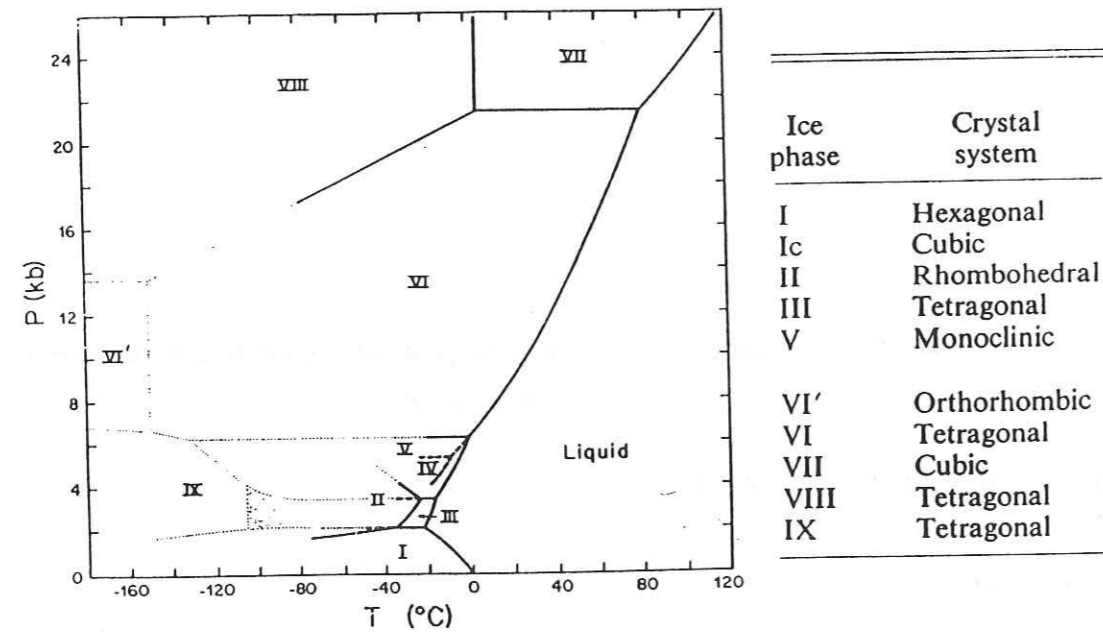


Figure II.2: Diagramme de phase de H<sub>2</sub>O (d'après Kamb).

La glace présente également un polymorphisme important. Comme le montre le diagramme de phases reporté sur la **figure II.2**, elle possède dix formes cristallines dont certaines sont métastables, et au moins deux sont amorphes [Hobbs, 1974].

Sous pression atmosphérique, deux formes cristallines (cubique et hexagonale) et deux formes amorphes peuvent exister. La glace hexagonale (I<sub>h</sub>) est la seule forme stable sur terre; elle recouvre environ 10% de la surface des continents sous forme de glaciers ou de calotte polaire et constitue une fraction significative des aérosols atmosphériques. La glace cubique métastable a également été observée dans certains nuages de glace dans la haute troposphère et dans la mésosphère.

## I.2. La glace hexagonale.

### I.2.1. Structure.

Cette glace est la plus étudiée et la plus connue, car son domaine de stabilité recouvre la plupart des conditions atmosphériques et terrestres comme le montre la **figure II.2**.

De nombreuses études de la structure en volume de la glace I<sub>h</sub> ont été réalisées afin de définir l'arrangement géométrique des atomes d'oxygène [Rinne, 1917; Dennison, 1921; Bragg, 1922]. Chaque atome d'oxygène est entouré de quatre autres atomes selon une coordination tétraédrique (**figure II.3**), qui confère au réseau de la glace une symétrie hexagonale. Les molécules d'eau se rassemblent près de plans parallèles appelés plans de base et forment des motifs hexagonaux comme le montre la glace vue parallèlement à l'axe optique, qui est l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé (**figure II.4**). Une vue perpendiculaire à l'axe optique (**figure II.5**), fait également apparaître une structure en bicouche dont l'empilement est caractéristique de la glace I<sub>h</sub>.

La **figure II.6** représente la maille hexagonale de la glace I<sub>h</sub>, le motif associé à chaque noeud du réseau est constitué de 4 atomes d'oxygène. A la température de 110K, les paramètres de maille [Lonsdale, 1960] sont:

$$a = 4,50 \text{ \AA}$$

$$c = 7,32 \text{ \AA}$$

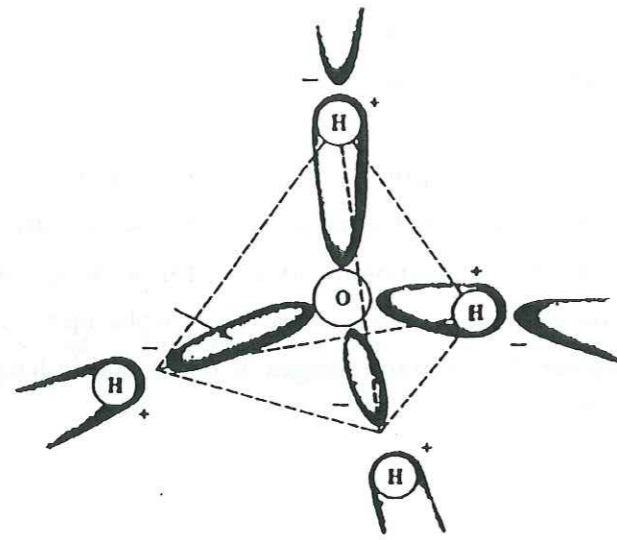


Figure II.3: Formation de quatre liaisons hydrogène entre une molécule d'eau et ses proches voisins.

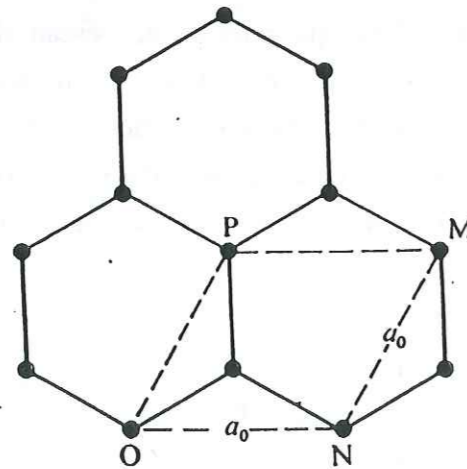


Figure II.4.: Arrangement des atomes d'oxygène dans le réseau de la glace hexagonale vu perpendiculairement à l'axe optique c.

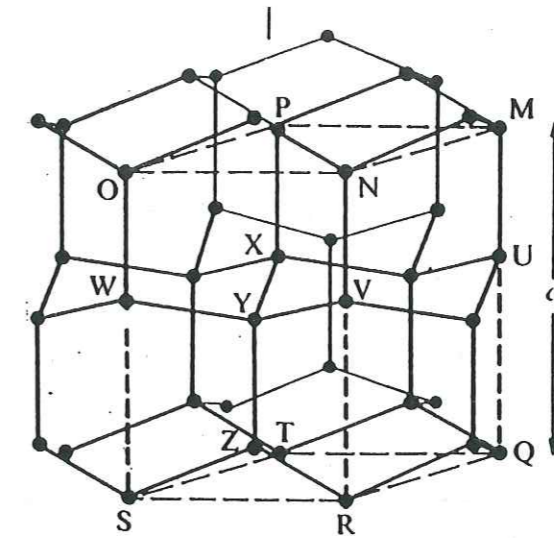


Figure II.5: Arrangement des atomes d'oxygène dans le réseau de la glace hexagonale vu le long de l'axe c.

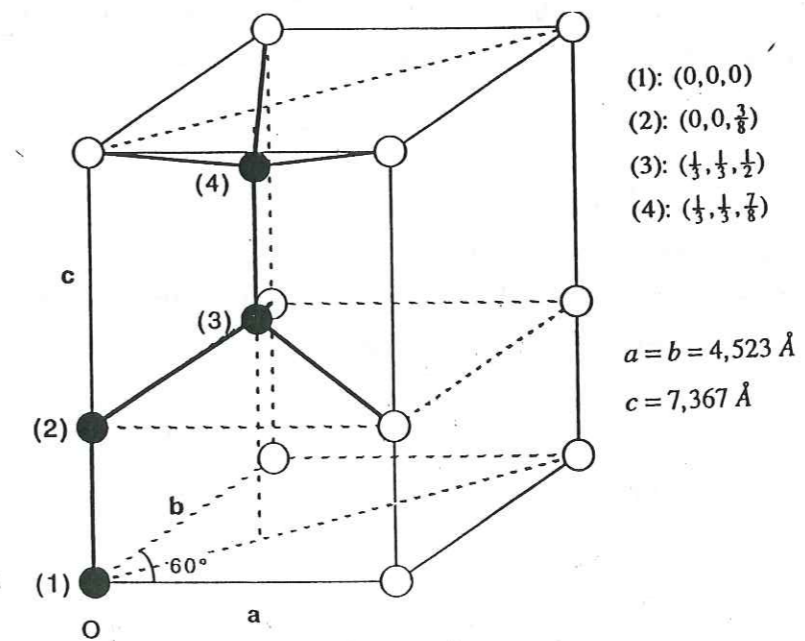


Figure II.6: Représentation de la maille cristallographique de la glace hexagonale.

La valeur du rapport  $c/a$  des dimensions des paramètres de maille de la glace  $I_h$  est de 1,629, valeur voisine de  $2 \times \sqrt{2/3} = 1,633$  qui permet de considérer la coordination tétraédrique parfaite et l'empilement moléculaire compact [Hobbs, 1974]. La distance entre deux atomes d'oxygène voisins est donc de 2,76 Å et l'angle entre deux liaisons covalentes est de  $109^\circ 5'$  dans la glace  $I_h$  alors qu'il est de  $104^\circ 5'$  dans la phase vapeur.

Les différents éléments de symétrie (axes de symétrie, plans de symétrie perpendiculaires et parallèles à l'axe optique) sont ceux du groupe d'espace  $P6_3/mmc$  [Barnes, 1929]. La structure moléculaire est centrosymétrique.

Si les positions des atomes d'oxygène sont bien définies, ce n'est pas le cas des atomes d'hydrogène. Les règles décrivant l'arrangement de ces atomes dans la structure hexagonale [Bernal et Fowler, 1933] ont été proposées; elles stipulent que:

- Sur chaque liaison O-O il ne peut y avoir qu'un seul atome d'hydrogène H.

- Un atome d'oxygène étant entouré de quatre atomes d'oxygène, l'application de la première loi fait qu'il sera également entouré de quatre atomes d'hydrogène. Deux de ces hydrogènes, avec lesquels il établit des liaisons covalentes, sont situés à une distance de 0,95 Å (l'oxygène et les deux hydrogènes forment alors la molécule d'eau). Les deux autres sont plus éloignés ( $d_{O-H} = 1,8 \text{ Å}$ ) et ne sont liés à l'oxygène que par une liaison hydrogène.

Suite à ces lois, Pauling a décrit en 1935 un modèle statistique pour la configuration des protons dans la glace  $I_h$ . Il a ainsi envisagé, comme le montre la figure II.7, l'existence de six arrangements possibles et équiprobables des quatre atomes d'hydrogène autour de chaque atome d'oxygène. Une autre conséquence de ces lois de Bernal et Fowler est qu'il subsiste à 0 K une entropie résiduelle associée à ce désordre protonique. Ce modèle de Pauling a été vérifié expérimentalement par des mesures RMN [Siegle et Weithase, 1969] et par des mesures de diffraction des neutrons sur des cristaux de glace deutérée [Peterson et Levy, 1957].

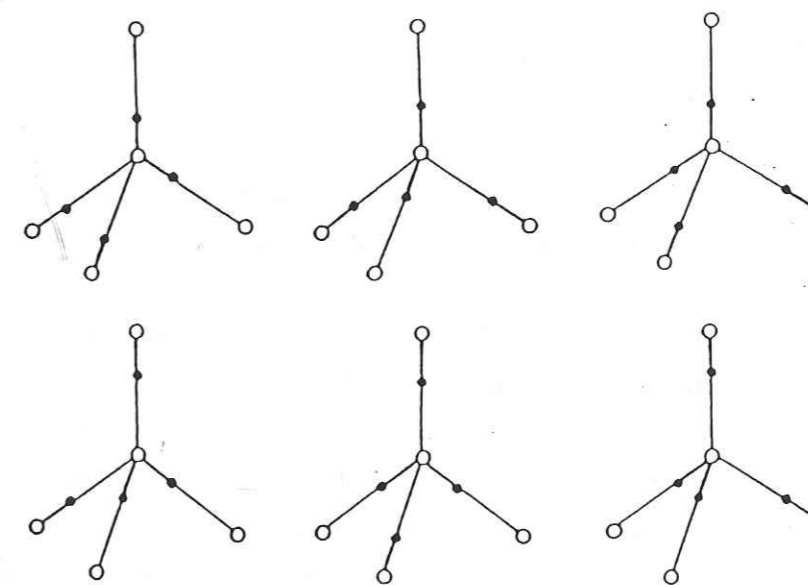


Figure II.7: Représentation des six arrangements équiprobables des atomes d'hydrogène (●) sur les quatre liaisons de chaque atome d'oxygène (○) dans la structure de la glace.

### 1.2.2. Les défauts de réseau de la structure cristalline.

On sait depuis longtemps que les cristaux parfaits, formés par la répétition périodique d'une maille élémentaire se rencontrent très rarement. Ainsi un cristal réel de glace comporte un ensemble de défauts en volume qui peut affecter certaines propriétés du solide comme les propriétés de transport ou de surface.

#### -a- Défauts à l'échelle moléculaire.

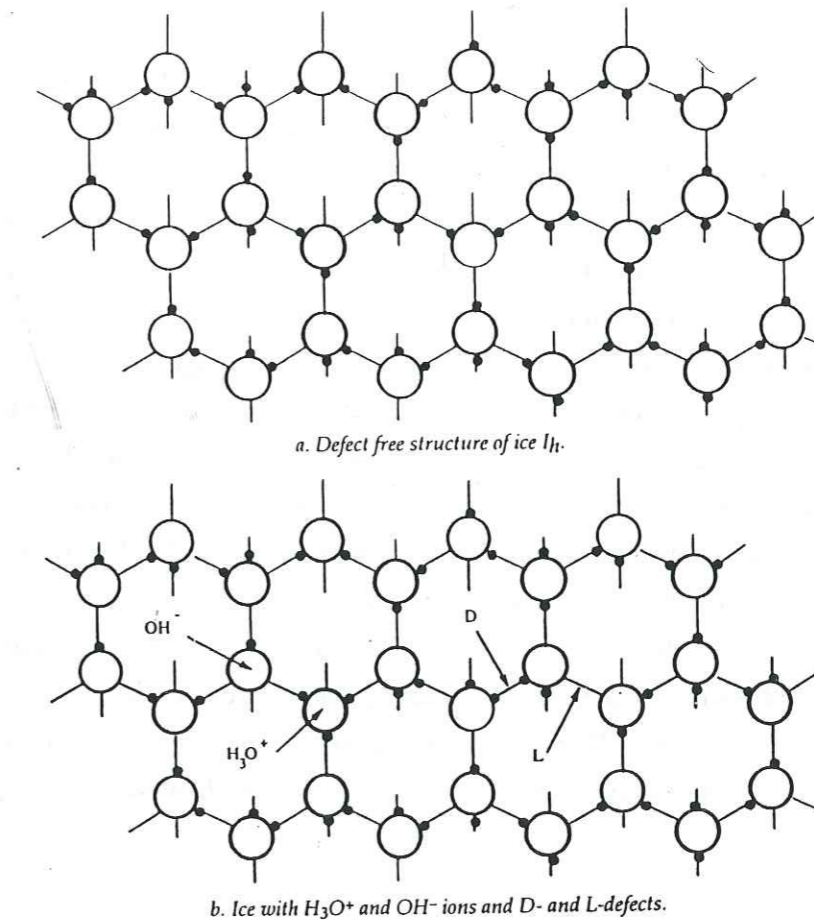
Le réseau monocristallin de la glace hexagonale peut contenir des défauts à l'échelle moléculaire appelés défauts ponctuels. Le désordre protonique, et plus particulièrement la violation des lois de Bernal et Fowler, sont responsables de la formation de certains défauts ponctuels protoniques (**figure II.8**):

-Un proton peut glisser le long d'une liaison hydrogène d'une molécule d'eau à une autre par effet tunnel [Hardle et al., 1987], et créer une paire ionique  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ . La formation d'une telle paire ionique et sa séparation requiert une énergie d'environ 1 eV [Petrenko, 1993].

-La violation de la loi de Bernal et Fowler stipulant qu'il y a tout au plus un atome d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène peut également provoquer la création de défauts de valence (paire L et D de Bjerrum) [Bjerrum, 1951]. Contrairement aux défauts précédents, la molécule d'eau n'est pas ionisée et conserve son entité moléculaire. La **figure II.8** montre comment la rotation d'une molécule d'eau permet de former en même temps des défauts L (liaison non occupée par un proton) et D (liaison occupée par deux protons). L'énergie d'une paire de défauts L et D est estimée à 0,68 eV [Hobbs, 1974]

Sauf lorsqu'il y a formation de défauts protoniques, la molécule d'eau demeure une entité qui conserve dans la structure de la glace (cristal moléculaire) son individualité. Les énergies intramoléculaires (liaison atomique dans la molécule d'eau) sont au moins d'un ordre de grandeur plus élevées que les énergies de cohésion intermoléculaires. Les défauts ponctuels sont donc la plupart du temps des défauts moléculaires. Il peut s'agir de sites vacants ou d'éléments insérés entre les positions normales du réseau.

-Les lacunes sont des molécules d'eau absentes de certains noeuds du réseau cristallin. Leur concentration suit une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation a été estimée à  $0,28 \pm 0,07$  eV [Elrup, 1976]. Cette relation prévoit à  $-20^\circ\text{C}$  une concentration en lacune d'environ  $5 \cdot 10^{15} / \text{cm}^3$ .



**Figure II.8:** Représentation des modifications structurales créées par la présence de défauts protoniques (défauts de Bjerrum L et D et défauts ioniques) par rapport à une structure parfaite.



-Une molécule d'eau peut également se placer en position interstitielle. La concentration de ces défauts dépend comme pour les lacunes, de la température, mais selon une loi d'activation thermique [Goto, 1986]. L'énergie d'activation a été estimée à 0,4 eV ce qui donne à  $-20^{\circ}\text{C}$  une concentration de  $2.10^{16}/\text{cm}^3$ .

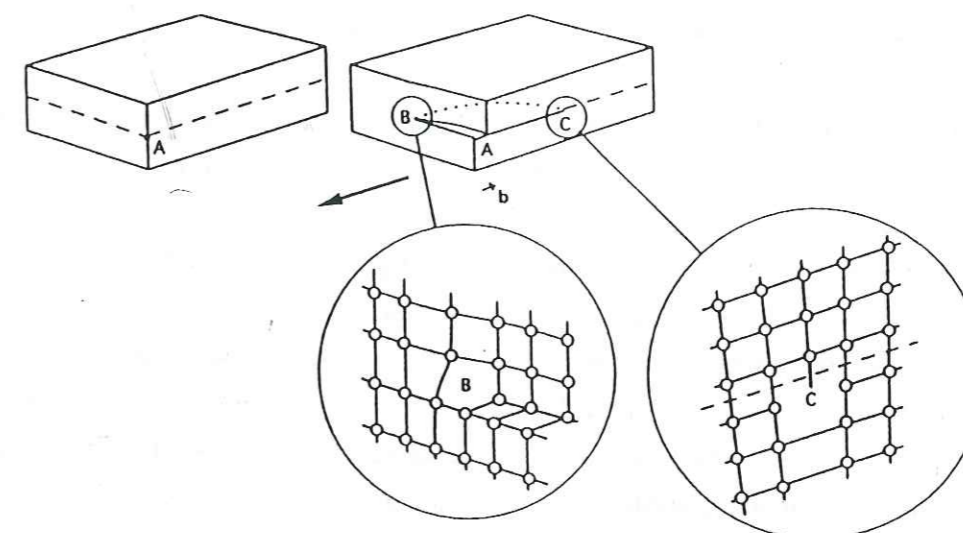
#### -b-Les dislocations.

Les *défauts linéaires* (ou unidimensionnels), concernent des alignements de molécules, et apparaissent lors de déformations plastiques de la glace. Les dislocations sont des lignes sur lesquelles se terminent des plans atomiques, comme le montre la **figure II.9**. Le cristal étant déformé au voisinage de la dislocation les distances entre les noeuds du réseau sont plus faibles et sa structure s'en trouve fortement perturbée. La densité de dislocation dans un cristal s'exprime en longueur totale de dislocations par unité de volume.

Elles ont été observées dans la glace hexagonale par topographie-X [Webb et Hayes, 1967; Mizuno, 1978; Fuguda et Higashi, 1969]. Leurs densités sont fortement dépendantes des processus de croissance, de l'origine de la glace (glaces des glaciers, glaces obtenues par congélation ou à partir de la phase gazeuse) et des traitements mécaniques que la glace peut subir. Mizuno (1978) a par exemple constaté que plusieurs cristaux de glace obtenus à partir de la vapeur d'eau avec de très faibles vitesses de croissance ne présentaient pas de dislocations et pouvaient être comparées à des cristaux parfaits. Des glaces naturelles ou artificielles soumises à différentes contraintes mécaniques ont montrées par contre des densités comprises entre  $10^2/\text{cm}^2$  à  $2,5.10^7/\text{cm}^2$  [Higashi, 1988; Vassoille et al., 1978]. Les dislocations d'un cristal peuvent également se regrouper en défauts appelés "sous-joints" [Adamson, 1991].

#### -c-Les joints de grains.

Ces défauts de structures sont particuliers aux glaces polycristallines: il s'agit des *joints de grains*. Ils ont été observés dans la glace à l'aide de la diffraction des rayons X [Higashi, 1973]. Ils se forment entre les grains monocristallins et ont une épaisseur de l'ordre de 2 à 3 distances moléculaires. Les molécules d'eau situées au niveau de ces joints occupent des positions intermédiaires entre les noeuds des réseaux adjacents sans que les liaisons intermoléculaires soient rompues [Suzuki et Kuroiwa, 1972]. Les *joints de grains triples*



**Figure II.9:** Représentation de la création d'une ligne de dislocation BC par glissement de plans dans une structure cristalline.

résultent de la frontière entre trois grains monocristallins et dépendent principalement de la polycristallinité (taille des grains et orientation).

### I.2. La glace cubique I<sub>c</sub>.

La glace cubique (I<sub>c</sub>) est une forme cristalline qui est métastable dans les conditions atmosphériques (Cf. **figure II.1**). La température de formation de cette glace a fait l'objet de nombreuses études: des condensats de glace cubique ont par exemple été obtenus par condensation de vapeur d'eau sur un substrat refroidi à une température comprise entre 135K et 195K selon les vitesses de déposition [Honjo et al., 1956; Defrain et Linh, 1966]. Le réchauffement d'une glace amorphe vers 135K permet également d'obtenir cette glace [Konig, 1942; 1943]. La température de transition entre la glace cubique et hexagonale sous pression atmosphérique est estimée à 195K [Mayer et Pletzer, 1984], cependant elle peut exister de manière métastable à des températures supérieures [Torchet et al., 1989].

Les spectres infrarouge et Raman de la glace I<sub>h</sub> et I<sub>c</sub> sont connus pour être pratiquement identiques [Bertie et Whalley, 1967; Hardin et Harvey, 1973], ce qui montre que les tensions de la molécule d'eau à l'intérieur de la structure cristallographique sont très proches. Ces deux types de glace possèdent également des densités ( $r_c = 0.934 \text{ g/cm}^3$  et  $r_h = 0,931 \text{ g/cm}^3$ ) et des distances intermoléculaires O-O quasi-similaires (2,75Å pour la glace I<sub>c</sub> et 2,76Å pour la glace I<sub>h</sub>). La structure cristallographique de la glace I<sub>c</sub> est du type diamant (centrosymétrique) et ses éléments de symétrie sont ceux du groupe Fd3m. Le paramètre de maille de la glace cubique est  $a = 6,35 \text{ Å}$  à 110K [Bertie et al., 1963]. Comme la glace hexagonale la glace cubique possède une structure protonique désordonnée [Shimaoka, 1960; Hobbs, 1974].

### I.3. La glace amorphe I<sub>a</sub>.

Une glace amorphe peut se former lorsque les molécules d'eau, en se condensant, n'ont pas l'énergie thermique suffisante pour s'arranger selon une structure cristalline. Elles peuvent donc être obtenues par condensation de vapeur d'eau sur un substrat refroidi à très basse température, généralement inférieure à 135K [Sugisaki, 1968; Defrain et Linh, 1966]. Une phase amorphe dense peut également se former lorsqu'une glace hexagonale est soumise à des pressions élevées ( $P > 10 \text{ kbar}$  à 77K) [Mishima et al., 1984; Whalley, 1985]. Les spectres infrarouges obtenus pour différents condensats de glaces amorphes [Hagen et al., 1981; Mayer et Pletzer, 1985] ont montré que la vitesse de condensation était un paramètre

important, elle peut favoriser avec son caractère exothermique le réchauffement local de la glace, et peut ainsi la faire évoluer en glace cubique.

Les condensats amorphes obtenus à basses températures ont une structure vitreuse et la température de transition à partir de laquelle ils vont se transformer en glace cubique s'étend de 113K [Dowell et Rinfret, 1960] à 153K [Ghormley, 1970], selon la technique expérimentale utilisée pour définir la structure de la glace. Un arrangement tétraédrique similaire à celui des autres formes de glace a été mis en évidence dans la glace amorphe grâce à l'étude de son spectre de diffraction des rayons X [Bondot; 1967, 1969]. La structure amorphe possède une grande dispersion des angles O-O-O et les distances O-O entre les proches voisins [Sugisaki, 1968], sa structure ressemble ainsi à celle de l'eau.

## II. LA SURFACE DE LA GLACE.

### II.1. Morphologie des surfaces de glaces.

Le premier aspect des surfaces de glace est macroscopique: on citera à titre d'exemple la surface développée, la porosité et la forme des cristaux. L'étude de la croissance de la glace par condensation de vapeur d'eau a montré que la forme des cristaux est fortement influencée par la température et la vitesse de croissance [Hobbs, 1974].

Une texture poreuse a été constatée sur de nombreuses glaces condensées. Cette texture varie fortement avec la température et les pressions de vapeur d'eau utilisées pour la synthèse. De nombreuses études ont montré que les glaces condensées à 77K présentent une structure poreuse qui couvre une large gamme de tailles (entre 8Å et des valeurs dépassant 1000Å) [Schmitt, 1986]. Les pores de diamètres supérieurs à 20Å deviennent moins abondants lorsque le flux de vapeur est plus faible. Une étude de glace condensée à 200K menée par Keyser et Leu (1993a; 1993b) a permis de mesurer une mésoporosité (entre 14Å et 265Å) avec une présence probable de micropores.

Les formes et tailles des cristaux sont également variables. Des observations réalisées par microscopie électronique montrent des surfaces composées de cristaux bien développés en forme de trémies à base hexagonale, dont la taille moyenne est de plusieurs microns, ou en forme de feuilles cristallines très fines de quelques dizaines de microns [Schmitt, 1986]. Un réchauffement de cette glace provoque une agrégation des cristaux entre eux, les rendant

indiscernables. Les cristaux de neige naturelle présentent également des structures particulières de type dendritiques [Hobbs, 1974].

La première conséquence de ces différentes morphologies est que les glaces vont posséder des surfaces spécifiques variables. Mayer et Pletzer (1987) ont observé des glaces dont les surfaces spécifiques varient de 40 à 400 m<sup>2</sup>/g pour des températures de déposition de 77K à 113K. Des recuits réalisés sur ces glaces à 143K réduisent les surfaces jusqu'à des valeurs inférieures à 10m<sup>2</sup>/g. Adamson et al. (1967), Schmitt (1986) et Ocampo (1987) ont également constaté la diminution de surface lorsque les glaces condensées à 77K sont recuites à des températures supérieures à 190K. Schmitt (1986) a étudié ce phénomène pour des glaces condensées à 190K, mais la faiblesse des surfaces spécifiques n'a pas permis de réaliser les mesures précises. Quel que soit le type de glace étudié, les recuits provoquent généralement des réductions de surfaces au cours des premières minutes.

## II.2. Désordre moléculaire de la surface de glace.

La surface de la glace n'est pas une simple discontinuité entre deux milieux (solide et air) mais plutôt une zone de transition plus ou moins étroite, désordonnée et complexe.

### II.2.1. La surface aux températures proches du point de fusion.

Les premiers travaux qui ont été réalisés ont cherché à expliquer certaines propriétés anormales de la surface de la glace lorsque la température est proche du point de fusion. Ceci a donné naissance au concept d'une couche de transition particulière appelée "couche quasi-liquide". Cette couche est une zone de transition de la glace où règne un désordre moléculaire important qui rend ses propriétés intermédiaires entre celles de l'eau et celles de la glace.

Du point de vue expérimental, diverses mesures ont permis de vérifier son existence et d'évaluer son épaisseur. Le **table II.1** présente les principales études expérimentales qui ont été réalisées.

La plupart des expériences révèlent l'existence de la couche quasi-liquide à des températures supérieures à -30°C, même si la RMN permet de l'observer à 180K [Mizuno et Hanafusa, 1987]. Les résultats de ces études diffèrent donc selon les techniques expérimentales utilisées. Ceci provient du fait que les propriétés observées sont à chaque fois différentes: la RMN mesure par exemple la mobilité translationnelle et rotationnelle des molécules d'eau, alors que l'effet-Volta renseigne plutôt sur l'orientation moyenne des

molécules en surface. Toutes ces études montrent que l'épaisseur de glace concernée par la couche quasi-liquide augmente avec la température, mais les résultats sont également variables selon les techniques expérimentales: l'épaisseur est estimée à 1000Å pour une température de -10°C avec les mesures par canalisation protonique [Golecki et Jacquard, 1978] et seulement de 12Å pour une même température lorsque l'on utilise la RMN [Barer et al., 1977].

En ce qui concerne l'aspect théorique, Faraday attribuait déjà en 1859 la capacité des grains de glace à se coller entre eux à l'existence de cette couche quasi-liquide. Depuis de nombreux travaux théoriques ont été réalisés.

D'après Dash (1989) la couche quasi-liquide résulte de la conversion des couches supérieures de la glace de l'état solide à liquide, ce qui minimise l'énergie libre des molécules d'eau en surface. Jellinek a publié en 1967 un résumé des expériences réalisées par Faraday en 1850 et des différentes théories comme celle de Fletcher en 1963. Ces travaux ont décrit la couche quasi liquide comme une surface désordonnée latéralement avec les hydrogènes des molécules d'eau dirigés vers l'intérieur du volume.

En 1973 les nouveaux travaux de Fletcher présentent la couche quasi-liquide sous un aspect thermodynamique; il l'interprète alors comme une surface désordonnée avec les molécules d'eau pointant préférentiellement leurs hydrogènes vers l'extérieur.

Certains ont encore vu cette couche comme une région où règnent de fortes concentrations de défauts ioniques et de Bjerrum [Ryzhkin, 1985] empêchant de conserver une structure organisée: les concentrations en défauts de Bjerrum qui ont été mesurées sont élevées ( $n_D = 2 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ) par rapport aux concentrations moléculaires ( $3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ).

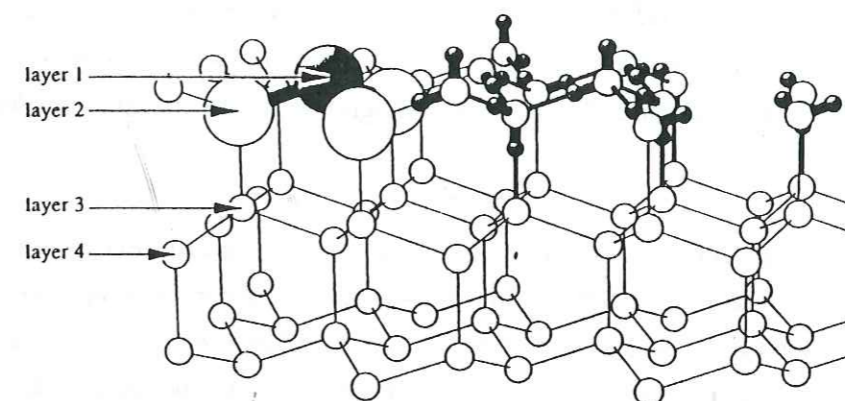
Ces interprétations restent cependant très controversées. Knight (1996) considère par exemple que la surface de la glace doit simplement être assimilée à une couche désordonnée de transition dont certaines propriétés sont plus proches de celles de l'eau que de celles de la glace. Pour les propriétés liées à l'adsorption, Ocampo et Klinger, 1983; Orem et Adamson, 1969 ont montré l'existence d'une zone de transition vers 238K au-dessus de laquelle les capacités d'adsorption se rapprochent de celles de l'eau.

### II.2.2. La surface à basses températures ( $T < 238\text{K}$ ).

Lorsque la glace est placée à basses températures ( $T < 238\text{K}$ ), elle devient cinétiquement plus stable, la couche quasi-liquide tend à disparaître, et la plupart des propriétés de surface se rapprochent de celle d'un solide. Une première approche consiste à assimiler la surface d'un

**Table II.1:** Etudes expérimentales réalisées pour mesurer les propriétés de surface de la glace lorsque la température est proche de la température de fusion.

Techniques expérimentales	Référence
RMN	<i>Barer et al., 1977</i>
	<i>Kvilividze et al., 1960</i>
	<i>Mizuno et Hanafusa, 1987</i>
	<i>Ocampo et Klinger, 1983</i>
Ellipsométrie	<i>Beaglehole et Nason, 1980</i>
	<i>Fumukawara, 1987</i>
Mesure de conductivité électrique	<i>Maidique, 1971</i>
	<i>Bullemer, 1966</i>
Canalisation protonique	<i>Golecki et Jacquard, 1978</i>
Photoémission par excitation UV	<i>Nason et Fletcher, 1975</i>
Mesure de coefficient d'expansion thermique	<i>Valeri, 1978</i>
Effet Volta	<i>Mazzega, 1976</i>
Mécanique	<i>Gilpin, 1980</i>
	<i>Kingery, 1960</i>
Mesures d'adsorption	<i>Orem et Adamson, 1969</i>
	<i>Ocampo et Klinger, 1983</i>



**Figure II.10:** Représentation d'une structure idéale en bicouche de la surface de la glace hexagonale (d'après Kroes (1992)).

solide à la fracture du matériau volumique le long de plans cristallographiques: l'arrangement moléculaire en surface est alors définie par la structure du volume. La glace hexagonale peut ainsi exposer différents types de plans cristallographiques comme les plans de base (0001) qui ont été observés par microscopie électronique. [Kuroiwa et Hamilton, 1962; Cross, 1969]. Une surface de glace hexagonale exposant un plan de base (0001) est représentée sur la **figure II.10** dans sa configuration idéale.

Différentes faces cristallographiques peuvent être exposées dans des proportions dépendant principalement des conditions de croissance de la glace. L'étude de la croissance de la glace par condensation de vapeur d'eau a montré par exemple que la nature des faces cristallographiques exposées était fortement influencée par la température et la sursaturation (donc par la vitesse de croissance) [Hobbs, 1974]. Ainsi le plan de base (0001) prédomine dans la neige naturelle, alors qu'une glace obtenue par broyage mécanique de monocristaux génère plutôt une distribution aléatoire de faces cristallographique en surface [Hallam et al, 1987].

L'arrangement cristallographique des plans de surface est souvent différent de celui d'un plan en volume parallèle à cette surface. En effet créer une surface revient à rompre certaines liaisons et laisser des liaisons hydrogènes non saturées. Il se produit donc probablement une modification importante de la densité ou de la population des états électroniques dans la région de la surface, ce qui provoque des phénomènes de réorganisations structurales [Adamson, 1991] (phénomènes de relaxation ou de reconstruction).

Le réseau de liaisons hydrogènes dans la glace est ainsi perturbé pour les couches en surface [Weber et Stillinger, 1983]. Kroes (1992) a suggéré qu'une surface de glace  $I_h$  obtenue par clivage selon le plan de base (0001) se relaxe en formant des liaisons hydrogènes supplémentaires par rapport à la surface idéale de départ. Schmitt (1986) a également expliqué le fait que ses surfaces de glace fraîchement broyée à 77K ne possédaient pas de caractère fortement dipolaire car elles se réorganisent probablement et compensent leurs liaisons insaturées en formant des liaisons hydrogène fléchies. L'épaisseur de glace concernée par ces réarrangements augmente avec la température, ainsi à 190K la structure en bicouche est conservée alors qu'à 230K les deux monocouches constituant la bicouche supérieure ne sont plus différenciées [Kroes, 1992].

Un désordre existe donc sur la surface de la glace à basse température, mais contrairement à la couche quasi-liquide (à températures plus élevées), les propriétés de cette zone de transition restent comparables à celles d'un solide classique.

### II.3. Les défauts de surface de la glace.

Comme pour la plupart des solides, les surfaces idéales atomiquement planes et parfaitement périodiques n'existent pas. Les surfaces réelles possèdent toujours des imperfections qui modifient de façon importante leur structure.

Ces défauts sont principalement des irrégularités géométriques, des émergences de dislocations ou des groupements hydroxyles non compensés.

#### II.3.1. Imperfections géométriques.

Cross [1969a et b] a observé par microscopie électronique à balayage des rugosités géométriques inférieures à  $1\mu\text{m}$  sur des surfaces de glace placées à 220K. Davy et Branton (1970) ont constaté le même type d'irrégularités sur des monocristaux de glace à  $-110^\circ\text{C}$ . Cette rugosité correspond à des imperfections géométriques que la représentation d'un cristal cubique (**figure II.11**) permet de bien visualiser. Il peut s'agir:

- D'un ou plusieurs *adatoms* présents sur des terrasses planes (ou de *lacunes* de surface).
- De *marches* ou de *gradins* qui peuvent se regrouper pour former des faces cristallographiques à indice de Miller-Bravais élevé.

Ces rugosités correspondent en partie à des points d'émergence de défauts à la surface de la glace. Cross a ainsi démontré qu'il existe une relation entre la concentration de défauts ponctuels et celles des aspérités que l'on peut observer en surface [Cross, 1971]. Des dislocations ou des joints de grains peuvent également intersecter en surface [Ewald et Juretschke, 1953] pour former des gradins ou des marches (**figure II.12**). La présence de marches peut également être liée à la différence des vitesses d'évaporation entre les faces prismatiques et les plans de base [Cross, 1969a].

Cette rugosité de surface se développe de manière très différente selon les faces cristallographiques exposées, la température du cristal [Yoshida, 1966] et les densités de défauts présents dans le volume du cristal. Les conditions de croissance du cristal et son histoire thermique influent donc directement sur l'état des surfaces [Mc Knight et Hallett, 1978; Higashi, 1988].

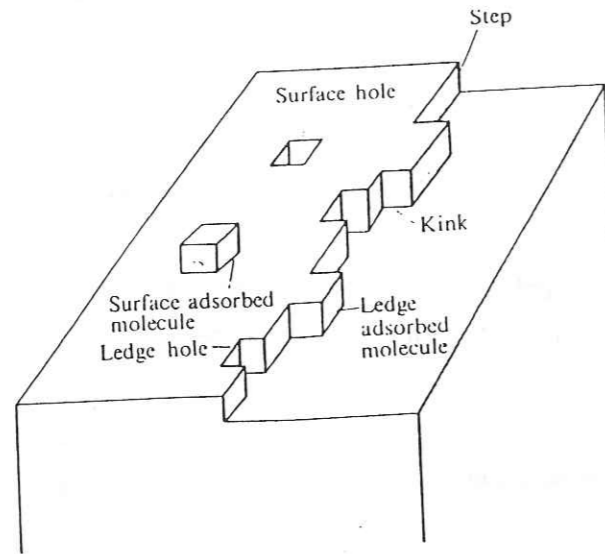


Figure II.11: Représentation simplifiée de la rugosité de surface.

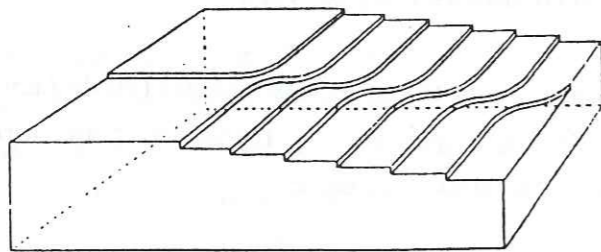


Figure II.12: Effet sur la surface de l'émergence d'une dislocation.

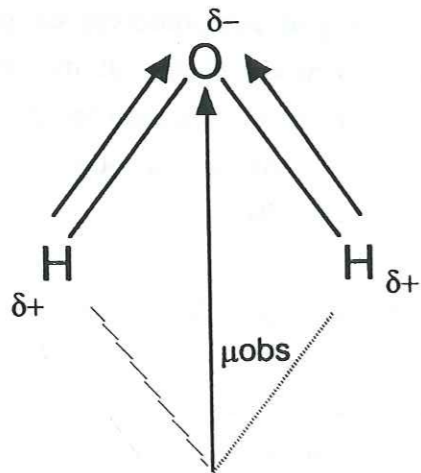


Figure II.13: Décomposition du moment dipolaire de la molécule d'eau en deux moments de liaison. Le moment dipolaire observé (1,85.D) peut être considéré comme la résultante de deux moments attribués à chacune des deux liaisons O-H.

### II.3.2. Présence de groupements hydroxyles non compensés.

La répartition des charges entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène qui composent la molécule d'eau est responsable de son caractère polaire (figure II.13). Le moment dipolaire permanent d'une molécule a été estimé à  $\mu_0 = 6,1 \cdot 10^{-30}$  Cm/N dans la phase vapeur [Stranathan, 1935] et  $\mu_0 = 8,61 \cdot 10^{-30}$  Cm/N dans le réseau de la glace hexagonale [Coulson et Eisenberg, 1966]. Cette polarité est à l'origine de la coordination tétraédrique de  $H_2O$  au sein du réseau de la glace. Des études de surface réalisées par infrarouge sur des condensats amorphes à basse température ( $T < 120K$ ) [Rowland et Devlin, 1990; Zhang et Buch, 1990; Buch et Devlin, 1991; Devlin, 1992; Rowland et al., 1993; Buch et al., 1996] ont permis de détecter trois configurations possibles pour une molécule d'eau placée à la surface de la glace. Elles diffèrent par le nombre de liaisons hydrogène que les molécules forment avec leurs proches voisines. Ces molécules peuvent être tétracoordonnées comme celles observées dans le volume, mais peuvent également établir seulement deux ou trois liaisons hydrogène. Les mêmes mesures réalisées sur des échantillons de glace cristalline et accompagnées de travaux théoriques [Schaff et Roberts, 1994; Devlin et Buch, 1995; Buch et al., 1996], montrent que la hausse de température favorise des réarrangements en surface. Ils tendent à réduire le nombre des molécules partiellement coordonnées (moins de 3 liaisons hydrogènes formées) en faveur des coordinations tétraédriques.

La présence de ce type de groupements libres est très sensible à la température et aux conditions de formation de la glace. Des mesures par infra-rouge [Buch et Devlin, 1991] ont montré que 7% des molécules d'eau composant la surface d'un condensat de glace de petite taille (environ 25 nm) déposé à 80K possèdent une telle configuration. Le recuit de ce type d'échantillon favorise la coordination des molécules d'eau, en réduisant de moitié le nombre de molécules d'eau dicoordonnées lorsque l'échantillon est porté à 140K.

Les molécules dont la coordination n'est pas tétraédrique peuvent exposer en surface des oxygènes chargés négativement, ou des atomes d'hydrogènes non impliqués dans une liaison hydrogène (ou groupements hydroxyles libres). Ces derniers constituent des sites d'adsorption fortement polaires qui changent la nature de l'adsorption en la rendant plus énergétique [Devlin, 1992; Schaff et Roberts, 1994; Buch, 1992; Silva et Devlin, 1994; saddle et al., 1995; Buch et al., 1996]. Ces sites peuvent se lier avec une molécule provenant de la phase gazeuse en formant une liaison hydrogène, comme l'a montré l'étude de l'adsorption de l'acétone sur la glace réalisée par Buch et al. (1996).

## II.4. Influence de la surface de glace sur l'adsorption.

### II.4.1. Effet de la couche quasi-liquide.

*Orem et Adamson (1969)* ont montré qu'il existe un important changement de nature de l'interaction gaz-surface de part et d'autre de  $-35^{\circ}\text{C}$ :

-Entre  $-35^{\circ}\text{C}$  et  $-196^{\circ}\text{C}$ , la glace se comporte comme un adsorbant faiblement énergétique dont l'énergie correspond à une physisorption classique sans champ électrique significatif.

-Lorsque  $T > -35^{\circ}\text{C}$ , la surface de glace adopte un comportement similaire à celui d'une couche liquide (§II.2).

Lorsque la couche quasi-liquide est présente sur la glace, l'adsorption de certains gaz devient anormale. Les isothermes d'adsorption ressemblent plutôt à une isotherme de dissolution du gaz dans une phase liquide. Les isothermes d'adsorption de  $\text{CO}_2$  mesurée à des températures supérieures à 238K [*Ocampo et Klinger, 1980; 1982; 1983*] indiquent des quantités de gaz "adsorbées" anormalement grandes qui augmentent avec la température. La chaleur d'adsorption extraite de ces données correspond à une simple liquéfaction de  $\text{CO}_2$ . *Orem et Adamson (1969)* ont également constaté ce type de résultat pour l'adsorption du n-hexane, et l'adsorption de  $\text{N}_2$  à  $T > 220\text{K}$  [*Ocampo et Klinger, 1980*]. Ils montrent également une forte diminution de l'entropie d'adsorption lorsque la température d'adsorption est supérieure à 233K.

Cette évolution a été interprétée comme une organisation ordonnée des molécules adsorbées sous l'effet du champ électrique créé par la couche quasi-liquide (conformément aux différentes théories qui ont été avancées).

### II.5.2. Adsorption à $T < 238\text{K}$ .

Pour interpréter l'adsorption d'un gaz dans ce domaine de température, il faut tenir compte de la force attractive induite par la surface sur les molécules de gaz adsorbées. Le rôle de la surface intervient principalement sur deux aspects:

-La nature de la surface (Polarité).

-La répartition des sites d'adsorption, conditionnée par les fluctuations du potentiel d'adsorption le long de la surface. La cause de ces variations peut être une conséquence de la rugosité au niveau atomique [*Ewald et Juretschke, 1953*] et de la présence de défauts en surface.

La mesure d'adsorption de gaz par la glace peut donc contribuer à la compréhension de sa surface, car elle est sensible à sa structure moléculaire et aux défauts. Elle permettra par exemple d'accéder aux modifications structurales du substrat par l'étude indirecte du comportement des couches adsorbées. L'adsorption sera plutôt favorisée par une surface très désordonnée, possédant une forte densité de défauts et des liaisons OH non compensées. La chaleur d'adsorption peut donc être un outil permettant de caractériser la surface.

L'adsorption par la glace a été étudiée sur une large gamme de température comprise entre 77K et 273K. Dans ce paragraphe nous nous intéressons principalement à l'adsorption de gaz à basses températures (77K et 87K) qui peut nous renseigner sur l'état des surfaces stables. L'adsorption de  $\text{N}_2$  a été étudiée par *Adamson et al. (1967)*, *Ocampo et Klinger (1983)*, *Schmitt et al. (1987)* et *Keyser et Leu (1993)*. D'autres gaz inertes comme Ar et Kr ont également fait l'objet de ce type d'étude [*Adamson et al., 1969; Ocampo, 1987; Schmitt, 1986; Keyser et Leu, 1993*]. Ces gaz se physisorbent faiblement sans perturber ni modifier l'état de la surface et peuvent ainsi constituer des "sondes moléculaires" pour l'étude des surfaces. Au cours de ces expériences, des surfaces de glace amorphe, cubique et hexagonale ont été utilisées, ainsi que des échantillons de neige naturelle.

Une étude attentive des résultats concernant l'adsorption de  $\text{N}_2$  à 77K montre que les surfaces des poudres de glace hexagonale obtenues par condensation de vapeur sont peu reproductibles (1.8 à 11.8  $\text{m}^2/\text{g}$ ), contrairement à leur chaleur nette d'adsorption B.E.T.  $\Delta Q$  (2200 à 2800 J/mol). *Ocampo et Klinger (1983)* ont réalisé des travaux similaires avec des glaces obtenues par condensation de phase vapeur à 77K ou broyées mécaniquement à 77K; ils constatent que les valeurs de  $\Delta Q$  varient de 1200 à 2350 J/mol pour des échantillons de 3,3 à 2,8  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Ces deux études montrent également l'effet du réchauffement de la glace à des températures supérieures à 200K. Il provoque une diminution simultanée de la chaleur nette d'adsorption  $\Delta Q$  et de la surface spécifique  $S_{sp}$ . *Ocampo et Klinger (1983)* mesurent ainsi un  $\Delta Q$  de 1067 J/mol pour un séjour de quatre heures à 200K (**figure II.14**). *Adamson* obtient un isotherme de type III lorsque les mesures sont effectuées sur un échantillon de neige naturelle [*Adamson et al., 1967*] qui a séjourné à haute température (proche de 273K).

Ces diminutions de  $\Delta Q$  sont dues, d'après *Ocampo*, à un réarrangement des dipôles des molécules d'eau situées à la surface vers des directions préférentielles correspondant à des

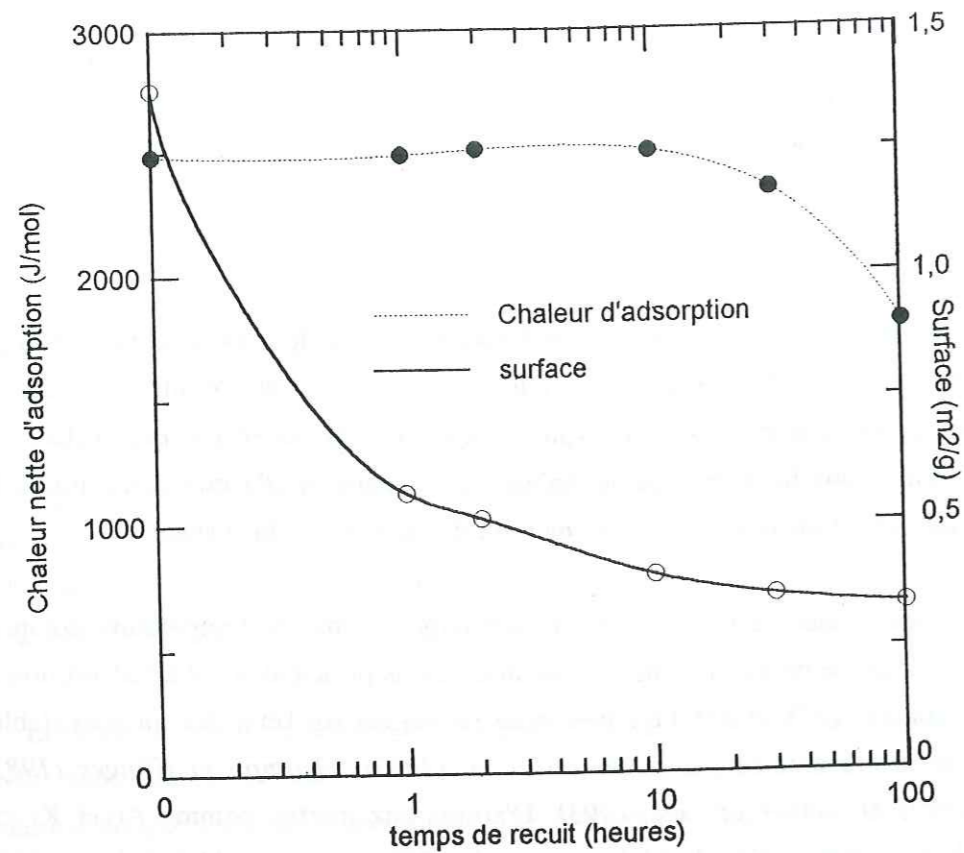


Figure II.14: Effet du recuit thermique de la glace hexagonale broyée sur la surface spécifique de l'échantillon (O) et sur la chaleur d'adsorption  $\Delta Q$  (●) mesurée à 77,15K (d'après Ocampo, 1987)

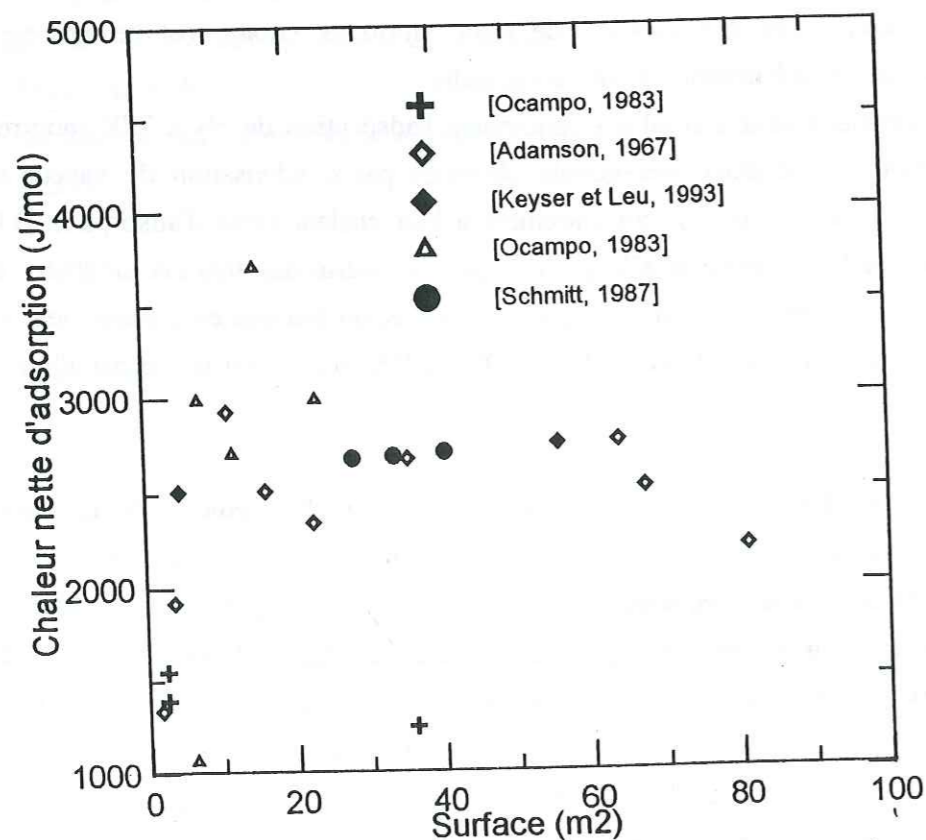


Figure II.15: Principales mesures de chaleur nette d'adsorption d'azote à 77,15K sur différentes glaces fraîchement formées. Les sphères concernent les glaces obtenues par broyage mécanique de monocristaux, et les losanges celles obtenues par condensation à partir de la vapeur d'eau.

minimum énergétique. La surface devient ainsi plus positive (surface de protons) et moins adsorbante que la surface initiale, probablement formée d'oxygènes et de groupements hydroxyles.

Schmitt *et al.* (1987) ont suivi l'évolution des isothermes d'adsorption mesurées sur des poudres obtenues par broyage de monocristaux de glace Ih, lorsque celles-ci étaient recuites à des températures allant de 190K à 237K. Ils constatent, contrairement aux études précédentes, une indépendance de la chaleur nette d'adsorption  $\Delta Q$  vis à vis de son histoire thermique, sa valeur restant constante à environ 2700 J/mol (même après 2000 heures de recuit à 215K). Schmitt *et al.* ont donc comparé l'effet du recuit à une simple homogénéisation des hétérogénéités de surface sans évolution des interactions gaz-glace.

Plus récemment, Keyser *et Leu* (1993a et b) ont mesuré des chaleurs BET comprises entre 2753 à 2716 J/mol pour des glaces condensées à 85K, et  $\Delta Q = 2514$  J/mol pour celle condensée à 200K. Ils ont également utilisé Kr et Ar pour étudier la surface de ces glaces et ont mesuré des valeurs de  $\Delta Q$  variant entre 1700 et 2130 J/mol, selon l'échantillon de glace utilisé.

La première conclusion que l'on peut tirer de ces résultats est que la méthode de fabrication de la glace semble influencer les capacités d'adsorption des échantillons de glace. Cette influence est clairement montrée sur la figure II.15 qui rassemble la plupart des  $\Delta Q$  mesurées avec  $N_2$  à 77K sur des glaces fraîches non recuites.

Un désaccord subsiste par contre concernant à l'effet du recuit thermique sur les propriétés d'adsorption. Les isothermes d'Adamson et Ocampo montrent une dépendance de  $\Delta Q$  par rapport au recuit sont cependant relativement sommaires et utilisent peu de points expérimentaux pour le traitement des données avec la théorie BET. Schmitt *et al.* (1987) et Keyser *et Leu* (1993) utilisent par contre pour chaque calcul de  $\Delta Q$  un nombre de points plus important (avec un minimum de 10 par mesures) [Schmitt, 1986], et ne constatent pas cette dépendance. Cet aspect du traitement des données expérimentales est capital, car il détermine la précision des énergies qui sont calculées. Si l'on ne prend pas garde à la façon dont sont traités les résultats expérimentaux, l'erreur risque d'être importante, surtout lorsque les quantités de gaz adsorbées sont plus faibles. Ceci est justement le cas des glaces recuites car elles possèdent une surface réduite.

Ceci pose un problème qui n'est pas encore résolu des études supplémentaires sont donc nécessaires pour définir la cause réelle des fluctuations de  $\Delta Q$ , et savoir si ces variations sont provoquées par des changements de la structure des surfaces de glace, ou par une perte de précision au cours du traitement des données expérimentales.



## Chapitre III

### Les systèmes expérimentaux.

Ce chapitre a pour objet la description de notre dispositif expérimental qui est dans le principe un système de mesure d'adsorption de type volumétrique qui a été adapté à diverses contraintes (§ IV). Les mesures de pression nécessaires au calcul des quantités adsorbées  $N_{ads}$  ont été réalisées avec des manomètres capacitifs à membrane (§ II) ou par spectrométrie de masse (§ III). Le mode opératoire employé pour l'acquisition et le traitement des spectres de masse (§ III) est également abordé, ainsi que les différentes sources d'erreurs qui peuvent intervenir durant le calcul de  $N_{ads}$  (§ V). Nous présentons enfin les différentes méthodes de fabrication des échantillons de glace (§ VI).

Grâce à ce dispositif expérimental nous avons mesuré l'adsorption sur la glace de différents gaz tels que l'azote ( $N_2$ ), le méthane ( $CH_4$ ), ou le chlorure d'hydrogène (HCl), et cela pour un domaine de pressions d'équilibre étendu, compris entre  $10^{-7}$  torr et 760 torr. Dans ces conditions les recouvrements de surface  $\Theta$  correspondent à la formation de  $10^{-6}$  à plusieurs monocouches.

## I.1. LA MESURE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.

### I.1. Généralités.

[Olivier, 1964], on peut citer les *méthodes dynamiques* et les *méthodes statiques*. Les premières, inspirées de la chromatographie, consistent à exposer le solide à un flux de gaz de composition connue. Avec le deuxième type de méthode, l'exposition du gaz se fait de façon statique en plaçant le gaz et le solide dans un volume fermé à température constante. Lors de l'utilisation d'une *méthode statique*, le dosage de  $N_{ads}$  peut se faire:

-par *gravimétrie* [Mc Bain et Baker, 1926; Blake et Wade, 1971; Thompson et Fuller, 1987] en pesant l'échantillon afin de connaître la quantité de gaz qu'il a fixé.

-par *volumétrie* [Langmuir, 1918; Hobson, 1965; Adamson et Dormant, 1966] en déterminant les quantités  $N_{ads}$  de gaz perdues par la phase gazeuse, grâce à des mesures de pressions, de températures et de volumes.

La méthode volumétrique, qui est la plus couramment utilisée, nous a semblé être la plus adaptée à notre étude. Elle permet en effet de mesurer l'adsorption d'un gaz à n'importe quelle température, pour une gamme de pressions relativement étendue ( $10^{-6}$  torr à 1000 torr). Elle autorise également l'emploi de capteurs de pression dont les précisions permettent de détecter des adsorptions très faibles (inférieures à  $10^{-6}$  monocouche de gaz adsorbé), et de travailler avec des échantillons de glace dont les surfaces sont inférieures à  $1 \text{ m}^2$  [Schmitt et al., 1987].

### I.2. La méthode volumétrique.

#### I.2.1. Principe.

Un système volumétrique simplifié est représenté sur la **figure III.1**. Le principe des mesures consiste à calculer le nombre de molécules présent en phase gazeuse avant et après adsorption. La différence entre ces deux valeurs permet par la suite d'accéder à la quantité de gaz qui s'est adsorbé sur la glace.

Le nombre de molécules présent en phase gazeuse est calculé en appliquant une équation d'état des gaz: ceci implique qu'à chaque étape nous devons connaître la pression du gaz dans le système en équilibre, les températures de chaque partie et ses volumes. Le déroulement d'une mesure est décrit ci-dessous:

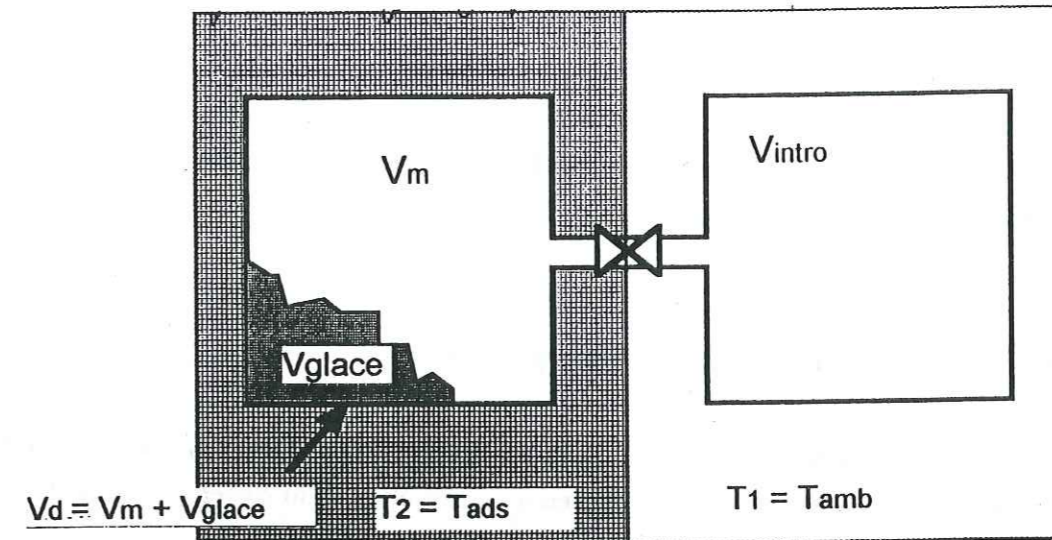


Figure III.1: Représentation simplifiée d'un système volumétrique.

- (1)-Une pression  $P'$  de gaz est tout d'abord introduite dans un volume d'introduction  $V_{intro}$ . La mesure de la pression  $P'$  et la connaissance de la température  $T_{intro}$  permettent, grâce à une équation d'état des gaz, de calculer le nombre de moles ou de molécules  $n_g'$  présent dans la phase gazeuse avant l'adsorption.
- (2)-La détente du gaz est effectuée entre le volume d'introduction et celui contenant la glace. La glace est exposée au gaz: l'adsorption se produit spontanément et transfère une partie des molécules de la phase gazeuse vers la phase adsorbée.
- (3)-Une fois l'équilibre atteint, la nouvelle pression  $P''$  résultant de l'adsorption est mesurée dans  $V_{intro}$ . Les deux volumes du système n'étant pas placés à la même température, il faut tenir compte d'un éventuel phénomène de transpiration thermique (§IV) qui peut créer un gradient de pression entre  $V_{intro}$  et  $V_d$ . La connaissance des pressions et températures de chaque partie du système permet de calculer le nombre de molécules  $n_g''$  demeurant en phase gazeuse.

(4)-Grâce à la différence entre le nombre de molécules en phase gazeuse, avant et après l'adsorption, nous pouvons calculer celui qui a été adsorbé  $n_{ads}=(n_g'-n_g'')$  lors de la détente.

Cette mesure est effectuée pour différentes valeurs de  $P''$  à une même température  $T_{ads}$ . Elle permet d'obtenir différents points de la courbe isotherme  $N_{ads}=f(P)_T$ . Deux variantes de cette méthode peuvent être utilisées: il s'agit de la méthode dite par "détentes indépendantes" ou celle utilisant des "détentes successives" (figure III.2). Dans les paragraphes suivants, nous avons présenté de façon détaillée chacune de ces deux procédures.

### 1.2.2. Mesure de l'adsorption par "détentes indépendantes".

Avec cette méthode chaque point de l'isotherme est mesuré indépendamment, ce qui implique qu'entre chaque détente, le gaz doit être entièrement éliminé du système. Pour cela la glace doit être soumise à plusieurs heures de pompage (environ 20 heures) afin de désorber la plupart des molécules qui peuvent contaminer la surface de la glace, et risquer de modifier l'adsorption. Une fois que le vide atteint dans le système une valeur d'environ  $10^{-6}$  torr, le volume  $V_d$  est isolé.

(1)-Une quantité de gaz  $n_g'$  est introduite dans le volume d'introduction  $V_{intro}$  (figure III.3). La pression  $P'$  permet de déterminer le nombre de moles ou de molécules de gaz présent en phase gazeuse. Dans le cas où l'équation d'état des gaz parfaits s'applique, on peut écrire:

$$n_g' = \frac{P \cdot V_{intro}}{R \cdot T_{intro}} \quad (E III.1)$$

(2)-La détente est ensuite effectuée entre  $V_{intro}$  et  $V_d$ . Une partie  $N_{ads}$  du gaz s'adsorbe sur la glace, et le nombre de mole  $n_g''$  qui demeurent en phase gazeuse est déterminé grâce à la nouvelle pression d'équilibre  $P''$ . Si l'on considère que les phénomènes de transpiration thermique sont négligeables, les pressions de gaz qui règnent dans les deux volumes sont équivalentes à  $P''$ . On peut alors écrire:

$$n_g'' = P'' \cdot \left( \frac{V_{intro}}{R \cdot T_{intro}} + \frac{V_m}{R \cdot T_{ads}} \right) \quad (E III.2)$$

où  $V_m$  est le volume de l'enceinte porte-échantillon ( $V_d$ ) réellement accessible au gaz. Si  $V_g$  est le volume occupé par la glace on peut le définir comme étant équivalent à  $V_m=V_d-V_g$ .  $N_{ads}$ .

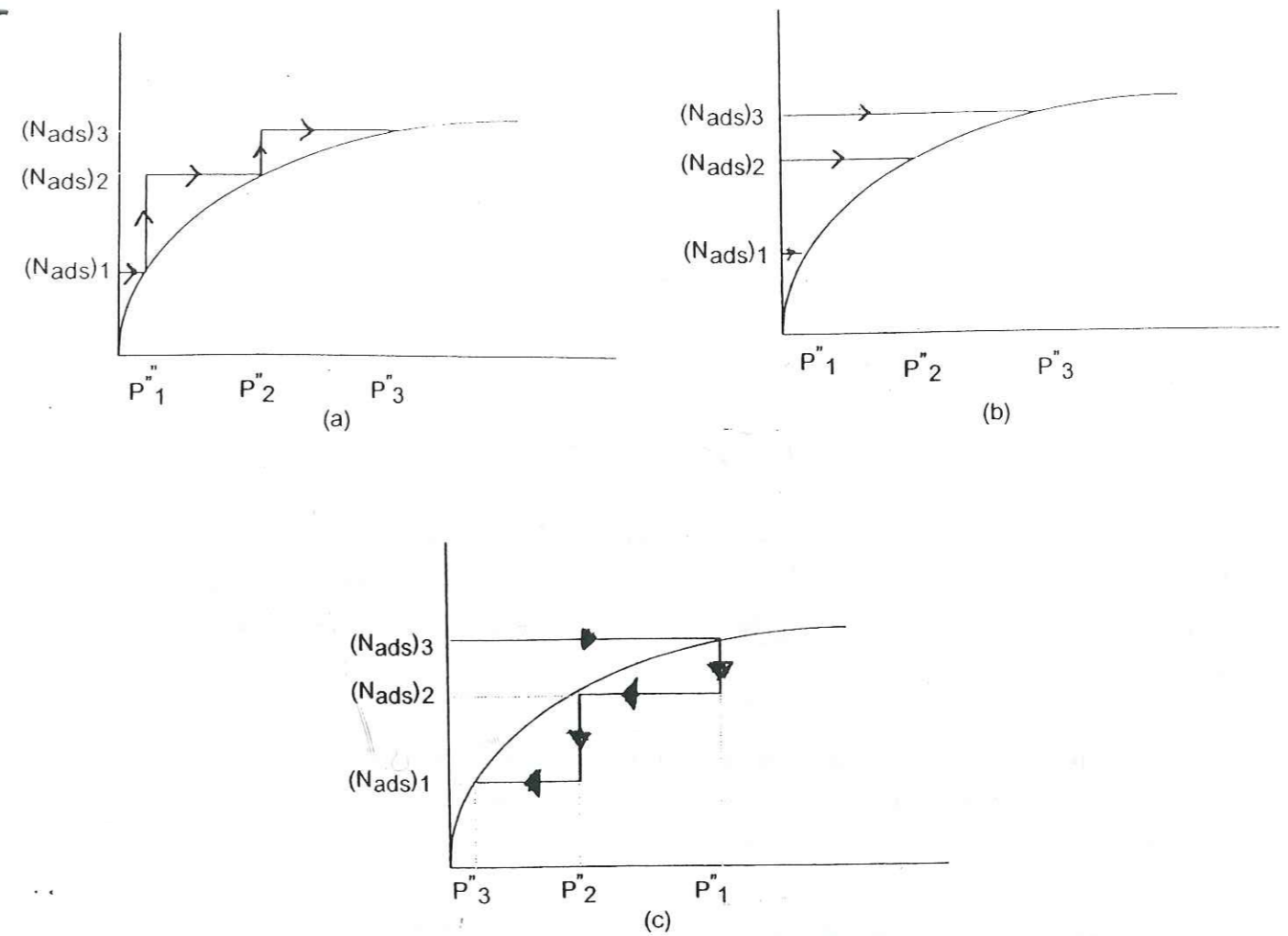


Figure III.2: Principe des différentes méthodes de mesure d'adsorption volumétrique. (a) par détentes successives, (b) par détentes indépendantes, (c) par désorption.

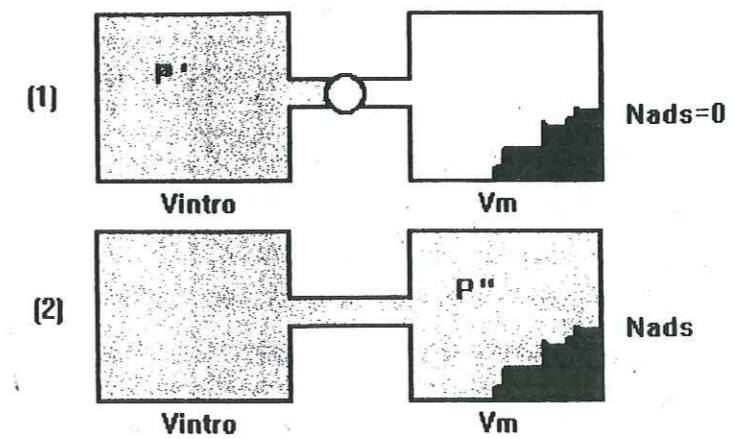


Figure III.3: Principe des mesures d'adsorption par la méthode des détentes indépendantes.

$$N_{ads} = n_g' - n_g'' \quad (E III.3)$$

Nous pouvons alors établir la formule permettant le calcul de l'isotherme  $N_{ads} = f(P'')$ :

$$N_{ads} = \frac{V_{intro}}{R \cdot T_{intro}} \cdot (P' - P'') - \frac{V_m}{R \cdot T_{ads}} \cdot P'' \quad (E III.4)$$

### 1.2.3. Mesure de l'adsorption par "détentes successives".

Cette méthode (figure III.4) permet d'effectuer plusieurs détentes de gaz et bilans molaires successifs sur un même échantillon de glace. Le nombre total de molécules  $N_{ads}$  est obtenu en additionnant les quantités  $n_{ads}$  de gaz adsorbées lors de chaque détente de gaz effectuée sur la glace:

(1)-Une première détente de gaz, similaire à celle décrite dans le paragraphe précédent, est effectuée. Le volume  $V_d$  contenant la glace est isolée avec la pression d'équilibre  $P_1''$ , et une quantité de gaz  $(n_{ads})_1$  adsorbée sur la glace (Cf. équation E III.4). Une nouvelle pression  $P_2' > P_1''$  est introduite dans  $V_{intro}$ .

La quantité totale  $N_2'$  de molécules présente dans l'ensemble du système avant d'effectuer la deuxième détente correspond aux molécules présentes en phase gazeuse dans  $V_d$  et  $V_{intro}$ , et à celles  $(n_{ads})_1$  qui sont adsorbées sur la glace, soit:

$$N_2' = (n_{ads})_1 + \frac{P_1'' \cdot V_m}{RT_{ads}} + \frac{P_2' \cdot V_{intro}}{RT_{intro}} \quad (E III.5)$$

(2)-Lorsque la deuxième détente est effectuée, une quantité de gaz supplémentaire  $(n_{ads})_2$  est adsorbée. Le nombre total de molécules adsorbées sur la glace augmente et devient équivalent à  $(N_{ads})_2 = (n_{ads})_1 + (n_{ads})_2$ . La nouvelle pression d'équilibre  $P_2''$  est mesurée et permet de calculer le nombre  $(n_g'')_2$  de molécules qui demeurent en phase gazeuse. Le bilan molaire s'écrit alors:

$$N_2' = (N_{ads})_2 + (n_g'')_2 \quad (E III.6)$$

En combinant les équations (E III.4- E III.6), et en appliquant l'équation d'état des gaz parfaits, (E III.6) on obtient:

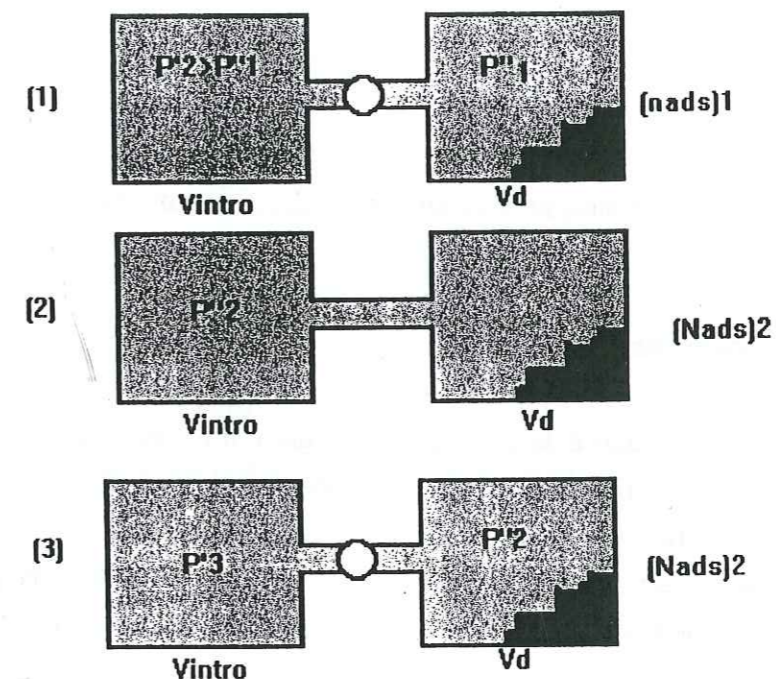


Figure III.4: Principe des mesures d'adsorption par la méthode des détentes successives.

$$(N_{ads})_2 = \frac{V_{intro}}{RT_{intro}} \cdot ((P'_1 + P'_2) - (P''_1 + P''_2)) - \frac{P''_2 \cdot V_m}{RT_{ads}} \quad (E III.7)$$

(3)-Le volume  $V_m$  peut être de nouveau isolé et une nouvelle pression  $P'_3$  introduite dans  $V_d$  pour réaliser une détente de gaz supplémentaire.

Par généralisation de l'équation (E III.7) on obtient l'expression du nombre de molécules adsorbées après une  $n^{\text{ième}}$  détente:

$$(N_{ads})_n = \frac{V_{intro}}{RT_{intro}} \cdot \sum_{i=1}^n (P'_i - P''_i) - \frac{P''_n \cdot V_m}{RT_{ads}} \quad (E III.8)$$

L'expression (E III.8) permet ainsi de parcourir la courbe isotherme avec des détentes de gaz successives réalisées sur le même échantillon de glace.

#### 1.2.4. Mesure des isothermes par désorption.

Après avoir adsorbé une quantité de gaz  $N_{ads}$  sur la glace il est possible, si l'adsorption est réversible, de mesurer des courbes isothermes par désorption du gaz. Pour cela on réalise d'abord une mesure d'adsorption avec une ou plusieurs détentes de gaz, selon la méthode décrite précédemment. On obtient alors un système caractérisé par une quantité  $(N_{ads})_n$  de gaz adsorbé sur la glace, et une pression d'équilibre  $P''_n$  dans le volume porte-échantillon (**figure III.5**).

Alors que la mesure de l'isotherme par "adsorption" consiste à accroître la pression du gaz au-dessus du solide, les mesures par "desorption" se font en réduisant cette pression: il suffit pour cela d'introduire dans  $V_{intro}$  une pression  $P'_{n+1}$  inférieure à  $P''_n$ . Suite à la détente, la pression diminue au-dessus du solide, ce qui provoque le transfert d'une partie des molécules de la phase adsorbée vers la phase gazeuse. L'application de la formule (E III.8) permet alors de parcourir l'isotherme d'adsorption dans le sens de la désorption.

#### 1.2.5. Choix de la méthode:

Dans ce paragraphe nous abordons les avantages et inconvénients de chacune des deux méthodes.

Chaque mesure de  $N_{ads}$  comporte une incertitude  $\Delta N_{ads}$  due aux erreurs faites sur l'estimation des volumes, des températures et des pressions de chacune des parties du système.

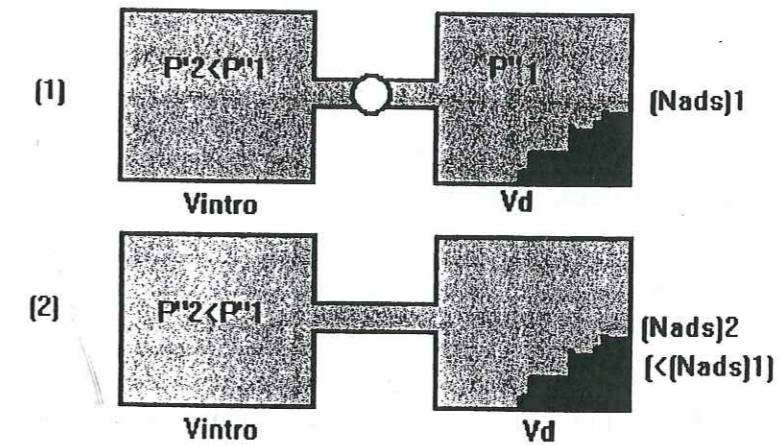


Figure III.5: Mesure des isothermes d'adsorption par une méthode utilisant la désorption.

Les incertitudes liées aux volumes et à la température peuvent être réduites par un certain nombre de précautions expérimentales, comme nous le verrons en détail dans le paragraphe IV de ce chapitre. L'incertitude liée à la mesure de P, hormis les corrections de phénomènes physiques comme la transpiration thermique (§ IV), ne peut être corrigée, car elle est directement dépendante de la précision de lecture des capteurs de pressions.

#### -a-Précision des mesures de N<sub>ads</sub>.

##### -Précision des mesures par la méthode des "détentes indépendantes".

Nous avons vu que lorsque la mesure d'adsorption se fait à l'aide de "détentes indépendantes", l'expression utilisée pour le calcul de N<sub>ads</sub> est:

$$N_{ads} = \frac{P' \cdot V_{intro}}{RT_{intro}} - \frac{P''}{R} \cdot \left( \frac{V_{intro}}{RT_{intro}} + \frac{V_m}{RT_{ads}} \right) \quad (E III.9)$$

Si l'on considère que l'incertitude  $\Delta N_{ads}$  est essentiellement liée à la précision avec laquelle les pressions sont mesurées,  $\Delta N_{ads}$  vaut:

$$\Delta N_{ads} = \frac{\Delta P' \cdot V_{intro}}{RT_{intro}} - \frac{\Delta P''}{R} \cdot \left( \frac{V_{intro}}{RT_{intro}} + \frac{V_m}{RT_{ads}} \right) \quad (E III.10)$$

Avec la méthode utilisant les "détentes indépendantes" l'adsorption est déterminée avec une précision  $\Delta N_{ads}$ , principalement liée aux valeurs des incertitudes  $\Delta P'$  et  $\Delta P''$ .

##### -Précision des mesures par la méthode des "détentes successives".

Lorsque la méthode employée est la méthode dite "par détentes successives", la formule (E III.10) permettant le calcul de N<sub>ads</sub> est comme nous l'avons déjà vu:

$$(N_{ads})_n = \frac{V_{intro}}{RT_{intro}} \cdot \sum_{i=1}^n (P'_i - P''_i) - \frac{P''_n \cdot V_m}{RT_{ads}}$$

L'expression de  $\Delta N_{ads}$  lors de la n<sup>ième</sup> détente devient:

$$(\Delta N_{ads})_n = \frac{n \cdot V_{intro}}{RT_{intro}} \cdot \sum_{i=1}^n (\Delta P'_i + \Delta P''_i) + \frac{\Delta P''_n \cdot V_m}{RT_{ads}} \quad (E III.11)$$

Si l'erreur  $\Delta N_{ads}$  est essentiellement liée à la précision des mesures de pressions  $\Delta P'$  et  $\Delta P''$ , sa valeur dépend également du nombre de détentes effectuées. Ainsi l'utilisation des détentes successives provoque une augmentation des erreurs avec le nombre de détentes réalisées.

Ces erreurs seront évaluées quantitativement avant chaque mesure d'adsorption. Ceci permettra, comme nous le verrons dans les chapitres IV et V, d'établir l'incertitude  $\Delta N_{ads}$  pour chaque mesure.

#### -b-Choix de la méthode.

Si le choix de la méthode se fait en fonction de la précision avec laquelle on veut mesurer l'adsorption, l'utilisation des "détentes de gaz indépendantes" est a priori préférable. Cette préférence provient du fait que contrairement aux "détentes successives", la valeur de  $\Delta N_{ads}$  est indépendante du nombre de points de l'isotherme. Par contre cette méthode génère de nombreuses contraintes expérimentales comme les pompages auxquels doit être soumise la glace avant chaque mesure. Ces pompages ont pour principal effet de rallonger considérablement le temps d'obtention d'une isotherme complète.

Le choix de la méthode est donc un compromis entre la précision des mesures que l'on désire obtenir et la durée de l'expérience. Pour une surface qui peut évoluer et changer avec le temps, comme c'est le cas de la plupart des surfaces de glace placées à des températures supérieures à 150K [Schmitt, 1986]), il est préférable d'utiliser la méthode qui permet d'obtenir une isotherme complète le plus rapidement possible. Par contre, si la capacité d'adsorption de la glace est faible, le choix de la "méthode par détentes indépendantes" semble plus judicieux car les mesures seront plus précises.

### I.3. Domaines étudiés de l'isotherme.

#### -a-Adsorption à pressions "élevées".

Une partie de nos mesures va correspondre à des recouvrements compris entre 0,05 et plusieurs monocouches. Ils sont obtenus pour des pressions comprises entre  $0,05 \cdot P_s$  et environ  $0,95 \cdot P_s$  (soit pour le méthane à 77,15 K:  $0,5 \text{ torr} < P_{CH_4} < 9 \text{ torr}$ ). Ces pressions sont suffisamment élevées pour nous permettre d'utiliser des lecteurs de pressions totales du type capacitif.

Le principal intérêt de cette partie de l'isotherme, lorsque qu'elle est de type II, est de

permettre l'utilisation de l'équation BET (Chapitre I), pour déterminer la surface de la glace, sa porosité et la chaleur nette d'adsorption  $\Delta Q$  correspondante.

#### -b-Adsorption à "basses" pressions.

L'autre partie des mesures concerne un domaine de l'isotherme où les pressions d'équilibre sont beaucoup plus faibles (entre  $10^{-7}$  torr et  $10^{-3}$  torr). Pour ces pressions d'équilibre, l'adsorption du méthane à 77,15K correspond à la formation  $10^{-6}$  à  $10^{-3}$  monocouche. Avec ces mesures plus précises, nous pourrions sonder les points de la surface où l'adsorption est plus énergétique (Chapitre I). L'étude de cette partie de l'isotherme permet par conséquent d'étudier les densités de sites d'adsorption plus faibles qui sont responsables, en partie, de l'hétérogénéité énergétique de la surface.

Il est également possible de mesurer l'adsorption de gaz d'intérêts atmosphériques sur la glace. Nous appliquerons cette méthode de mesure de l'adsorption du chlorure d'hydrogène par la glace dans les conditions de la stratosphère polaire en pression ( $10^{-7}$  torr  $< P_{HCl} < 10^{-6}$  torr) et en température (aux environs de 200K).

## II.LES CAPTEURS DE PRESSIONS.

### II.1.Généralités.

Avec la méthode volumétrique, les quantités de gaz adsorbées sont calculées à partir des mesures de volumes, de températures et de pressions. La principale difficulté expérimentale que nous avons rencontrée pour l'étude de l'adsorption à faibles recouvrements provient de la mesure des faibles pressions du gaz. En effet lorsque la pression devient inférieure à  $10^{-5}$  torr les manomètres capacitifs ne peuvent plus être utilisés car ils ne sont plus assez précis (§II.2). De plus lorsque la pression totale du système atteint de telles valeurs, il n'est plus possible de négliger les pressions d'équilibre d'autres composés du système comme l'adsorbant (à 180K la pression de vapeur saturante de la glace est d'environ  $4,1 \cdot 10^{-5}$  torr [Marti et Mauesberger, 1989]), ou encore les impuretés non éliminées par le pompage ( $CO_2$ , He,...). Nous avons donc remplacé les manomètres capacitifs par un dispositif de mesure de pressions partielles qui utilise de façon originale la spectrométrie de masse.

Nous décrivons ci-dessous les différents capteurs utilisés, en insistant plus particulièrement sur la conception, l'élaboration et la mise au point du système de détection des faibles pressions partielles.

## II.2.Les capteurs de pressions totales.

### II.2.1. Les manomètres capacitifs.

Pour effectuer les mesures de pressions totales dans notre système, nous avons utilisé des manomètres à membrane capacitifs MKS de type "Baratron". Le principe de ces capteurs repose sur la déformation, sous l'effet de la pression, d'une membrane métallique. Un système de mesure capacitif traduit cette information en pression. La mesure de la pression est dans ces conditions indépendante de la nature du gaz.

Le matériau composant le diaphragme et l'enveloppe du capteur est un alliage à base de Nickel (*Inconel 600*) ce qui permet une bonne résistance aux gaz corrosifs. Les températures de fonctionnement du capteur sont comprises entre  $0^\circ C$  et  $50^\circ C$ , nous n'avons donc pu les utiliser qu'à la température ambiante. Deux types de Baratron ont été employés:

-Les "Baratrons" de type 122 MKS qui couvrent, selon le capteur, des gammes de pressions de 10, 100 et 1000 torr.

-Un manomètre capacitif du type Baratron MKS 390 qui permet les mesures précises de pressions inférieures à 1 torr (jusqu'à  $10^{-5}$  torr). Ce capteur est réglé en température à  $45^\circ C \pm 1^\circ C$  grâce à une enceinte thermostatée et stabilisée par compensation électronique.

### II.2.2.Précision des mesures de Pression.

Les capteurs à membrane offrent a priori une excellente précision. Deux principales causes d'erreur peuvent être à l'origine d'une incertitude de mesure  $\Delta P$ :

-Il s'agit une imprécision inhérente au capteur qui correspond à une perte de linéarité, à des phénomènes d'hystérésis de la réponse et à la répétabilité des mesures. Cette précision correspond à 0,5% de la lecture pour les manomètres de type 122 MKS, et à  $8 \cdot 10^{-4}$  pour le manomètre de haute précision 390 MKS.

-Il peut s'ajouter une incertitude liée aux variations de la température du capteur. Ces fluctuations font subir à la membrane et à son support des dilatations thermiques qui peuvent provoquer des dérives importantes de la valeur du gain au cours des mesures. De même il peut se produire avec les fluctuations thermiques, un important décalage du zéro très gênant pour les mesures de faibles pressions. Cette dérive est estimée à  $8 \cdot 10^{-5}$  torr par  $^\circ C$  pour le capteur de type 122 MKS.

Les variations de températures sont amplifiées par la configuration du dispositif expérimental, principalement à cause des vapeurs dégagées par les bains d'azote ou d'argon liquide placés à proximité du capteur (§III). On considère ainsi que la précision globale des baratrons est principalement limitée par les dérives thermiques du capteur. Nos expériences pouvant durer plusieurs heures, le zéro doit être ajusté régulièrement (à peu près toutes les 4 heures) et chaque élément (capteur et coffret d'alimentation/affichage) a été placé dans une enveloppe isolante pour qu'il puisse s'autoréguler en température.

Les **tableaux III.1** et **III.2** présentent les incertitudes de chaque type de capteurs exprimées en pourcentage de la valeur de la pression lue. Ces valeurs sont données par le constructeur et représentent l'effet d'une variation de 1°C de la température des manomètres. Elles montrent clairement que si l'on veut utiliser les manomètres capacitifs, nous devons restreindre la gamme de pressions de chaque capteur. Ainsi si l'on veut que la précision de lecture soit inférieure à 0,5%, nous pourrions seulement utiliser le manomètre de type MKS 122 dans la gamme [10- 0,01] torr (ou [100- 0,01] torr ou [1000- 1] torr). Le manomètre haute précision MKS 390 sera utilisé pour une gamme de pressions comprises entre 1 et environ 10<sup>-4</sup> torr.

La précision de chaque type de capteur par rapport à l'adsorption a ensuite été testée, pour les domaines de pressions définis plus hauts, dans des conditions similaires à celles qui seront rencontrées au cours de nos mesures d'adsorption. Pour cela nous avons effectué pour différentes pressions d'Hélium (He) des détenteurs entre le volume  $V_{intro}$  placé à température ambiante et le volume  $V_d$  maintenu à 77K. A chaque détente correspond un rapport de détente  $R_0$ :

$$R_0 = P'/P'' \quad (\text{E III.12})$$

où  $P'$  est la pression de gaz introduite dans  $V_{intro}$  et  $P''$  la pression d'équilibre après détente.

La **figure III.6** représente les valeurs de  $R_0$  mesurées avec le Baratron de type 122.MKS (10 torr) en fonction de  $P''$ . Ces mesures ont permis de définir une incertitude  $\Delta R_0 = 3 \cdot \sigma$ . Cette incertitude  $\Delta R_0$  correspond à la plus petite variation de pression quantifiable par les capteurs. Elle permet de calculer la limite de détection  $\Delta N_{ads}$  de chacun des systèmes par rapport à la quantité de gaz adsorbée, soit:

$$\Delta N_{ads} = \frac{2 \cdot P'' \cdot V_{intro}}{R \cdot T_{ads}} \cdot \Delta R_0 \quad (\text{III.13})$$

**Table III.1:** Précision de mesure des manomètres capacitifs de type MKS 122 (gamme 10 torr). Les précisions sont données par le constructeur et correspondent à l'incertitude provoquée par une variation de la température du capteur de 1°C. Ces valeurs sont valables pour l'ensemble des manomètres de type 122 MKS (100 torr et 1000 torr).

Pression (torr)	Précision de la lecture en % de la valeur lue.
10	0,55%
1	0,7%
0,1	2,14%
0,001	16,5%

**Table III.2:** Précision de mesure des manomètres capacitifs de type MKS 390 (gamme 1 torr). Les précisions sont données par le constructeur et correspondent à l'incertitude provoquée par une variation de la température du capteur de 1°C.

Pression (torr)	Précision de la lecture en % de la valeur lue.
1	8,2.10 <sup>-4</sup> %
0,1	8,7.10 <sup>-4</sup> %
0,01	0,13%
0,001	0,58%
10 <sup>-4</sup>	5,08%
10 <sup>-5</sup>	50%



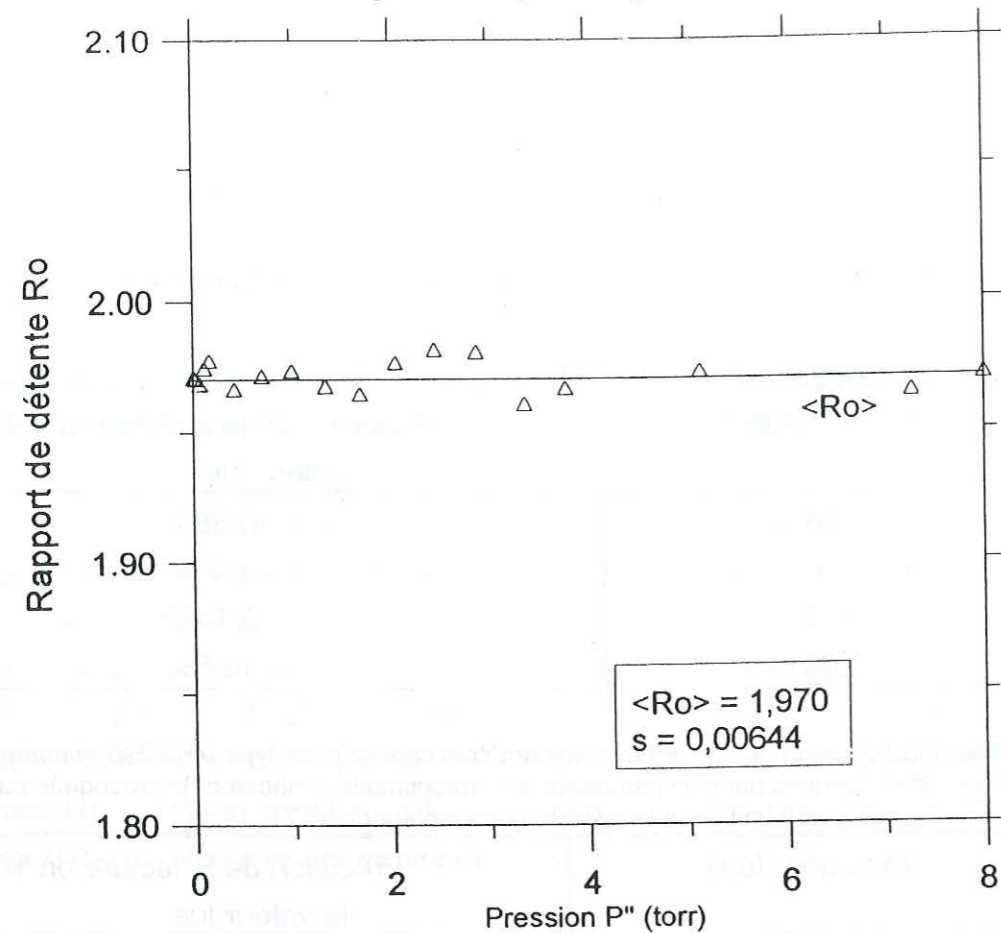


Figure III.6: Variation en fonction de la pression d'équilibre  $P''$  des rapports de détente  $R_0$  mesurés avec l'Hélium. Ces mesures ont été effectuées avec le manomètre capacitif à membrane de type MKS 122 (10 torr).

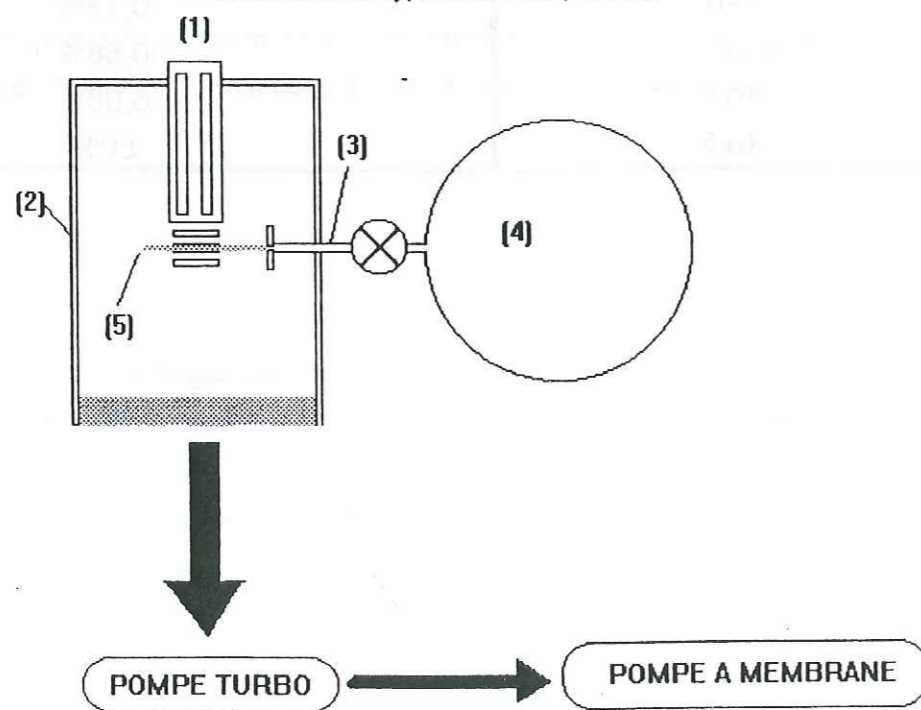


Figure III.7: Dispositif de mesure des pressions partielles par spectrométrie de masse. Ce dispositif est principalement composé d'un spectromètre de masse (1), d'une enceinte ultra-vide (2) et d'un injecteur de gaz (3). Le prélèvement est réalisé dans le volume (4) du système volumétrique, et le gaz est ensuite analysé sous la forme d'un jet gazeux (5).

Les mesures de pressions totales ne sont pas liées à la nature du gaz, on pourra donc considérer ces caractéristiques valables quel que soit le gaz utilisé.

### II.3. Dispositif de mesure de faibles pressions partielles.

Plusieurs techniques pourraient être employées pour mesurer les faibles pressions partielles de gaz ( $P < 10^{-3}$  torr), parmi lesquelles la *spectrométrie de masse*. Elle présente de nombreux avantages [Brunnée, 1987, Kienitz, 1968] notamment au niveau de sa sensibilité, de sa rapidité de mesure, et de sa simplicité de mise en oeuvre. Elle a connu récemment un développement important dans les domaines de l'analyse des pressions partielles [Zahn et al., 1962; Koprio, 1989] avec l'apparition de la spectrométrie de masse quadripolaire.

#### II.3.1. Présentation du dispositif.

La configuration idéale pour utiliser la spectrométrie de masse avec notre système serait de plonger l'analyseur directement dans l'enceinte qui contient le gaz. Il n'est malheureusement pas possible d'adopter cette configuration car durant nos expériences nous devons régulièrement introduire dans le système des pressions supérieures à la limite de fonctionnement de l'analyseur (qui est de l'ordre de  $10^{-4}$  torr). Nous avons donc dû concevoir un système de mesure qui permet de prélever le gaz pour l'amener vers le spectromètre de masse.

Ce dispositif expérimental est représenté sur la figure III.7. Le spectromètre de masse (1) est plongé dans une enceinte ultravide (2) en inox dans laquelle est constamment maintenue une pression  $P < 10^{-4}$  torr. Un injecteur (3) permet de prélever ponctuellement du gaz dans le volume du système d'adsorption (4) pour qu'il soit analysé.

Le vide dans l'enceinte (2), est obtenu grâce à un ensemble de pompage comprenant une pompe turbomoléculaire assistée d'une pompe primaire à membranes placée en série. Ce type de pompe a été préféré à une pompe à palettes, car il élimine les risques de contaminations par rétrodiffusion de vapeur d'huile. Les parois de l'enceinte sont électropolies pour minimiser les phénomènes de pressions résiduelles par désorption des gaz. L'étanchéité au niveau des brides, est assurée par des joints cuivre CF, et par des joints inox VCR.

La pression à l'intérieur de l'enceinte est indiquée par une jauge Bayard-Alpert. Le vide peut atteindre environ  $10^{-9}$  torr (moyennant un étuvage à  $80^\circ\text{C}$  pouvant nécessiter jusqu'à plusieurs jours). La pression augmente ensuite dans l'enceinte et varie selon les quantités de gaz prélevées.

L'ensemble du système (spectromètre de masse et enceinte) est monté sur un bâti et raccordé au système volumétrique par l'intermédiaire d'un raccord VCR. Chacune des parties essentielles de ce système est présentée en détail tout au long de ce chapitre.

### II.3.2. Le spectromètre de masse.

Un spectromètre de masse (SM) peut être considéré de façon simplifiée comme un manomètre à ionisation auquel a été rajouté un dispositif de séparation des ions [Brunnée, 1964; Prince, 1971]. La détection par spectrométrie de masse est généralement décomposable en trois étapes [Todd, 1986] (figure III.8):

- (a) - *l'ionisation* qui ionise les molécules de gaz afin de les rendre sensible aux champs électriques ou magnétiques.
- (b) - *la séparation* qui sépare les ions dans le temps ou dans l'espace selon leur rapport masse/charge.
- (c) - *la détection* qui mesure la concentration de chaque type d'ions pour obtenir des informations qualitatives ou quantitatives.

L'appareil que nous avons utilisé est un *spectromètre de masse quadripolaire Balzers QMA 420*, il est constitué de 3 éléments distincts correspondant aux 3 étapes de la mesure décrite plus haut (figure III.8).

#### -a- Processus d'ionisation:

Le principe de la spectrométrie de masse est de sélectionner grâce à un champ électrique ou magnétique les ions de différentes masses provenant du gaz analysé. L'ionisation est donc une partie importante de l'analyse [Reed, 1962].

Nous avons utilisé une *source classique à impact électronique à faisceaux croisés* (figure III.9) afin de pouvoir introduire le gaz sous la forme d'un jet [Koprio, 1989]. Le gaz est amené dans la chambre d'ionisation où il traverse un faisceau d'électrons (1) émis par un filament de tungstène chauffé (2). Les ions ainsi formés sont accélérés vers le filtre quadripolaire par une différence de potentiel de quelques dizaines de volts et dirigés vers la fente de sortie (3), sous l'action des potentiels appliqués à la chambre, au repousseur (4) et à la plaque d'extraction (5). Simultanément à l'extraction a lieu la focalisation du faisceau ionique grâce à un jeu de lentilles ioniques (6). La fente de sortie fait communiquer la chambre

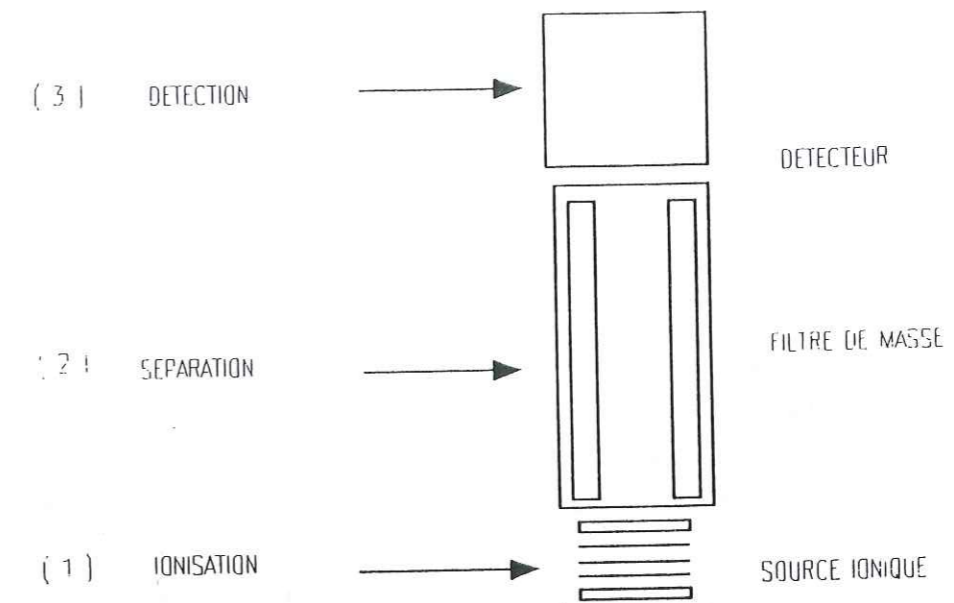


Figure III.8: Principe de la mesure de pressions partielles par spectrométrie de masse.

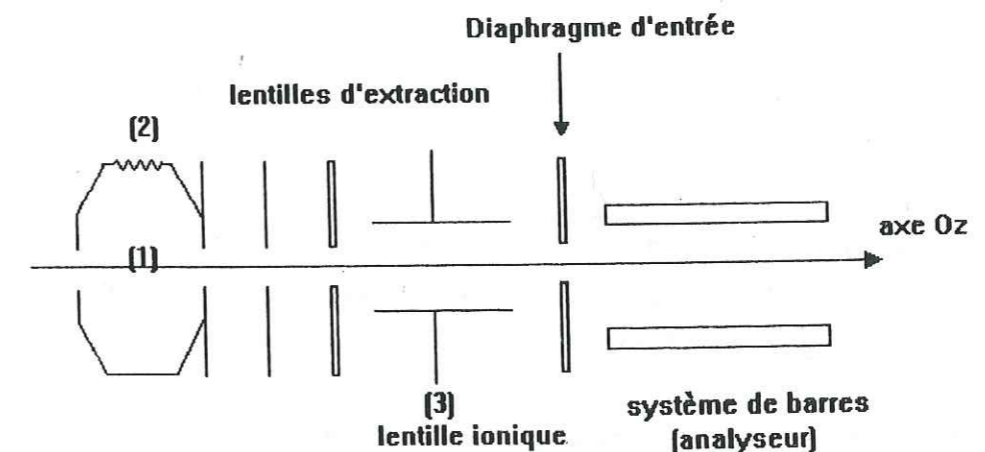


Figure III.9: Représentation simplifiée d'une source ionique à impact électronique. Le gaz est amené dans la chambre ionique (1) où il est ionisé par un bombardement d'électrons émis par le filament (2). Les ions sont ensuite accélérés et focalisés par un jeu de lentilles ioniques (3).

d'ionisation avec le filtre de masse (7) où règne le champ électrique.

Ce procédé d'ionisation présente l'avantage d'être facilement réglable séparément en intensité et en énergie [Massey, 1969; Reed, 1962]. Le réglage du potentiel appliqué à la chambre permet par exemple d'ajuster l'énergie des électrons ionisants pour mieux optimiser le rendement de l'ionisation du gaz dans la source ionique. Un réglage simultané des tensions appliquées au repousseur et à la plaque d'extraction permet ensuite d'améliorer l'intensité du faisceau ionique à l'entrée du filtre de masse.

Ce système est également avantageux car il permet de fournir au système séparateur des ions dont les vitesses initiales sont négligeables par rapport à celle que leur communiquera le filtre de masse quadripolaire durant l'analyse. Ceci a pour effet de faciliter la sélection des ions car les faisceaux d'ions formés sont relativement homogènes en énergie lorsqu'ils pénètrent dans le filtre de masse.

Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, l'analyse avec un filtre quadripolaire ne se fait ni en direction ni en énergie, il n'y a donc pas lieu d'être très exigeant sur la focalisation du faisceau d'ions à la sortie de la chambre d'ionisation. L'extraction doit simplement focaliser les ions au voisinage de l'axe du filtre de masse. Lors de chaque réglage nous avons surtout cherché à optimiser les tensions pour améliorer le rendement de la source ionique.

#### -b-Séparation des ions.

La séparation dans le temps et dans l'espace des ions formés par la source ionique est réalisée en appliquant des champs électriques ou magnétiques. Ceci permet de les séparer selon leur rapport masse/ charge ( $m/e$ ) [Blauth, 1966].

La spectrométrie de masse magnétique n'est pratiquement plus utilisée pour des applications liées à l'analyse de pressions partielles. Ce domaine est maintenant presque exclusivement réservé aux spectromètres de masse quadripolaire [Zahn et al., 1962]. Nous avons donc utilisé un filtre de masse de type quadripolaire pour réaliser nos mesures de pressions partielles.

La spectrométrie de masse quadripolaire est une technique qui a été mise au point dans les années cinquante par Paul (1953). La principale différence avec les spectromètres de masse magnétiques provient de l'utilisation de champs électriques à hautes fréquences pour effectuer la séparation des ions [Blauth, 1966].

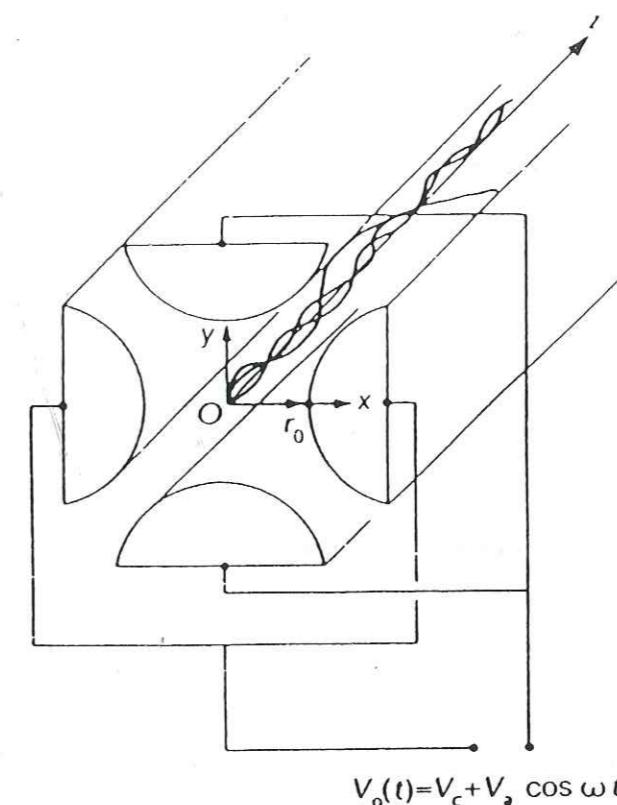


Figure III.10: Représentation simplifiée d'un filtre de masse quadripolaire. Les deux barreaux d'électrodes sont distants par paires de  $2.r_0$ . Ces barres conductrices sont alimentées par paires par une tension alternative ( $V_a \cos \omega t$ ) et continue ( $V_c$ ). Les ions traversent le filtre de masse selon l'axe Oz.

La figure III.10 montre un filtre de masse quadripolaire. Ce système est idéalement composé de deux paires de barreaux d'électrodes à section hyperbolique. Le filtre de masse utilisé pour nos analyses est du type *Balzars QMA 400*: il est composé de quatre barreaux d'électrodes en molybdène de 8 mm de diamètre et de 200 mm de longueur. Ces électrodes sont isolées mutuellement par 2 préformés annulaires en céramique. Son alimentation se fait grâce à un générateur hautes fréquences de type *Balzer QMH 400*.

Dans les appareils du type quadripolaire, les ions sont injectés dans le filtre de masse selon l'axe Oz, parallèlement aux barreaux, auxquels est appliquée une tension continue (U) et une tension alternative (Vcos wt) de haute fréquence selon:

$$U_0 = U + V \cdot \cos(\omega t) \quad (\text{E III.14})$$

A l'intérieur du filtre, en un point de coordonnées (x, y, z), le potentiel  $\Phi$  a pour expression:

$$\Phi = U_0 \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} \quad (\text{E III.15})$$

La superposition de ces tensions impose aux ions traversant le filtre de masse des vibrations perpendiculaires à l'axe Oz. Les équations de mouvements des ions e/m ont été décrites par les équations différentielles de Matthieu [Matthieu, 1968; Dawson, 1976]:

$$\begin{aligned} \dot{z} &= v \\ \ddot{x} + (a + 2q \cos(2\tau)) \cdot x &= 0 \\ \ddot{y} - (a + 2q \cos(2\tau)) \cdot y &= 0 \end{aligned} \quad (\text{E III.16})$$

où v est la vitesse d'une particule de masse m et de charge e pénétrant dans le filtre au voisinage de l'axe Oz, et:

$$a = \frac{8 \cdot e \cdot U}{m \cdot r_0^2 \cdot \omega^2} \quad (\text{E III.17})$$

$$q = \frac{4 \cdot e \cdot V}{m \cdot r_0^2 \cdot \omega^2} \quad (\text{E III.18})$$

Les solutions de ces équations peuvent être divisées en deux classes. Pour la première, les amplitudes des oscillations restent limitées pour un temps quelconque: ces solutions sont dites *stables*. Pour l'autre classe, les oscillations ont des amplitudes qui croissent avec le temps, elles sont appelées *instables*.

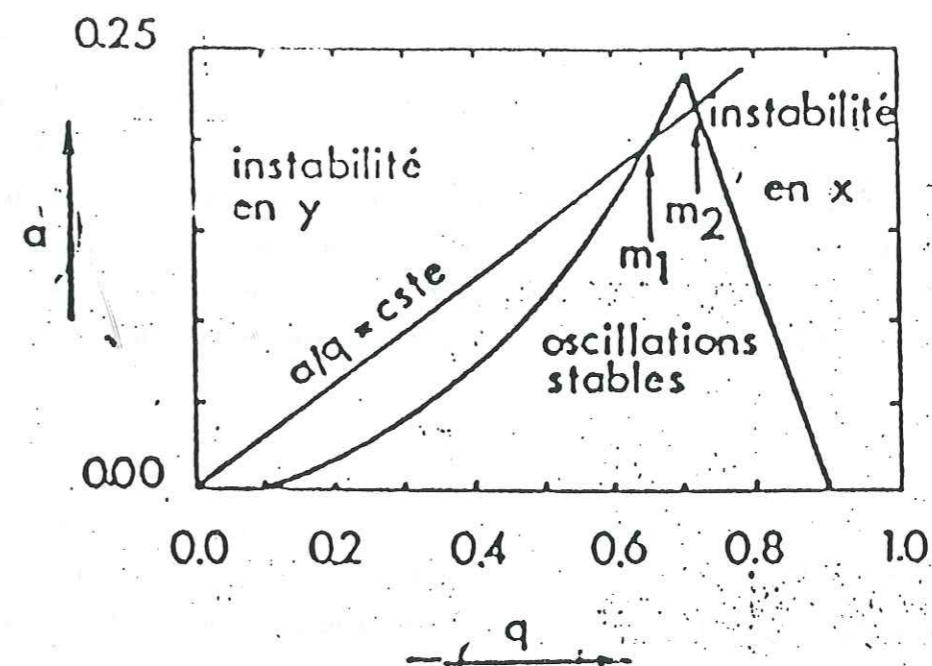


Figure III.11: Diagramme de stabilité des oscillations des ions dans un filtre de masse quadripolaire.

Les ions à qui l'on impose des oscillations stables d'amplitudes limitées traversent le filtre de masse et en sortent par la fente de sortie, alors que les autres oscillent avec des amplitudes croissantes, et finissent par être collectés ou éjectés entre les barreaux du filtre.

Comme le montre le diagramme de stabilité des oscillations reporté sur la **figure III.11**, c'est la variation du rapport  $U/V$  [Paul et Steinwedel, 1953; Paul et al., 1958; Dawson, 1976] qui permet de trier les différents ions en fonction de la valeur du rapport de la charge  $e$  à la masse  $m$ . Pour des paramètres de champ  $V$ ,  $U$ , et  $w$  donnés, seuls les ions ayant une certaine masse  $m/e$ , ou plutôt un certain domaine de masse, acquièrent des oscillations stables et peuvent traverser le filtre de masse.

Les caractéristiques de stabilité ne dépendent pas de l'énergie des ions qui entrent dans le filtre de masse quadripolaire, les exigences concernant l'homogénéité énergétique des ions introduits dans le système sont donc minimales. Cependant un ion faiblement instable doit avoir le temps d'acquiescer les oscillations qui lui permettront de quitter le champ: sa vitesse axiale ne doit donc pas être trop grande [Von Zahn et al., 1962]. Les ions extraits de la source ionique doivent par conséquent être simplement focalisés au voisinage de l'axe du filtre Oz.

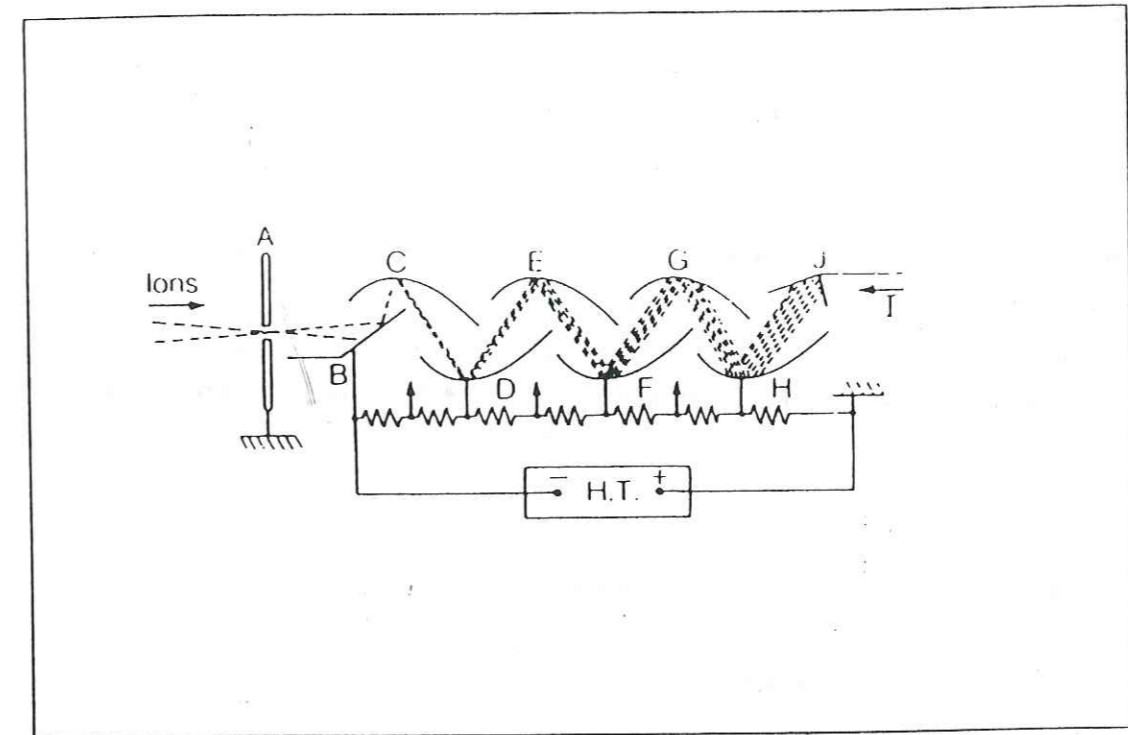
#### -c-Détection des ions.

Les ions après avoir été séparés selon leur rapport  $m/e$  doivent être détectés électriquement. Le *Multiplicateur d'Electrons Secondaires* (MES) s'est avéré être le dispositif de détection le mieux adapté à la mesure rapide de faibles courants ioniques [La Lau, 1970].

Ce système représenté de façon schématique sur la **figure III.12** est constitué d'une série d'électrodes appelées *dynodes de conversion*. La largeur de chaque dynode est de 20 mm et le matériau utilisé est un alliage composé de cuivre et de béryllium (à 2% de Be). Le multiplicateur d'électrons secondaires que nous avons utilisé comporte 17 dynodes (ou 17 étages). La tension injectée aux bornes de l'ensemble est d'environ 3,5 kV.

Les ions émis à la sortie du filtre de masse heurtent la première dynode de conversion et provoquent l'émission d'électrons secondaires. Ces électrons sont accélérés et dirigés sur une deuxième dynode: l'impact électrons-dynode provoque alors une nouvelle émission électronique. Les électrons issus de cette dynode sont dirigés vers la dynode suivante, et ainsi de suite: le processus d'amplification continue jusqu'à la dernière dynode. Il est ainsi possible, par le biais du nombre d'étages de conversion, d'atteindre des amplifications de courants très élevées de l'ordre de  $10^4$  à  $10^8$  pour une tension de service de 3,5 kV.

Le multiplicateur d'électrons secondaires, s'il est très sensible, introduit cependant des



**Figure III.12:** Principe d'un Multiplicateur d'Electrons Secondaires (MES). Les ions qui traversent la fente A heurtent la première dynode B produisant ainsi des électrons secondaires qui sont ensuite accélérés vers une deuxième dynode C. Ce nouvel impact produit d'autres électrons, et ainsi de suite jusqu'à la dernière dynode H.

possibilités d'erreurs qui se manifestent principalement pour les mesures quantitatives [Kiser, 1965; Brubaker, 1968]. La principale provient de l'état des surfaces des dynodes qui peut varier et modifier le rendement de l'amplification. Pour réaliser des mesures quantitatives précises, nous avons donc contrôlé fréquemment l'amplification du détecteur.

#### -d-Utilisation du déflecteur électrostatique.

Des rayons X mous, des photons, des particules neutres rapides ou excitées peuvent traverser le filtre de masse, et produire un effet de bruit de fond en éjectant des électrons dans le SEM. Dans les filtres de masse quadripolaire, ces effets sont favorisés par le fait que les ouvertures d'entrée et de sortie sont alignées par rapport au trajet du faisceau ionique qui le traverse.

Pour éliminer ces phénomènes parasites, le SEM est disposé de façon à supprimer cet alignement. Comme il est montré sur la **figure III.13**, le multiplicateur d'électrons secondaires est placé perpendiculairement à l'axe du filtre de masse. Les ions à détecter sont déviés à la sortie du filtre par un champ électrostatique pour atteindre le MES. Cette configuration permet d'éliminer au maximum le bruit de fond.

### II.3.3. Méthode de prélèvement par faisceau gazeux.

#### -a-Description du dispositif de prélèvement.

Pour réaliser nos analyses, le gaz est prélevé grâce à un système appelé "injecteur" qui est représenté sur la **figure III.14**. Ce système raccorde le volume qui contient le gaz au système de mesure des pressions par l'intermédiaire d'un diaphragme de faible diamètre (2). Ce diaphragme permet la formation d'un jet gazeux (3) dirigé vers la source ionique (4). L'utilisation de ce système se fait donc par pompage à travers le diaphragme (2), ce qui modifie lors du prélèvement la pression de gaz qui règne dans le volume du système d'adsorption.

Le support sur lequel est placé le diaphragme réducteur de pression, a été conçu pour permettre la réalisation de prélèvements ponctuels dans un des volumes du système de mesure d'adsorption. L'ouverture de la vanne (1) permet l'écoulement du gaz à travers l'orifice (2) et la formation du jet gazeux (3). Trois vis en laiton (4) permettent de régler de façon précise l'orientation du jet par rapport à la source ionique.

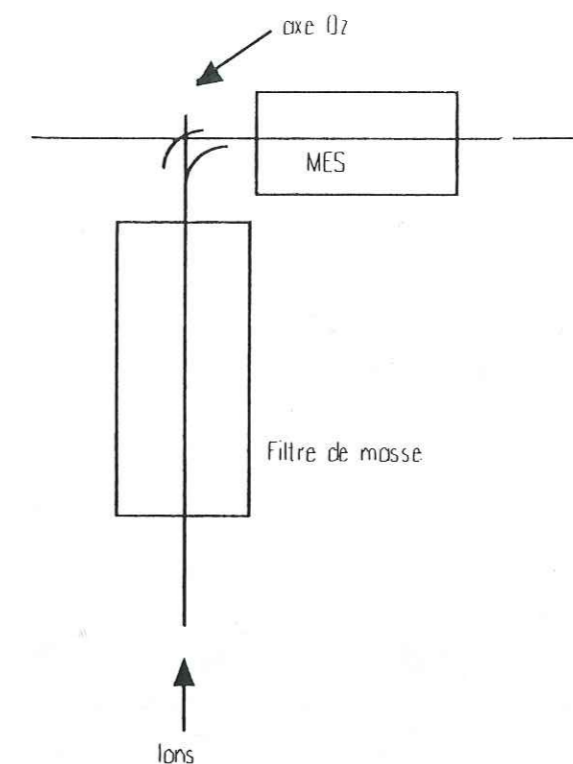


Figure III.13: Utilisation d'un déflecteur magnétique afin de placer les axes du filtre de masse perpendiculairement à celui du M.E.S.

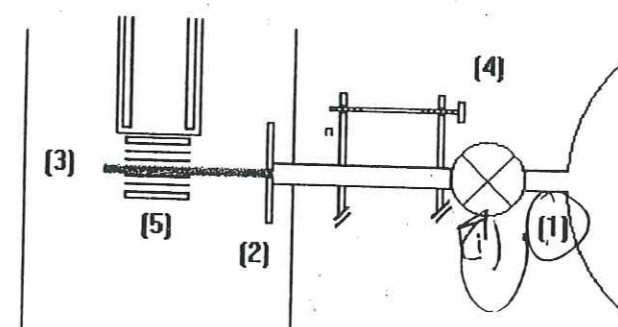


Figure III.14: Description du dispositif de prélèvement du gaz. (1) volume du système volumétrique, (2) diaphragme, (3) spectromètre de masse, (4) vis en laiton permettant de régler l'orientation de l'injecteur, (5) jet gazeux.

Les diaphragmes sont en nickel, et toutes les pièces qui composent l'injecteur sont en acier inoxydable. L'étanchéité est assurée par des joints VCR en inox ou par des joints en cuivre montés sur des brides CF. Lors de l'utilisation de gaz corrosifs comme HCl, toutes les parties en contact avec le gaz ont été recouvertes d'un dépôt électrolytique en or de 6 mm d'épaisseur.

Les orifices des diaphragmes sont circulaires: ils ont été réalisés par perçage laser (Industrial Laser Partner, Saint Laurent Sur Gorre), ce qui a permis d'obtenir une géométrie de l'orifice quasiment parfaite (**figure III.15**). Les parois de l'orifice ont été amincies afin de faire tendre leur épaisseur vers zéro pour que la conductance limite soit équivalente à celle de l'ouverture (ce qui correspond au cas où le facteur de Clausing est égal à 1).

#### *-b- Type de jet gazeux utilisé.*

La formation du jet est essentielle pour la qualité de nos mesures: la méthode d'analyse n'est en effet valable que si la composition du jet gazeux est représentative de celle du gaz prélevé. De plus, sa densité moléculaire et sa forme déterminent la façon dont les molécules se propagent dans le vide, et par conséquent le nombre de molécules qui peuvent traverser la chambre d'ionisation.

L'écoulement d'un gaz parfait dans le vide après le passage au travers d'un petit orifice de diamètre  $d$ , est décrit d'après la théorie cinétique par le nombre de Knudsen  $K$ . [Atkins, 1990]:

$$K = \lambda / d \quad (\text{III.19})$$

où  $\lambda$  est le libre parcours moyen du gaz en amont de l'orifice.

La valeur de  $K$  permet de définir deux types principaux d'écoulement gazeux:

- lorsque  $K > 10^2$ , le jet est *effusif*.
- lorsque  $K < 10^{-2}$ , le jet est *moléculaire*.
- lorsque  $10^{-2} < K < 10^2$ , nous sommes dans un *régime intermédiaire* où la forme du jet est complexe [Cuthbert, 1966].

#### -Propriétés du jet effusif.

L'écoulement d'un jet effusif est caractérisé par des chocs entre les molécules moins

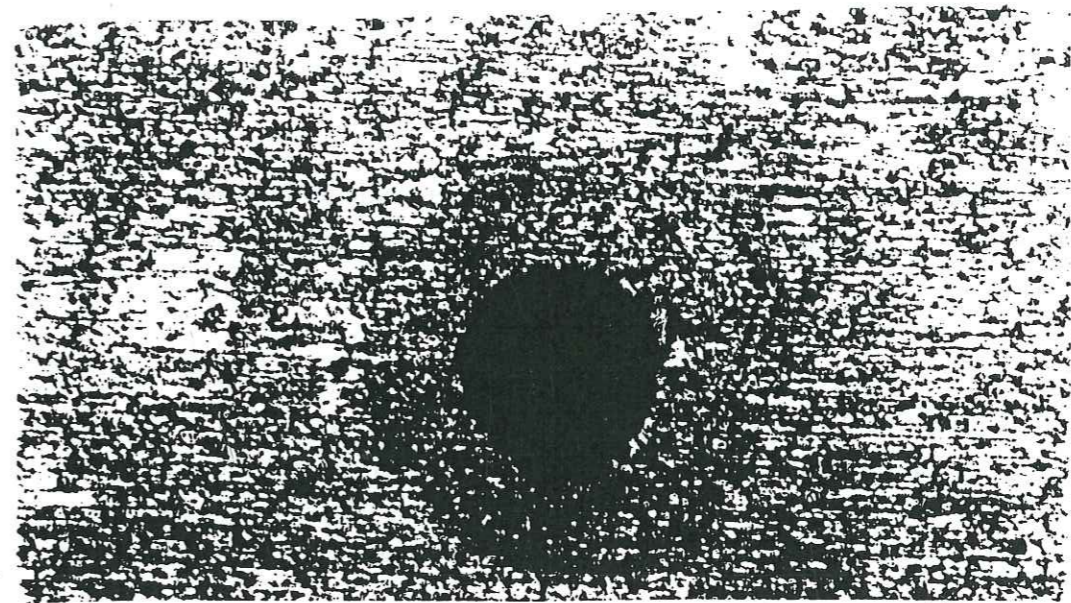


Figure III.15: Orifice de diamètre  $d=10 \mu\text{m}$  percé dans le diaphragme par laser.

fréquents qu'entre les molécules et les bords de l'orifice. Une fois le jet formé les molécules peuvent donc être considérées comme indépendantes les unes par rapport aux autres.

La théorie cinétique des gaz permet de décrire la façon dont se propage dans le vide un gaz (supposé parfait) après son passage au travers d'un orifice de diamètre  $d$ . Pour cela on considère tout d'abord le nombre total de molécules  $N$  traversant l'orifice par unité de temps:

$$N = \frac{n \cdot v \cdot \pi \cdot d^2}{16} \quad (\text{III.20})$$

où  $n$  est le nombre de molécules par  $\text{cm}^3$  en amont,  $d$  le diamètre de l'orifice en  $\text{cm}$ ,  $v$  la vitesse moyenne des molécules suivant la distribution de Boltzmann en  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . L'expression de cette vitesse est la suivante:

$$v = \sqrt{\frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot m}} \quad (\text{III.21})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $m$  est la masse moléculaire de la molécule du gaz.

Le flux de molécules  $J$  à une distance  $z$  en aval de l'orifice et à un angle  $\alpha$  par rapport à la normale au plan de l'orifice est:

$$J = \frac{N \cdot \cos \alpha}{z^2} \quad (\text{E III.22})$$

En combinant les équations (E III.20 à E III.22), on obtient l'expression de la densité  $N_f$  des espèces à l'intérieur du jet:

$$N_f = \frac{n \cdot d^2 \cdot \cos \alpha}{16 \cdot z^2} \quad (\text{E III.23})$$

La loi de variation de  $N_f$  dépend de la valeur de  $\cos \alpha$ . Il y a donc très peu de variations de la densité autour de l'axe du jet. Par contre elle est reliée au terme  $(1/z^2)$ , ce qui impose de réduire la distance entre le diaphragme et la source ionique si l'on veut optimiser la densité du jet.

L'expression (E III.23) est intéressante car elle montre que le jet possède la même composition que le milieu du prélèvement. Avec ce type de jet gazeux, le courant ionique  $I^+$  est proportionnel à la pression du gaz étudié, et les risques de réactions secondaires pouvant modifier sa composition seront négligeables.

Le libre parcours moyen du gaz analysé à une pression  $P$  donnée est, d'après la théorie cinétique des gaz [Atkins, 1990]:

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \sigma^2 \cdot P} \quad (\text{E III.24})$$

où  $\sigma$  est la section efficace de collision.

La pression totale de gaz la plus forte que l'on devra mesurer avec le spectromètre de masse est d'environ  $5 \cdot 10^{-3}$  torr ce qui correspond pour le méthane à 298K à un libre parcours moyen d'environ  $3,2 \cdot 10^{-2}$  m. La condition à remplir pour obtenir un jet de type effusif est d'avoir, d'après le nombre de Knudsen:

$$d < \lambda / 10^2 \text{ soit à } 5 \cdot 10^{-3} \text{ torr: } d < 320 \text{ mm}$$

#### -Propriétés du jet moléculaire.

Ce jet se forme lorsque le libre parcours moyen  $\lambda$  du gaz est très petit devant le diamètre  $d$  de l'orifice. Il est unidirectionnel, avec une densité moléculaire plus importante que celle du jet effusif; la fréquence des chocs entre molécules y est par contre beaucoup plus grande. La condition à remplir pour obtenir ce type de jet est:

$$d > \lambda / 10^{-2} \text{ soit à } 5 \cdot 10^{-3} \text{ torr: } d > 3,2 \text{ cm.}$$

Il est évident que le débit de ce flux de molécules sera tel, que la pression résultante dans l'enceinte contenant le spectromètre de masse ne pourra être maintenue à une valeur compatible avec un fonctionnement normal de la source ionique.

#### -Choix du diamètre du diaphragme.

Nous venons de voir que l'écoulement de type moléculaire mène à des dispositifs expérimentaux difficilement réalisables à cause de la puissance qui serait nécessaire.



Dans le dispositif que nous avons adopté, le gaz est envoyé directement dans la chambre d'ionisation à travers un diaphragme sous la forme d'un jet effusif. Pour cela, nous avons utilisé des diaphragmes dont les diamètres sont compris entre 150  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$  selon les exigences expérimentales. Ces dimensions permettent d'une part la formation d'un jet gazeux effusif, et permettent d'autre part de maintenir dans l'enceinte qui contient le spectromètre des pressions compatibles avec le fonctionnement de l'analyseur.

### II.3.4. Géométrie du système.

Lorsque le filtre de masse et le jet gazeux sont placés de façon co-axiale, les molécules de gaz peuvent traverser la source d'ions puis le filtre. S'ils sont placés perpendiculairement (**figure III.16**), comme permet de le faire la source à impact électronique à faisceaux croisés, les molécules traversent uniquement la source ionique, et les ions qui sont formés sont extraits du volume d'ionisation par un jeu de lentilles électrostatiques coaxiales avec le filtre.

Les performances du système diminuent rapidement si le jet gazeux ne traverse pas le centre de la chambre d'ionisation. Nous avons donc constamment veillé à ce que l'injecteur soit correctement orienté par rapport à la source ionique.

### II.3.5. Saisie et exploitation des spectres de masse.

#### -a- Exploitation des spectres de masse.

En général les méthodes d'analyse par spectrométrie de masse explorent périodiquement un secteur délimité de domaine de masse avec une vitesse de balayage en masse déterminée. Ces données sont ensuite recueillies et enregistrées au moyen d'une mémoire numérique (ordinateur et multicanaux). Ainsi notre spectromètre a été couplé à un système d'acquisition et de traitement de données informatique (*Quadstar 421, Balzers*). Les spectres de masse apparaissent, grâce à un convertisseur courant/tension hautement sensible de type Balzer EP 112, sous la forme de diagrammes (**figure III.17**) représentant une série de pics d'intensités (en Ampère) variables, selon une échelle de masse  $m/e$ .

L'exploitation quantitative d'un spectre est basée sur la proportionnalité entre les intensités  $I^+$ , données par les hauteurs des pics, et les concentrations des composés auxquels ils correspondent. Dans notre travail, les principaux composants du mélange gazeux sont connus, ce qui permet d'obtenir des résultats utilisables sans devoir décomposer l'ensemble du spectre. On peut alors utiliser une méthode simplifiée d'exploitation des spectres de masse [*Spiteller, 1966*], qui suit la relation suivante:

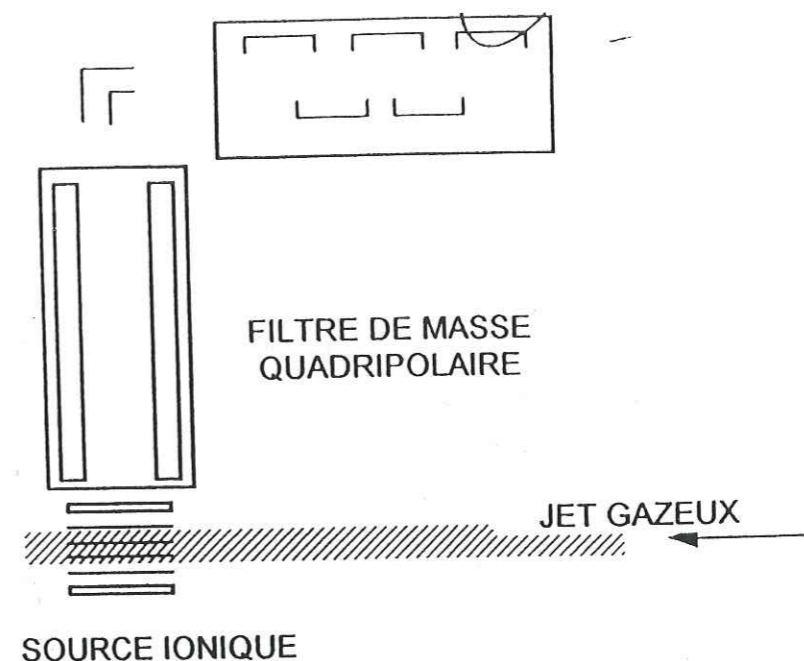


Figure III.16: Géométrie du système d'analyse des pressions partielles par spectrométrie de masse.

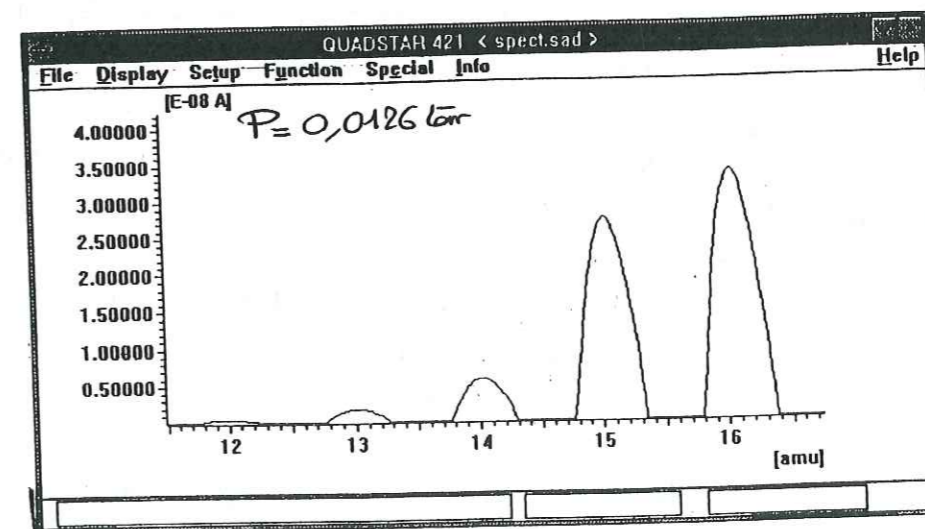


Figure III.17: Spectre de masse obtenu pour un échantillon étalon de méthane de  $10^{-3}$  torr.

$$P_n = I_n / C_n \quad (\text{III.25})$$

où:

$P_n$  = pression partielle du composé n (torr)

$I_n$  = Courant ionique (A) du composé n, correspondant à la hauteur des pics du spectre de masse.

$C_n$  = facteur de calibration (ou sensibilité) du gaz n (A/torr)

L'ionisation d'une molécule par chocs électroniques produit différents types d'ions. La sensibilité, qui est généralement définie comme le rapport entre le courant ionique  $I^+$  et la pression partielle du gaz de la source d'ions, peut être rapportée à n'importe quel pic (m/e) du spectre de masse. La valeur du facteur de calibration est différente selon le composé étudié et le pic de son spectre de masse qui a été choisi.

Pour nos mesures de pressions partielles, l'analyse repose sur l'exploitation périodique d'un seul pic du gaz analysé. Pour  $\text{CH}_4$  par exemple nous avons exploité le pic de l'espèce ionique  $\text{CH}_3^+$  (m/e=15amu). Ce pic a été préféré à celui de l'ion  $\text{CH}_4^+$  (m/e=16), car ce dernier est commun avec celui du fragment ionique  $\text{O}^+$  que l'on peut observer lors de l'ionisation de la molécule d'eau [Kienitz, 1968]. Les nombres de masse (m/e) exploités pour l'analyse des autres gaz sont reportés dans la **table III.3**.

#### -b-Forme du signal.

Notre système de mesure doit nous permettre de déterminer la pression totale ou partielle du gaz présent dans notre système. Pour cela nous utilisons le dispositif de prélèvement (**figure III.14**) qui a été présenté au cours de ce chapitre.

L'ouverture de la vanne (1) permet de prélever le gaz dans le volume (2). Il se propage, après son passage au travers de l'orifice (4), dans l'enceinte contenant le spectromètre de masse (3) sous la forme d'un jet gazeux effusif.

Ce prélèvement se traduit par un pompage du gaz au travers de l'orifice qui a pour effet de réduire rapidement la pression en amont du diaphragme. La plupart des molécules du jet traversent la source ionique: certaines sont ionisées et introduites dans le filtre de masse, les autres sont évacuées du système de mesure par la pompe turbomoléculaire.

L'évolution du signal délivré par le spectromètre durant le temps du prélèvement est suivie à la masse m/e du composé étudié. Un exemple caractéristique de signal est reporté sur la **figure III.18**. Trois zones principales apparaissent:

-Une première zone (A) qui correspond à l'enregistrement du bruit de fond du système de mesure ( $I_{bf}$ ). Ce bruit de fond est essentiellement provoqué par les

**Table III.3:** Les principaux fragments ioniques des molécules étudiées par spectrométrie de masse.

Composé	masse (m/e)	fragment ionique
Méthane $\text{CH}_4$	16	$\text{CH}_4^+$
	15	$\text{CH}_3^+$
	14	$\text{CH}_2^+$
Eau $\text{H}_2\text{O}$	18	$\text{H}_2\text{O}^+$
	17	$\text{HO}^+$
	16	$\text{O}^+$
Acide chloridrique $\text{HCl}$	37	$\text{H}^{37}\text{Cl}^+$ , $^{37}\text{Cl}^+$
	36	$\text{H}^{35}\text{Cl}^+$
	35	$^{35}\text{Cl}^+$
Hélium $\text{He}$	4	$\text{He}^+$

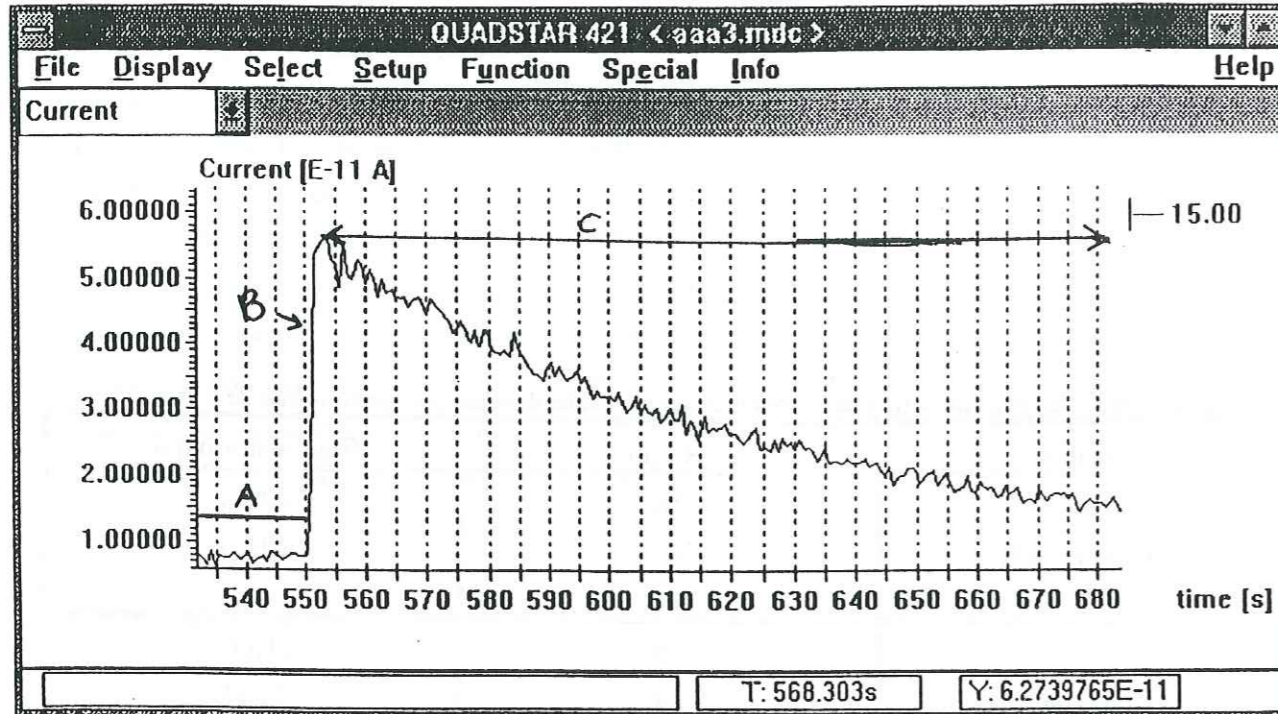


Figure III.18: Signal délivré par le spectromètre de masse lors de l'analyse d'une pression partielle du méthane ( $P=10^{-4}$  torr). A  $t=550$ s la vanne du système de prélèvement est ouverte et permet la formation du jet gazeux. L'intensité du signal augmente jusqu'à un maximum et diminue progressivement sous l'effet du pompage provoqué par l'échantillonnage.

pressions résiduelles du système de pompage et le dégazage des gaz contaminants.

- Une deuxième zone (B) où l'intensité augmente brutalement jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur maximum  $I_{max}$ . Cette partie du signal correspond à la formation du jet effusif, qui dès l'ouverture de la vanne de l'injecteur, traverse la source ionique.
- La troisième partie de ce signal correspond à une baisse de l'intensité  $I^+$  (C). Cette diminution est due à l'effet de pompage qui est provoqué par le prélèvement. La densité du jet gazeux étant directement proportionnelle à la densité moléculaire,  $n$ , en amont (E III.23), elle décroît au fur et à mesure du prélèvement.

Nous allons voir maintenant comment nous pouvons exploiter le signal délivré par le spectromètre de masse, pour en déduire des mesures précises de pressions partielles.

Au moment où l'intensité maximale du signal est atteinte ( $I_M^+$ ), nous pouvons estimer que la composition du jet effusif est semblable à celle du milieu analysé. Par contre lorsque les valeurs de l'intensité ionique diminuent, il est probable que la pression du gaz dans le volume  $V_{intro}$  commence à être modifiée.

Pour extraire de ce signal  $I^+(t)$  la valeur de l'intensité ionique correspondant à la pression partielle du gaz étudié, nous n'avons considéré que les deux valeurs extrêmes du signal au cours du prélèvement. La valeur du courant ionique  $I_m^+$  délivré par le signal, comme le montre la figure III.19, est mesurée grâce aux deux intensités extrêmes du signal  $I_M^+$  et  $I_{bf}^+$ , selon:

$$I_m^+ = I_M^+ - I_{bf}^+ \quad (III.26)$$

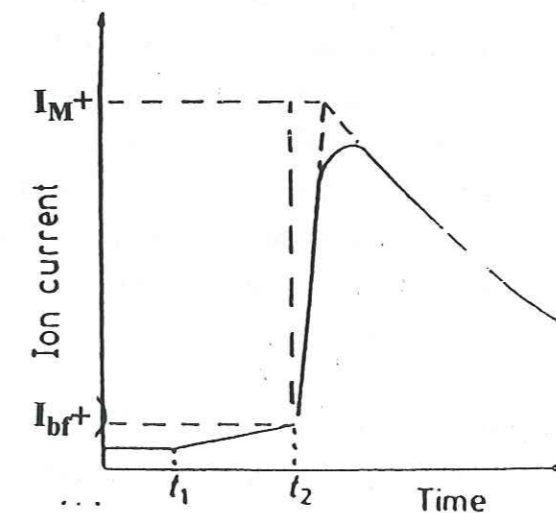


Figure III.19: Mesure de l'intensité à partir d'une mesure de l'évolution de l'intensité du pic étudié en fonction du temps.

**-c-Étalonnage.**

Les spectromètres de masse ne fournissant pas de valeurs absolues, un étalonnage préalable est nécessaire pour exploiter correctement de façon quantitative les données obtenues [Roboz, 1968; Watson, 1985]. Cet étalonnage consiste à définir la sensibilité  $C_n$  liée au nombre de masse ( $m/e$ ) choisi pour exploiter le spectre.

Nous avons utilisé une méthode absolue qui consiste à analyser, dans les conditions proches de celles de l'expérience, des échantillons de gaz dont la composition est parfaitement connue. La connaissance des pressions partielles  $P_{et}$  de chaque composant du mélange étalon et des intensités ioniques  $I_{et}^+$  correspondant, permet de calculer la sensibilité selon l'équation:

$$C_n = I_{et}^+ / P_{et} \quad (\text{III.27})$$

La sensibilité  $C_n$  est mesurée sur un domaine de pressions le plus large possible, couvrant les pressions que l'on va rencontrer au cours de l'adsorption. Une courbe d'étalonnage du méthane  $\text{CH}_4$  est présentée sur la **figure III.20**. Cette courbe est obtenue avec les intensités ioniques  $I^+$  mesurées avec le pic  $m/e=15$  amu correspondant à la fraction ionique  $\text{CH}_3^+$ . On peut voir dans cet exemple que la courbe obtenue est linéaire pour un domaine de pressions qui s'étend d'environ  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  torr.

Les pressions utilisées pour l'étalonnage sont mesurées avec les manomètres capacitifs à membrane (§ II). La **figure II.21** montre que la pression totale du mélange gazeux influe en effet de façon significative sur la sensibilité du composé étudié. Les courbes d'étalonnage pour des pressions partielles du méthane comprises entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  torr, ont été mesurées à partir de deux mélanges gazeux [ $\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}$ ]. Les droites d'étalonnage montrent que lorsque la pression totale augmente la sensibilité du méthane augmente. La vapeur d'eau se comporte lors du prélèvement comme un gaz porteur qui augmente la densité du jet gazeux. D'autre part l'augmentation de la pression totale a certainement pour effet de modifier la nature de l'écoulement gazeux, et par conséquent la nature du jet formé. Les propriétés du jet gazeux doivent ainsi se rapprocher de celles d'un jet moléculaire (§ II.3.3.b), beaucoup plus dense que le jet effusif.

Pour tous ces étalonnages, Il est nécessaire de connaître et de reproduire les conditions que l'on va rencontrer au cours des différentes expériences (pression totale du mélange gazeux, températures, ...). Il est donc nécessaire de mesurer les intensités du signal du spectromètre de masse délivrées pour l'ensemble des pressions de gaz qui seront rencontrées lors des diverses expériences. Il faudra également tenir compte de la pression de vapeur saturante

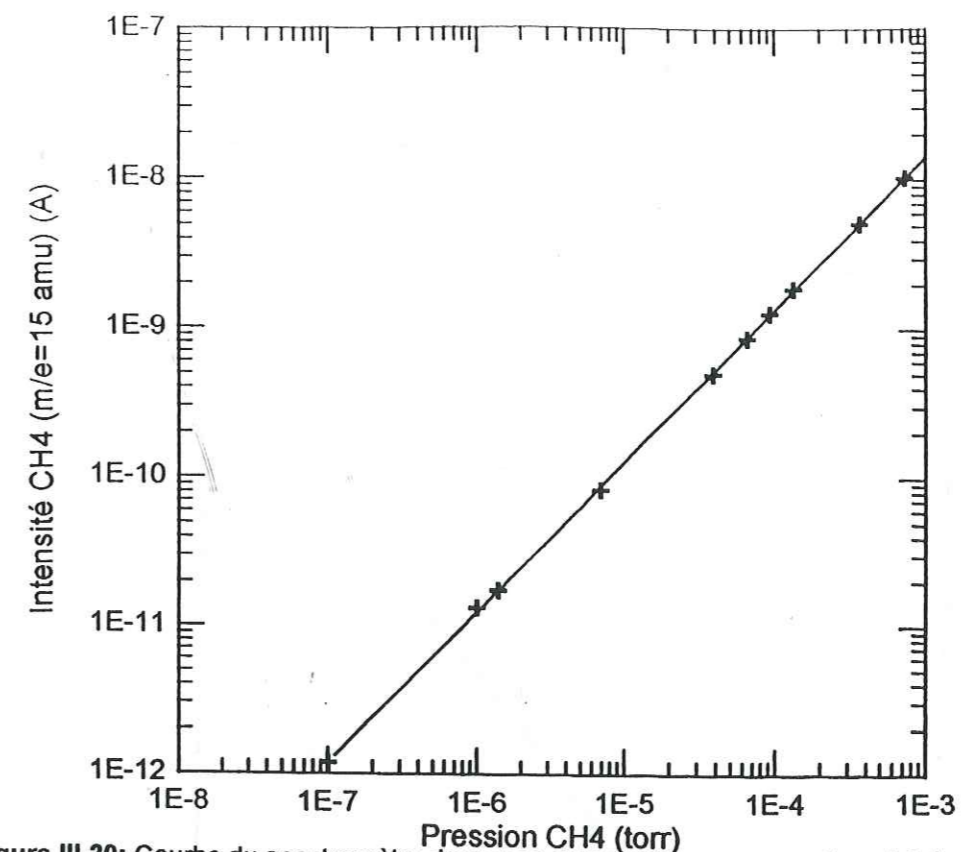


Figure III.20: Courbe du spectromètre de masse obtenue avec des pressions totales de méthane comprises entre  $10^{-7}$  torr et  $10^{-3}$  torr. spectromètre.

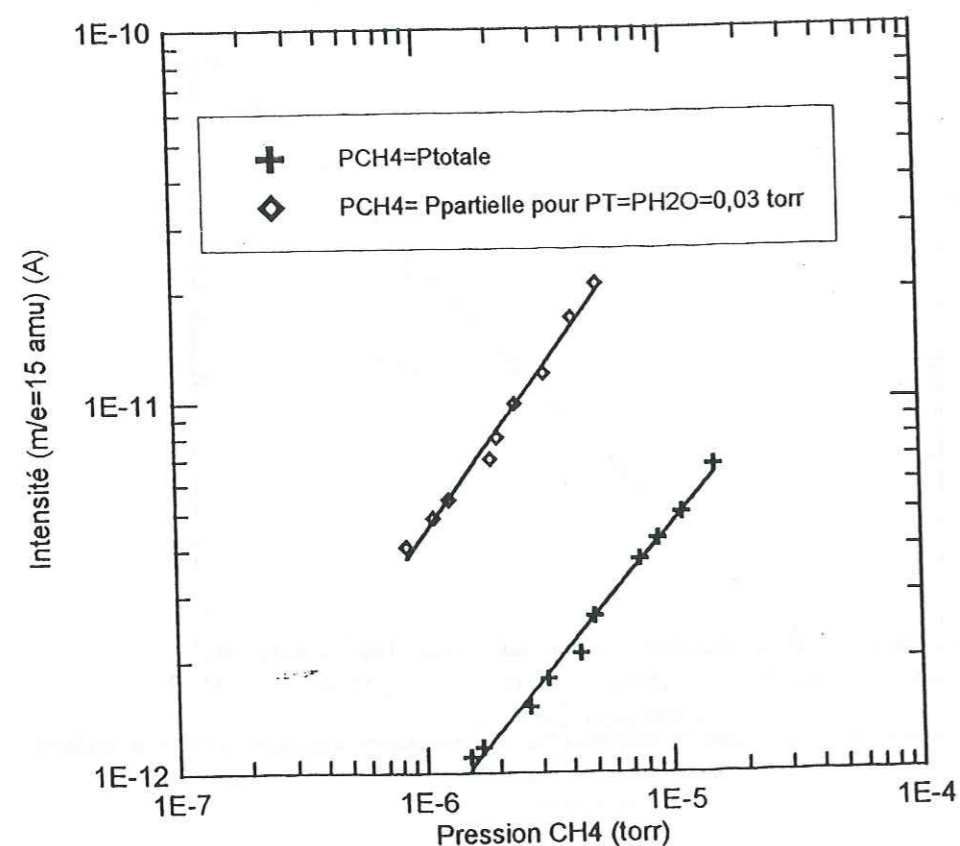


Figure III.21: Courbe du spectromètre de masse obtenue avec des pressions partielles de méthane comprises entre  $10^{-6}$  torr et  $10^{-5}$  torr. La pression totale du mélange  $[[\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4]]$  est d'environ 0,03 torr. Mise en évidence de l'influence de la pression totale du mélange sur la sensibilité

de la glace dans la composition des échantillons de gaz servant de référence pour les étalonnages. L'étalonnage constitue donc une étape de l'expérience complexe dans sa réalisation, mais capitale pour la précision des mesures.

#### -d-Domaine de linéarité du SMQ.

La linéarité des courbes d'étalonnages définit le domaine d'utilisation du spectromètre de masse en tant que "capteur de pressions partielles". Comme le montre la figure III.20 il existe une limite supérieure qui correspond à un phénomène de saturation de l'analyseur lorsque les pressions sont élevées.

La "limite de détection" du spectromètre de masse est la plus petite pression de gaz qui une fois analysée, donne lieu à un pic d'amplitude double de celle du bruit de fond. La qualité du vide qui règne dans l'enceinte dans laquelle est plongé le spectromètre de masse contribue à cette limite. La pression dans la chambre du spectromètre de masse peut être décrite selon l'expression suivante:

$$P = P_g + P_r + P_i \quad (\text{E III.28})$$

où  $P$  est la pression totale,  $P_g$  la pression engendrée par le jet moléculaire qui traverse la chambre,  $P_r$  la pression résiduelle limite du dispositif de pompage et  $P_i$  une pression pouvant être due au dégazage de la source ou à une mauvaise étanchéité du système (fuites).

Pour améliorer la limite de détection, il est donc nécessaire de réduire les contributions de  $P_r$  et  $P_i$ . Pour cela, nous avons veillé à contrôler en permanence l'efficacité du pompage dans l'enceinte, et à dégazer régulièrement par étuvage ses parois internes. Un dégazage de la source ionique sera également réalisé avant chaque expérience.

Une amélioration supplémentaire peut également être apportée en travaillant avec des diaphragmes de diamètres plus importants. Si l'orifice du diaphragme augmente, la concentration moléculaire à l'intérieur du jet effusif (E III 23) sera plus importante, ce qui permettra d'améliorer le rapport signal/ bruit et la limite de détection.

#### II.3.6. Précision des mesures.

La précision des analyses quantitatives effectuées par spectrométrie de masse est déterminée par la valeur que prend l'incertitude  $\Delta I^+$  lors de la lecture du courant ionique. La précision de la lecture  $\Delta P$  est reliée à  $\Delta I^+$  selon:

$$\Delta P = C_n \cdot \Delta I^+ \quad (\text{E III.29})$$

Les réglages du spectromètre de masse (tensions de la source ionique, M.E.S.), sont particuliers au type de gaz que l'on analyse et aux conditions dans lesquelles la mesure est faite (température, pression totale,...). Les valeurs de  $\Delta P$  seront donc estimées pour chaque expérience et présentées séparément avec les résultats expérimentaux dans les chapitres IV et V.

### III. LES SYSTEMES D'ADSORPTION.

#### III.1. Introduction.

Les systèmes volumétriques que nous avons utilisés sont inspirés de dispositifs plus classiques employés en métallurgie pour mesurer les surfaces BET. Ils sont principalement composés de volumes calibrés, de capteurs de pressions, de bains thermostatés et d'un système de pompage. Comme lors des études précédentes [Adamson et Dormant, 1966; Ocampo, 1987; Schmitt, 1986], de nombreuses modifications ont dû être apportées pour les adapter à l'étude de la glace.

Nous nous sommes donc fixé comme objectif la conception et la réalisation de systèmes volumétriques permettant à la fois des mesures précises d'adsorption à faibles et forts recouvrements. Pour cela, il a fallu concevoir des dispositifs complexes permettant d'utiliser à la fois la spectrométrie de masse et les manomètres capacitifs. La complexité et la précision des mesures ont été atteinte principalement en deux étapes, correspondant chacune à la mise au point des systèmes de mesures volumétriques:

-(1)-Un premier système volumétrique (*système n°1*) a été élaboré en prenant comme modèle les dispositifs utilisés lors des études précédentes de l'adsorption sur la glace [Ocampo et Klinger, 1983; Schmitt et al., 1987]. Il permet de mesurer l'adsorption pour des recouvrements de surface,  $\Theta$ , élevés, et utilise seulement des manomètres capacitifs à membrane permettant des lectures de pressions totales. Le travail avec ce système a permis de nous familiariser avec les mesures d'adsorption, d'identifier et de corriger les différents facteurs qui interviendront au cours du calcul de  $N_{ads}$ .

-(2)-Le deuxième type de système (systèmes n°2, 3 et 4) constitue une innovation, car il permet de mesurer simultanément sur un même échantillon l'adsorption à forts et faibles recouvrements. Les conceptions et les protocoles expérimentaux ont été élaborés afin d'optimiser au mieux chacune des deux séries de mesures. Des évolutions successives ont été par la suite apportées pour répondre aux exigences expérimentales.

### III.2. Système "haute- pression" (n°1).

#### III.2.1. Description.

Ce système expérimental, représenté sur la **figure III.22**, est composé d'un volume  $V_d$  qui va contenir la glace, et d'un volume d'introduction  $V_{intro}$  sur lequel est placé un capteur capacitif à membrane (§II). Deux vannes ont été installées afin de pouvoir isoler séparément chacun des volumes. Hormis le capteur qui doit être constamment maintenu à température ambiante, l'ensemble peut être plongé dans l'azote liquide (77K) ou dans tout autre bain thermostaté (§ III4).

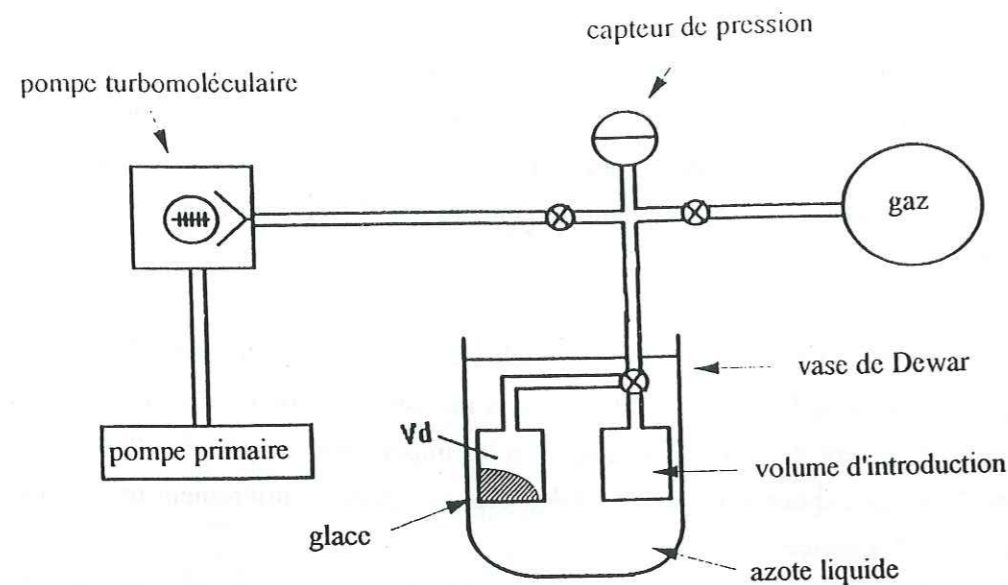
Nous devons être très exigeant sur l'étanchéité du système: le vide doit permettre d'atteindre des pressions de l'ordre de  $10^{-6}$  torr, et la moindre fuite peut fausser les lectures de pressions et l'établissement des bilans molaires. Vu les importantes amplitudes thermiques que va subir notre dispositif expérimental ( $\Delta T=200K$ ), seul un système entièrement métallique peut répondre à ce type d'exigence.

Le volume d'introduction, les vannes et l'ensemble de la tuyauterie (de diamètre 5 mm) sont en inox. L'étanchéité du système est assurée par des joints en inox VCR pour la tuyauterie, et par des joints en Indium pour le porte-échantillon  $V_d$ . Les différents gaz sont admis dans le système directement à la sortie des détendeurs. Une vanne permet de contrôler le débit du gaz lors de son admission dans le volume d'introduction  $V_{intro}$ .

Le système de pompage est composé d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire turbomoléculaire. Un piège à azote placé entre les deux pompes élimine la plupart des risques de pollution du système par rétrodiffusion d'huile de la pompe primaire. L'accès à cette ligne de pompage se fait par l'intermédiaire d'une vanne. La qualité du vide obtenu est contrôlée en permanence par deux jauges à vide (une jauge Pirani à conduction thermique [gamme de 100 torr à  $10^{-3}$  torr] et une jauge Penning à cathode froide [ $10^{-3}$  à  $10^{-8}$  torr]).

#### III.2.2. Intérêt de ce système.

L'adsorption sur la glace peut être mesurée facilement avec ce système à des recouvrements et des pressions d'équilibre  $P^*$  relativement élevés, l'utilisation des deux volumes du système plongés dans le bain cryogénique permet de refroidir le gaz à la température  $T_{ads}$  avant que la détente soit réalisée. Cette précaution permet de supprimer les risques de recuits thermiques de l'échantillon de glace au cours des mesures.



	Volume du système n°1 (cm <sup>3</sup> )
Volume d'introduction $V_{intro}$	144,02
Volume de détente $V_d$	145,18
Volume total	317,62

Figure III.22: Description du système volumétrique n1 utilisé pour les mesures d'adsorption à pressions élevées.

### III.3. Systèmes "mixtes" (n°2,3 et 4).

#### III.3.1.Principe.

Ce type de système est adapté aux mesures de pressions "destructives" qu'impose l'utilisation du spectromètre de masse. Comme précédemment, le volume contenant la glace est plongé dans le bain froid, mais à l'inverse du système précédent, deux volumes d'introduction  $V'_{intro}$  et  $V''_{intro}$  sont utilisés (figure III.23) et sont placés à l'extérieur du bain.

Ce type de dispositif permet toujours de réaliser des mesures d'adsorption à forts recouvrements grâce aux manomètres capacitifs à membrane. Dans ce cas, le protocole expérimental est semblable à celui du premier système, le deuxième volume d'introduction  $V'_{intro}$  n'est pas utilisé, les détentes de gaz s'effectuent entre  $V'_{intro}$  et  $V_d$ . Par contre si l'on veut mesurer une adsorption caractérisée par des recouvrements ou des pressions d'équilibre plus faibles, les deux volumes d'introduction doivent être utilisés. Le protocole expérimental est alors le suivant:

- (1)-A la suite de l'incrément précédent, ou après un dégazage de la glace par pompage,  $V_d$  est isolé. Une pression  $P'$  de gaz est introduite dans les deux volumes d'introduction  $V'_{intro}$  et  $V''_{intro}$ . Une fois l'équilibre des pressions atteint, les volumes d'introduction sont isolés par fermeture de la vanne qui les sépare.
- (2)-Un prélèvement du gaz dans  $V''_{intro}$  permet de mesurer par spectrométrie de masse cette première pression. L'effet de pompage provoqué par le prélèvement modifie alors la pression du gaz qui règne dans  $V''_{intro}$ . Une lecture directe de la pression grâce au manomètre capacitif reste cependant possible.
- (3)-La détente est effectuée entre  $V''_{intro}$  et  $V_d$ ; l'adsorption par la glace se produit.
- (4)-Une fois l'équilibre atteint,  $V''_{intro}$  est une nouvelle fois isolé et la nouvelle pression  $P''$  est mesurée par spectrométrie de masse sans modifier l'équilibre qui s'est établi à l'intérieur du volume  $V_d$  entre les phases gazeuses et adsorbées.

Il est donc possible grâce à ce dispositif de mesurer des isothermes d'adsorption par la méthode des "incrément successifs", malgré l'aspect destructif des mesures de pressions.

#### III.3.2.Description.

La configuration type des dispositifs "mixtes" est représentée sur la figure III.24. La tuyauterie qui relie les volumes  $V'_{intro}$  et  $V_d$  a été rallongée pour augmenter le trajet du gaz afin qu'il puisse se refroidir avant d'accéder à la glace. Des vannes permettent, comme pour le

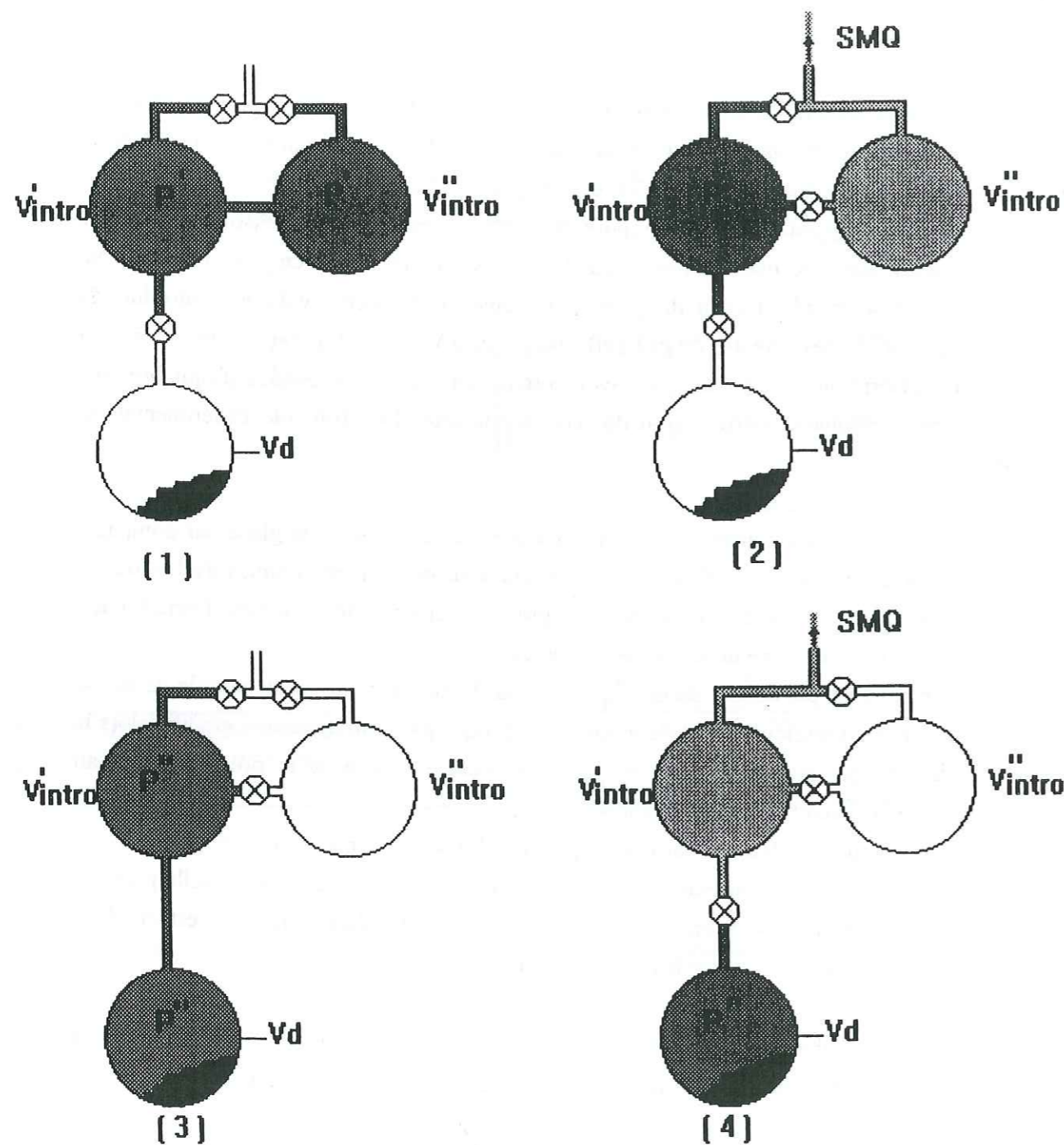
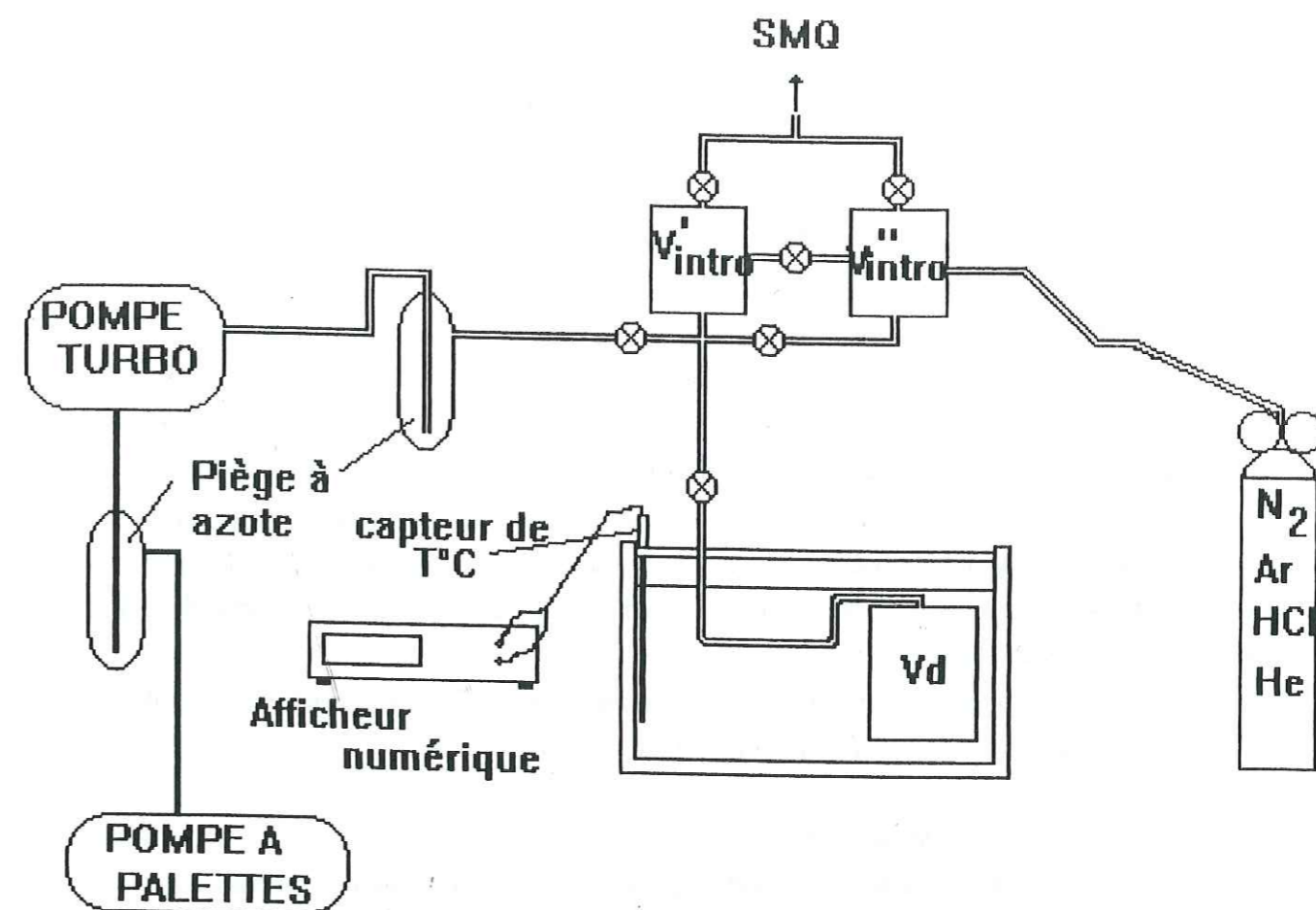


Figure III.23: Principe de l'utilisation des deux volumes d'introduction pour mesurer les pressions de gaz avec les systèmes "mixtes".



Volume du système n°2 (cm <sup>3</sup> )	
Volume d'introduction V'intro	179,59
Volume d'introduction V''intro	171,67
Volume de détente Vd	145,18
Volume total	525,59

Volume du système n°3 (cm <sup>3</sup> )	
Volume d'introduction V'intro	571,77
Volume d'introduction V''intro	569,18
Volume de détente Vd	394,8
Volume total	1566,31

Volume du système n°4 (cm <sup>3</sup> )	
Volume d'introduction V'intro	656,12
Volume d'introduction V''intro	594,34
Volume de détente Vd	394,8
Volume total	1704,52

Figure III.24: Description des systèmes volumétriques de type "mixte" utilisés pour les mesures d'adsorption à faibles et fortes pressions.



premier système, d'isoler chacun des volumes. Trois systèmes expérimentaux ont été construits selon ce modèle, chacun dans un but précis:

Le système n°2 a été conçu pour mesurer l'adsorption de gaz inertes comme le méthane pour une gamme de température comprises entre 77,15 K et 200 K. L'ensemble de la tuyauterie, des volumes et des vannes sont, comme pour le système n°1, en inox, et l'étanchéité est assurée par des joints en inox VCR ou en Indium. Le système de pompage est comme pour le système n°1, composé d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire de type turbomoléculaire.

Les systèmes n°3 et n°4 ont été construits pour mesurer l'adsorption de gaz susceptibles de s'adsorber fortement ou de réagir avec le métal. Ce dispositif, et plus particulièrement ses volumes sont entièrement en verre, ainsi que les vannes et leur pointeau. Les parties en inox qui n'ont pu être remplacées, comme le système de prélèvement, ont été recouvertes par un dépôt électrolytique d'or de 6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'étanchéité est assurée à l'extérieur du bain froid par des joints en Viton ou Teflon.

La ligne de pompage reste la même, cependant un piège à azote liquide a été rajouté pour protéger la pompe turbomoléculaire des vapeurs corrosives.

La principale différence entre les systèmes n°3 et n°4 provient de la taille de la tuyauterie qui relie  $V'_{\text{intro}}$  à  $V_d$  (figure III.24). Le système n°4 a été conçu, comme nous le verrons dans le chapitre V de ce mémoire, pour réduire les temps d'équilibre lors des détentes de gaz.

### III.4. Les bains thermostatés.

Trois types de bains thermostatés cryogéniques ont été utilisés:

-(1)-*Les gaz liquéfiés* à la pression atmosphérique. Nous avons travaillé essentiellement avec l'azote et l'argon liquide afin d'obtenir respectivement les températures de 77,15K et 87,10K. Tout au long de ce travail l'azote liquide a été utilisée pour préparer et conserver les échantillons de glace, et un grand nombre des mesures d'adsorption destinées à caractériser les surfaces ont été effectuées à 77,15K. Les fluctuations observées pour la température des bains de gaz liquéfiées proviennent de variations de la pression atmosphérique et de la dissolution d'impuretés dans le liquide: une mesure continue de la température d'un des bains d'azote liquide utilisé au cours des expériences montre que ces variations de l'ordre de 0,1°C.

-(2)-*Des bains de Méthanol* refroidis et thermostatés à l'aide d'un *cryostat de type Lauda* ont permis d'obtenir des températures supérieures à 200K. Un contrôle de la température à l'aide d'une sonde thermique montre que le cryostat permet une stabilité en température d'environ 0,5°C.

-(3)-*Des bains de méthanol mélangés à de la carboglace ( $\text{CO}_2$  solide,  $T=-78^\circ\text{C}$ )* ont été utilisés pour obtenir des bains froids stables à 195K. Les variations de températures de l'ordre de 0,2°C (mesurée à l'aide d'une sonde thermique). Ces fluctuations dépendent surtout de la surface d'échange entre la carboglace et le méthanol, et de la présence d'impuretés dans le bain qui peuvent rendre l'alcool visqueux et l'homogénéisation du bain difficile.

## IV. ESTIMATION DES ERREURS DE MESURE.

### IV.1. Généralités.

La qualité des isothermes d'adsorption dépend de la précision avec laquelle est déterminée la quantité  $N_{\text{ads}}$ . Son calcul nécessite la connaissance préalable de plusieurs caractéristiques du système de mesure et des gaz utilisés. Il s'agit:

- (1)- des volumes de chaque élément du système ( $V_{\text{intro}}$ ,  $V_d$ ) et du volume mort  $V_m$  accessible au gaz.
- (2)- des températures de chaque partie du système.
- (3)- des pressions de gaz  $P'$  et  $P''$  à chaque détente.
- (4)- de l'adsorption éventuelle de gaz sur les parois du système.

Les méthodes employées pour mesurer ces paramètres sont présentées et discutées dans les paragraphes suivants, de même que l'influence de leur précision sur le calcul de  $N_{\text{ads}}$ .

Dans ce sous-chapitre nous présentons qualitativement chacune des sources d'erreurs. L'aspect quantitatif n'est pas traité ici car les valeurs de ces incertitudes sont pour la plupart fortement dépendantes des conditions expérimentales: elles sont liées au type de gaz et de glace utilisé, à la surface totale développée par l'échantillon ou aux caractéristiques du dispositif expérimental utilisé. Les incertitudes seront calculées avant chaque expérience (adsorption de  $\text{CH}_4$  à 77,15 K, adsorption de  $\text{HCl}$  à 195 K) et présentées dans les chapitres IV et V.

## IV.2. Les volumes et températures du système.

### IV.2.1. Erreurs dues aux volumes.

#### -a- les volumes du système.

Les étalonnages des volumes d'introduction  $V_{intro}$  et des volumes porte-échantillons  $V_d$  ont été effectués à température ambiante avec des détentes de gaz à partir d'un volume étalon ( $V_{et}=205,20 \pm 0,02 \text{ cm}^3$ ). Ce volume étalon a été déterminé avec précision par pesée d'eau. La mesure du rapport de détente  $R_0$  (entre  $V_{et}$  et  $V$ ) effectuée avec l'Hélium permet de calculer chaque volume  $V$  selon:

$$V = V_{et} \cdot (R_0 - 1) \quad (\text{III.30})$$

Les mesures des rapports de détente  $R_0$  ont été effectuées avec le manomètre capacitif 390 MKS, et répétées 10 fois afin de définir les incertitudes  $\Delta V_{intro}$  et  $\Delta V_d$ . Pour le système n°1, les valeurs obtenues sont présentées dans la **table III.4**.

**Table III.4:** Volumes du système n°1 calculés à partir des rapports de détente à blanc  $R_0$  et du volume étalon  $V_{et}$ .

Volume mesuré	$V_{et} \text{ (cm}^3\text{)}$	$R_0$	$V \text{ (cm}^3\text{)}$
$V_{intro}$	205,20	1,738±0,003	151,42±0,45
$V_d$	205,20	1,723±0,003	148,30±0,44

Lors de chaque incrément, le calcul de la quantité de gaz adsorbé  $N_{ads}$  se fait en appliquant la relation suivante:

$$N_{ads} = \frac{V_{intro}}{R \cdot T_1} \cdot (P' - P'') - \frac{V_m}{R \cdot T_2} \cdot P'' \quad (\text{III.31})$$

$V_m$  est le volume mort du système et sera présenté dans le paragraphe suivant. Si l'on suppose que les volumes et les températures sont parfaitement connus, l'incertitude  $\Delta N_{ads}$  est seulement liée à  $\Delta V_{intro}$  selon:

$$\Delta N_{ads} = \Delta V_{intro} \cdot \left( \frac{P' - P''}{R \cdot T_1} - \frac{P''}{R \cdot T_2} \right) \quad (\text{III.32})$$

Cette expression montre que l'erreur faite sur  $V_{intro}$  influe sur la valeur absolue de l'isotherme. Cependant d'après les erreurs réalisées lors de la détermination des volumes du système (**table III.6**), cette incertitude n'a qu'une influence négligeable ( $\Delta N_{ads}/N_{ads} < 0,3\%$ ) sur la valeur absolue des isothermes, quel que soit le système volumétrique utilisé.

#### -b- Le volume mort $V_m$ .

L'expression (E III.32) montre que la connaissance du volume mort qui entoure la glace ( $V_m = V_d - V_{glace}$ ) est nécessaire au calcul de  $N_{ads}$ . Plusieurs méthodes sont envisageables pour obtenir cette valeur:

(1)-Il peut être déterminé à partir de la mesure de rapports de détente  $R_e$  d'un gaz non adsorbable, effectués entre le volume d'introduction  $V_{intro}$  (à la température  $T_1$ ) et le volume contenant la glace (à la température  $T_2$ ). L'expression de  $V_m$  est alors:

$$V_m = \frac{(R_e - 1) \cdot V_{intro} \cdot T_2}{T_1} \quad (\text{E III.33})$$

A 77,15 K et 87,1 K l'Hélium est un des gaz qui n'est pas susceptible de s'adsorber sur la glace. Par contre à plus hautes températures (aux alentours de 200 K par exemple) nous pourrions utiliser l'azote, l'Argon ou le Krypton, ou comme nous le verrons le méthane.

(2)-Si la glace ne possède pas de pores fermés, on peut calculer le volume mort théorique à partir de la masse  $W_e$  de l'échantillon et de sa densité  $\rho$ :

$$V_m = V_d - \frac{W_e}{\rho} \quad (\text{E III.34})$$

Pour déterminer l'effet de l'incertitude  $\Delta V_m$  sur  $N_{ads}$ , nous avons considéré que le volume mort est relié au rapport de détente  $R_e$  (III.27) d'un gaz non adsorbable par la relation:

$$R_e = 1 + \frac{T_1 \cdot V_m}{T_2 \cdot V_{intro}} \quad (\text{E III.35})$$

Cette expression permet décrire:

$$\Delta R_e = \Delta V_m \cdot \frac{T_1}{T_2 \cdot V_{\text{intro}}} \quad (\text{E III.36})$$

Lors d'une mesure d'adsorption,  $\Delta R_e$  agit sur la valeur de l'isotherme selon:

$$\Delta N_{\text{ads}} = -\Delta R_e \cdot P \cdot \frac{V_{\text{intro}}}{R \cdot T_1} \quad (\text{E III.37})$$

Cette expression montre que la principale conséquence de  $\Delta V_m$  sur l'isotherme est de modifier sa ligne de base vers une pente de valeur  $-[V_{\text{intro}}/R \cdot T_1 \cdot \Delta R_e]$ . Comme nous le verrons dans le chapitre IV, des calculs détaillés de ce facteur d'erreur par rapport à l'adsorption du méthane à 77,15 K ont montré que l'influence de  $\Delta V_m$  pouvait être significative et modifier certaines informations que l'on pouvait déduire de la forme de l'isotherme comme la constante BET.

La situation la plus favorable pour minimiser cette erreur est celle où pratiquement tout le gaz qui est admis dans le système est adsorbé par la glace (soit  $P' \gg P$ ). Le nombre de molécules demeurant en phase gazeuse représente alors un terme négligeable lors de l'application du bilan molaire (on ne tient donc plus compte de  $V_m$ ). Ce cas correspond à une adsorption très forte, ou l'utilisation d'un solide possédant une surface élevée.

#### IV.2.2. Erreurs dues aux températures.

##### -a- Variation de la température ambiante.

Une partie du dispositif expérimental doit obligatoirement être placée à la température ambiante. Comme pour l'effet du volume d'introduction  $V_{\text{intro}}$ , la précision avec laquelle est mesurée  $T_{\text{amb}}$  va donc influencer sur la valeur absolue de l'isotherme. Si  $N_{\text{ads}}^R$  et  $T_{\text{amb}}^R$  sont les valeurs réelles des paramètres, l'isotherme réelle  $N_{\text{ads}}^R$  se déduit de l'isotherme  $N_{\text{ads}}$  calculée avec les paramètres arbitraires selon:

$$N_{\text{ads}}^R = N_{\text{ads}} \cdot \left( \frac{T_{\text{amb}}}{T_{\text{amb}}^R} \right) \quad (\text{E III.38})$$

Des mesures de la température ambiante au cours d'une expérience ont montré des variations très petites inférieures à 0,05%. On considère donc que ce paramètre n'a qu'une influence négligeable (inférieure à 0,1%) sur la valeur absolue de l'isotherme.

##### -b- Variation de la température d'adsorption.

Une variation  $\Delta T_{\text{ads}}$  du bain cryogénique dans lequel est plongé la glace et le volume  $V_d$  peut influencer sur la valeur de  $R_e$  et contribuer à l'incertitude  $\Delta V_m$  (§ IV.2.1).

#### IV.3. Incertitude sur la pression.

##### IV.3.1. Précision des capteurs.

L'incertitude  $\Delta P$  provient tout d'abord de la précision  $\Delta P_{\text{capt}}$  des capteurs de pression employés (§ 2). L'influence de  $\Delta P$  sur la précision de  $N_{\text{ads}}$  a été discutée en détail dans le paragraphe §I. La valeur de  $\Delta N_{\text{ads}}$  dépend de la méthode volumétrique choisie ("par détentes successives" ou "par détentes indépendantes"), et du nombre de détentes effectuées (E III.4 et E III.8). Les valeurs de chacune des contributions de  $\Delta P$  sont discutées en détail dans les chapitres IV et V.

D'autres facteurs d'erreur peuvent également intervenir: ils sont principalement liés à la non idéalité des gaz réels (§IV.3.1) et au phénomène de transpiration thermique (§IV.3.2)

##### IV.3.2. Correction des gaz réels.

Les bilans molaires sont effectués à partir de l'équation d'état des gaz parfaits, par conséquent, si l'on veut utiliser les pressions  $P^r$  délivrées par les capteurs, il est nécessaire de les corriger pour les ramener aux valeurs qu'elles auraient si le gaz était parfait. On rappelle tout d'abord l'équation d'état des gaz parfaits [Atkins, 1990]:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{E III.39})$$

où  $P$  est la pression d'un gaz parfait en Pa,  $n$  le nombre de mole de la phase gazeuse,  $V$  le volume en  $\text{m}^3$  et  $T$  la température en  $^\circ\text{K}$ .

La pression  $P^r$  d'un gaz réel est reliée à la pression équivalente  $P$  qu'il aurait s'il était parfait, par le facteur  $\alpha_T$  selon:

$$P = P^r (1 + \alpha_T P^r) \quad (\text{E III.40})$$

On obtient ainsi une équation d'état simplifiée pour les gaz réels:

$$P^r(1 + \alpha_T P^r) \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{III.41})$$

Les facteurs de corrections  $\alpha_T$  des principaux gaz qui ont été utilisés au cours de ce travail, sont calculés théoriquement d'après une formule simplifiée [Loebenstein, 1971], et reportés dans la **table III.5**.

**Table III.5:** Facteur de correction des gaz réels calculés d'après Loebenstein (1971).

Gaz	Température (°K)	$\alpha_T$ (torr <sup>-1</sup> )
N <sub>2</sub>	77,15	6,58.10 <sup>-5</sup>
N <sub>2</sub>	87,10	3,78.10 <sup>-5</sup>
CH <sub>4</sub>	77,15	7,896.10 <sup>-5</sup>
CH <sub>4</sub>	87,10	5,614.10 <sup>-5</sup>

#### IV.3.3. La transpiration thermique.

Quel que soit le dispositif expérimental employé, nos capteurs de pression sont placés à température ambiante, alors que le reste du système est placé dans un bain à plus basse température. Cette différence de température est à l'origine d'un phénomène physique appelé *transpiration thermique* qui peut induire une erreur si l'on n'en tient pas compte.

Ce phénomène [Takaishi et Sensui, 1963; Loyalka et al., 1978; Poulter et al., 1983] apparaît lorsque deux volumes du dispositif, séparés par une canalisation de diamètre  $d$ , sont placés à deux températures différentes. Lorsque l'équilibre est atteint, une différence de pression apparaît entre les deux volumes. Lorsque le volume sur lequel est placé le capteur est placé à la température  $T_1$  et le reste du dispositif à la température  $T_2$ , l'équilibre entre les pressions de chacune de ces parties est donné par la relation:

$$P_1 = K_t \cdot P_2 \quad (\text{E III.42})$$

où  $K_t$  est un facteur correctif qui dépend de l'écoulement du gaz dans la canalisation. Ce facteur est déterminé par les valeurs respectives du libre parcours moyen ( $\lambda$ ) du gaz et des dimensions ( $d$ ) de la canalisation.

-si  $\lambda \gg d$ , alors  $K_t = \sqrt{T_h/T_c}$  : l'écoulement du gaz est moléculaire.

-si  $\lambda \ll d$ , alors  $K_t = 1$

-si  $d/100 < \lambda < 100 \cdot d$ , alors  $K_t$  obéit à un régime intermédiaire où  $K_t$  varie de façon complexe avec la pression du gaz (et son libre parcours moyen  $\lambda$ ).

Les valeurs de  $K_t$  sont calculées avant chaque expérience sur chaque système de mesure. Ces résultats sont présentés plus en détail au début des chapitres IV et V.

#### IV.4. Isothermes à blanc.

Il est indispensable avant toute interprétation des données expérimentales, de mesurer l'adsorption éventuelle du gaz sur les parois du système. Si une adsorption  $N_{ads}^b$  significative se produit au cours d'une mesure d'adsorption, il est nécessaire de tenir compte de celle-ci et de corriger l'adsorption  $N_{ads}^{mes}$  mesurée sur la glace, selon:

$$N_{ads}^{réel} = N_{ads}^{mes} - N_{ads}^b \quad (\text{E III.43})$$

Avant chaque expérience, les isothermes à blanc ont été mesurées pour chaque gaz et pour chaque température d'adsorption (Chapitre IV et V).

#### IV.5. Programme de saisie de données.

Pour clore ce sous-chapitre, nous faisons la synthèse des différentes étapes permettant de réaliser une mesure d'isothermes d'adsorption de gaz (CH<sub>4</sub>, HCl) sur la glace.

##### -(1)-Pour l'échantillon de glace:

-Date, type (broyée, condensée, monocristallin,...), durée et conditions de fabrication

-Masse de l'échantillon ( $W_c$ )

##### -(2)-Détermination des caractéristiques du système:

-Volumes ( $V_{intro}$ ,  $V_d$ ,  $V_m$ )

-Températures ( $T_{ads}$ ,  $T_{amb}$ ,  $T_i$ )

-Incertitudes ( $\Delta P$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta V$ , isotherme à blanc)

-Expression de calcul de  $N_{ads}$ .

**-(3)-L'expérience:**

- Etalonnage du SMQ
- Choix de la méthode
- Pressions d'équilibre ( $P'$  et  $P''$ ) pour les  $\Theta$  élevés avec les baratron.
- Pressions d'équilibre ( $P'$  et  $P''$ ) pour les  $\Theta$  faibles avec le Spectromètre de Masse Quadripolaire.

**-(4)-A partir de ces données, il est possible de calculer:**

- Les quantités de gaz adsorbées et les pressions d'équilibre correspondant (isothermes d'adsorption)
- La transformée BET ( $Y$ ) pour des recouvrements  $\Theta$  compris entre 0,05 et environ 0,35.
- La pente  $P$  et l'intersection  $i$  de la droite BET
- La valeur du nombre de molécules  $N_m$  correspondant à la formation d'une monocouche (Chapitre I), ainsi que la surface  $S_T$  de l'échantillon et  $\Delta Q$ .
- Les recouvrements  $\Theta$ .
- On peut ensuite appliquer une des théories présentées dans le premier chapitre pour traiter les isothermes obtenues à faibles recouvrements de surface  $\Theta$ .
- Si l'adsorption est mesurée à au moins deux températures, il est possible de calculer la chaleur isostérique  $q^{st}$  ainsi que l'entropie différentielle  $\Delta S$ .

**V. PREPARATION DES ECHANTILLONS DE GLACE.****V.1. Introduction.**

Pour étudier l'influence des méthodes de fabrication de la glace sur sa capacité d'adsorption, nous avons travaillé avec des échantillons susceptibles de posséder des propriétés de surface variées. Les méthodes de fabrication qui ont été employées sont les suivantes:

- Broyage de monocristaux de glace hexagonale à 77,15K (§.2 et 3).
- Condensation de vapeur d'eau à des températures variant de 77,15 K à environ 195 K (§.4).
- Congélation de microgouttelettes d'eau surfondues (§ 5).
- Echantillons de neige naturelle (§ 6).

Une méthode de recuit des échantillons à des températures supérieures à leur température de formation a également été mise au point (§V.7). Elle permet un contrôle permanent des recuits en température et en temps.

Les procédures expérimentales ont été conçues dans le but de minimiser les risques de

pollution des surfaces durant la synthèse ou durant les éventuels transvasements sur les différents dispositifs expérimentaux.

**V.2.Fabrication des monocristaux.**

Les monocristaux de glace hexagonale sont fabriqués au laboratoire avec une méthode de Bridgman modifiée (**figure III.25**) décrite par *Thibert et Dominé (1997)* qui utilise la cristallisation à partir de la phase liquide. Cette méthode est illustrée sur la **figure III.25**: un germe monocristallin (1) est gelé au fond du cristalliseur (2) qui est constamment plongé dans un bain de méthanol thermostaté (3) à  $-18^\circ\text{C}$ . De l'eau ultra-pure, fournie par une chaîne de filtration/dé-ionisation Millipore (filtres à charbons actifs, et résines échangeuses d'ions), est dégazée, refroidie jusqu'à  $0^\circ\text{C}$  pour ne pas risquer de fondre le germe, et versée dans le cristalliseur. Le cristalliseur est progressivement abaissé dans le bain froid à une vitesse d'environ 1cm/jour. La vitesse de croissance du cristal est contrôlée par la vitesse de descente du cristalliseur, son orientation est définie par celle du germe cristallin et une résistance chauffante permet de contrôler la qualité de l'interface glace/eau.

Par cette méthode, on obtient des monocristaux cylindriques d'environ 8cm de large et 30 cm de long. La contamination par des espèces ioniques ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , ...) des monocristaux a été mesurée par chromatographie ionique [*Thibert, 1996*] et s'est révélée être négligeable sans aucun risque de gêne pour nos mesures.

**V.3.Echantillons de glace broyée.**

Ce type d'échantillon de glace est obtenu par broyage mécanique d'un monocristal à 77K.

Pour cela un cube de glace est prélevé au centre d'un cylindre de glace monocristalline (§ 2) afin d'éliminer les risques de contamination de sa surface pouvant se produire durant son stockage en chambre froide. Ce cube est pesé avec précision en chambre froide ( $-20^\circ\text{C}$ ) et placé dans un porte échantillon en inox préalablement refroidi à  $-15^\circ\text{C}$ .

Le porte échantillon est rempli d'azote liquide et fermé à l'aide d'un joint Indium, la surpression provoquée par  $\text{N}_2$  minimise les risques de contamination par l'air ambiant. L'ensemble est plongé dans un bain d'azote liquide et un pompage est effectué jusqu'à l'obtention d'un vide poussé d'environ  $10^{-6}$  torr. Un broyeur permet, grâce à la mise en mouvement de six billes en inox placées dans la cellule porte échantillon de pulvériser le cube de glace. La cellule porte-échantillon peut être ensuite connectée directement au système de mesure sans aucun risque de recuit thermique et par conséquent, de modification de ses propriétés de surface.

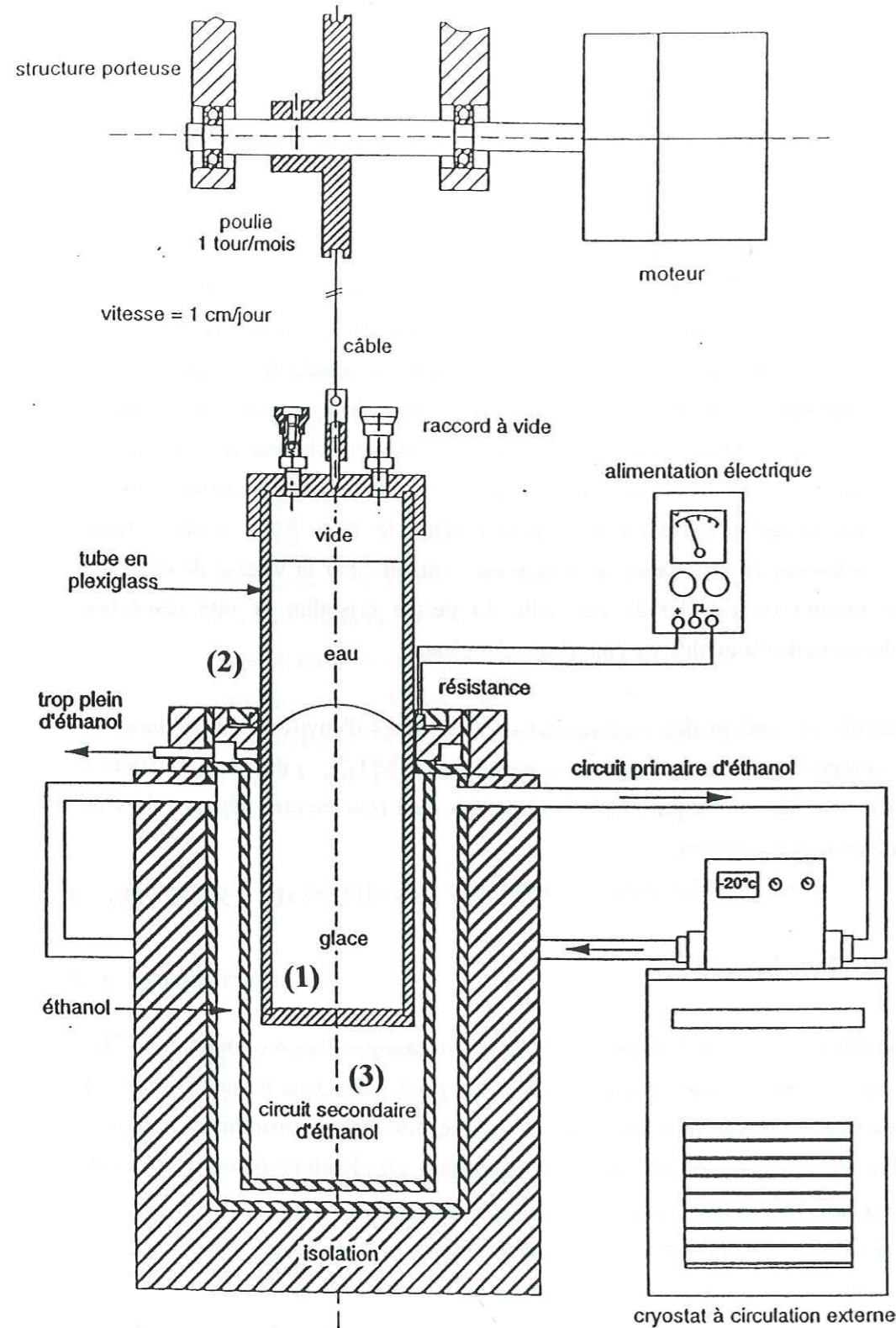


Figure III.25: Description de la méthode de Bridgman modifiée utilisée pour la synthèse des monocristaux.

Si l'on veut transvaser la glace broyée dans un des systèmes en verre (n°3 ou 4), il est nécessaire de réaliser le transfert avec de l'azote liquide. Les isothermes obtenues sur des glaces directement connectées au système ou transférées avec  $(N_2)_l$  ne présentent pas de différences significatives (Chapitre IV). Ce transfert *via* l'azote liquide ne semble donc ni modifier ni contaminer de façon détectable les surfaces de glace.

#### V.4. Echantillons obtenus par condensation de vapeur d'eau.

Ces échantillons sont obtenus par condensation de vapeur d'eau sur les parois d'une cellule porte-échantillon maintenue à une température pouvant varier de 77K à 195K.

Le dispositif est reporté sur la **figure III.26**: la vapeur d'eau est fournie par un récipient (1) contenant de l'eau préalablement dégazée et déionisée (§ 2). Ce récipient est maintenu à température ambiante, de sorte que la pression de vapeur d'eau à sa sortie soit environ de 300 torr. Le débit de vapeur d'eau arrivant dans le récipient froid (en verre) est réglé à l'aide d'une microvanne (2). Pour assurer la circulation de  $H_2O$  et éviter sa condensation sur toutes les parois, un pompage différentiel, réglable grâce à une vanne (3), a été mis en place à la sortie du récipient. La paroi de verre est refroidie par un bain de méthanol mélangé à de la carboglace (ou d'azote liquide), ce qui assure une bonne stabilité en température.

Les glaces développent généralement d'importantes porosités [Schmitt, 1987; Keyser et Leu, 1992] et leurs surfaces spécifiques ainsi que leurs porosités sont très sensibles aux conditions thermiques et aux vitesses de condensation.

#### V.5. Congélation de microgouttelettes surfondues.

Cette glace, que nous avons appelée "glace aérosol" est obtenue par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues. Ces microgouttelettes sont formées grâce à un nébuliseur faisant passer un flux d'air comprimé à travers un réservoir d'eau pure déionisée. Les plus grosses gouttes formées sont éliminées. En dirigeant le flux vers une paroi nous pouvons éliminer les plus grosses gouttes par impaction, car elles retombent ainsi dans le réservoir d'eau. La **figure III.27** montre ce nébuliseur d'où ne vont sortir que les gouttelettes les plus petites.

Ces gouttelettes liquides sont ensuite dirigées vers une colonne en Aluminium (**figure III.28**) dont les parois sont refroidies à l'aide d'une circulation externe de méthanol. Un gaz vecteur permet d'entraîner les microgouttelettes le long de la colonne en minimisant les contacts avec ses parois. Les gouttes d'eau gèlent pendant leur passage dans la colonne, ce qui

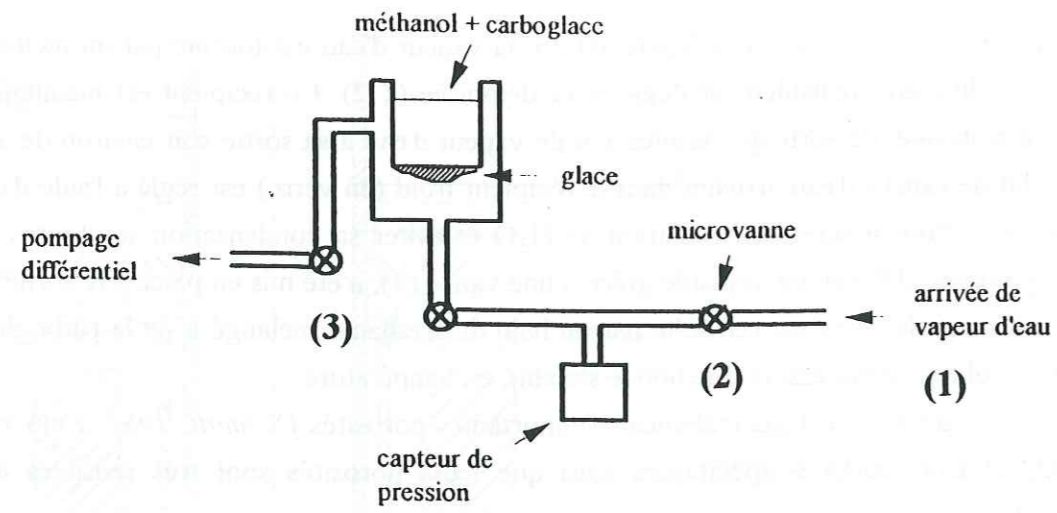


Figure III.26: Dispositif expérimental de fabrication de la glace condensée à partir de la phase vapeur.

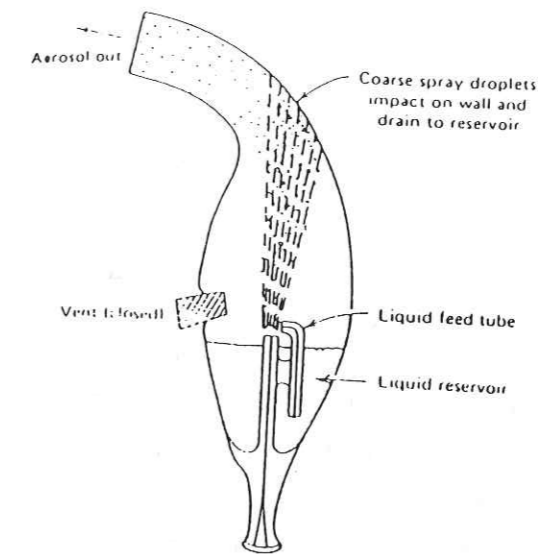


Figure III.27: Schéma d'un nébuliseur.

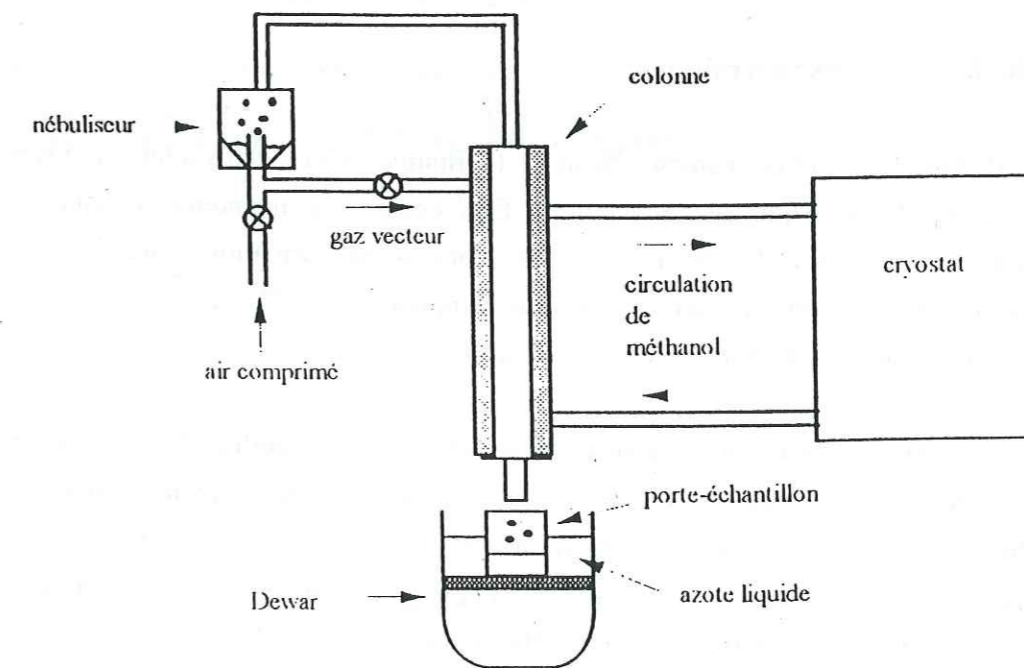


Figure III.28: Dispositif utilisé pour la synthèse de microgouttelettes d'eau gelée.

permet de générer ce que l'on a appelé des "aérosols" de glace hexagonale  $I_h$ . Ces particules sont ensuite récupérées à la sortie de la colonne dans un récipient porte-échantillon contenant de l'azote liquide. Ceci permet de supprimer tout risque de recuits thermiques ou de contaminations de surface.

#### V.6. Echantillons de neige naturelle.

Nous avons réalisé des mesures d'adsorption sur des cristaux de neige naturelle fraîchement tombée. Les échantillons ont été récupérés à proximité de notre laboratoire ou en montagne au-dessus de Grenoble (*Col de Porte*). Les prélèvements ont tous été effectués pendant les chutes de neige. Les premiers flocons n'ont pas été prélevés car ils risquaient d'être fortement contaminés par des impuretés atmosphériques pendant leur chute. La plupart du temps au bout d'une heure de chute de neige, nous avons commencé les prélèvements. Les endroits choisis pour récupérer la neige sont peu ensoleillés afin d'éviter les phénomènes de fonte et de regel qui pourraient modifier la structure des cristaux.

Cette neige est récupérée dans une enceinte "porte-échantillon" préalablement refroidie et pour être directement étudiée ou stockée à l'azote liquide.

#### V.7. Méthode de recuits thermiques.

Afin de faire varier et de maîtriser l'histoire thermique de nos échantillons de glace, une méthode de recuit thermique a été élaborée. Elle consiste à maintenir le solide à une température supérieure à celle qui a été utilisée lors de sa formation pendant une durée déterminée. En abaissant ensuite rapidement cette température à 77K, on fige à nouveau son évolution pour permettre l'étude de la surface par adsorption.

Pour recuire la glace, nous avons utilisé un bain de méthanol thermostaté à la température du recuit. L'équilibre thermique est considéré comme atteint lorsque la glace possède la même température que le bain. Si la pression d'équilibre de l'eau n'est pas assez importante pour jouer le rôle d'échangeur thermique ( $T < 230K$ ), des gaz inertes comme l'argon et l'azote sont utilisés pour contrôler l'équilibre thermique [Schmitt, 1986].

Les recuits s'opèrent en deux temps: le gaz échangeur est d'abord introduit dans un volume préalablement plongé dans le bain thermostaté. Il est ainsi refroidi à la température de recuit désirée. Ce gaz est ensuite mis en contact avec la glace: on suppose ainsi que l'équilibre thermique est atteint très rapidement en surface [Schmitt, 1986]. Pour arrêter le recuit, on replonge l'ensemble du système à 77,15K, température à laquelle la glace "n'évolue plus" ou très lentement.

## Chapitre IV

# Influence de la méthode de fabrication de la glace et de son histoire thermique sur ses propriétés de surface. Implications atmosphériques.

### I. GENERALITES.

#### I.1. Introduction.

Au cours de ce chapitre, nous avons comparé les propriétés d'adsorption de différentes glaces synthétisées au laboratoire et naturelles. Pour cela les expériences ont été menées à basses températures (77,15K et 87,1K). A ces températures, les quantités de gaz adsorbées sont suffisamment importantes pour être mesurées avec précision. Elles permettent également de considérer la structure de la surface figée au cours de la mesure [Schmitt, 1986].



Le méthane a été choisi pour les propriétés d'adsorbant qu'il possède à 77,15K et 87,1K. Cette molécule n'ayant ni moment dipolaire, ni moment quadripolaire [Atkins, 1992], elle va s'adsorber sur la glace de façon peu énergétique. Ceci se traduit par une adsorption à caractère exothermique relativement faible. Ainsi le risque de voir la surface modifiée par le dégagement de chaleur qui accompagne l'adsorption est fortement réduit.

Le méthane est également un gaz d'intérêt atmosphérique qui contribue à l'effet de serre. L'étude des concentrations atmosphériques passées de CH<sub>4</sub> est en partie déterminée par l'analyse des carottes de glace polaire [Chappellaz et al., 1990]. Nous pourrions donc déterminer avec cette étude si ce type de mesure n'est pas affecté par des artefacts de mesure liés à l'adsorption.

L'étude de la surface de la glace que nous avons menée consiste essentiellement à comparer des isothermes d'adsorption obtenues avec le méthane. Les isothermes obtenues pour différentes sortes d'échantillons, ont ainsi permis d'estimer l'influence du mode de synthèse et des recuits thermiques sur les propriétés de surface liée à l'adsorption.

A 77,15K et 87,1K, lorsque l'adsorption se produit à des pressions d'équilibre relativement élevées, comprises entre 0,01.P<sub>s</sub> et une valeur proche de la pression de vapeur saturante du gaz P<sub>s</sub>, la phase adsorbée recouvre l'équivalent de 0,05 à plusieurs monocouches. Pour des pressions plus faibles (P < 10<sup>-3</sup> torr), les recouvrements de surface correspondent à des valeurs également plus petites comprises entre 10<sup>-5</sup> et 10<sup>-2</sup> monocouche.

Ces deux domaines d'étude de l'adsorption (à forts et faibles recouvrements) permettent d'étudier deux aspects des propriétés de surface de la glace. A forts recouvrements, la capacité d'adsorption de la glace nous renseigne sur la nature des différentes faces cristallographiques exposées en surface. On s'attend ainsi à ce que la forme des isothermes varie selon la nature et la répartition des plans cristallographiques de surface. Les différences constatées à plus faibles recouvrements sont plutôt attribuées à la présence de faibles densités de défauts de surface de la glace ou d'irrégularités géométriques (chapitre II).

Afin de déterminer l'influence de la méthode de préparation sur la capacité d'adsorption de la glace (§ II), nous avons sondé la surface de plusieurs types de glaces synthétisées au laboratoire. En étudiant l'effet du réchauffement (à 195K et 238K) (§ III), nous avons tenté de comprendre l'influence du recuit thermique sur les propriétés d'adsorption. Enfin, la surface d'un échantillon de neige naturelle a été étudiée afin de comparer ses propriétés d'adsorption avec celles des différentes glaces artificielles (§ IV). Suite à ces études, une discussion concernant les implications atmosphériques a été abordée (§ V).

## 1.2. Précision des mesures.

Dans le chapitre III, nous avons vu que les incertitudes liées aux mesures de pressions, des volumes et des températures affectent de façon indépendante le calcul des quantités de gaz adsorbée. Avant d'entamer cette étude, nous revenons sur les principales sources d'erreurs qui peuvent influencer la précision de nos mesures, et la façon de les corriger.

### 1.2.1. Influence de V<sub>m</sub>.

Nous avons vu dans le chapitre III (§ IV.2.1) que pour calculer les quantités de gaz adsorbé N<sub>ads</sub> nous devons connaître le volume mort V<sub>m</sub> du système. Ce paramètre est important car une incertitude ΔV<sub>m</sub> a pour effet de modifier la forme de l'isotherme d'adsorption en changeant sa ligne de base vers une pente de valeur:

$$-\Delta V_m / RT_2 \quad (\text{E IV.1})$$

Pour estimer V<sub>m</sub>, plusieurs méthodes ont été envisagées (chapitre III § IV.2.1.b). Nous pouvons utiliser les rapports de détente R<sub>e</sub> d'un gaz non adsorbable sur la glace (l'Hélium à 77,15K [(V<sub>m</sub>)<sup>He</sup>], ou le Krypton à 195K [(V<sub>m</sub>)<sup>Kr</sup>]), ou calculer V<sub>m</sub> à partir de la masse W<sub>e</sub> de l'échantillon de glace et de sa densité ρ<sub>e</sub> [(V<sub>m</sub>)<sup>We</sup> = V<sub>d</sub> - W<sub>e</sub>/ρ<sub>e</sub>].

Ces méthodes ont été testées sur des échantillons de glace broyée (table IV.1). Les valeurs présentent de fortes disparités selon la méthode employée: les volumes morts [(V<sub>m</sub>)<sup>He</sup>] calculés avec l'Hélium sont toujours les plus grands, alors que [(V<sub>m</sub>)<sup>We</sup>] et [(V<sub>m</sub>)<sup>Kr</sup>] sont plus faibles et apparemment plus reproductibles (écarts inférieurs à 0,7%). On peut supposer que les valeurs obtenues avec l'Hélium sont affectées par la diffusion du gaz dans le volume de la glace [Haas, 1971]. Les deux autres méthodes (utilisant les détentes de Krypton à 195K, et les valeurs de W<sub>e</sub> et ρ<sub>e</sub>) fournissent par contre des valeurs de V<sub>m</sub> à peu près semblables, avec une meilleure répétabilité.

Ainsi, si la glace étudiée ne possède pas de porosité fermée, ou s'il est possible de la placer à 200K, il est préférable de déterminer le volume mort V<sub>m</sub> à partir de sa masse W<sub>e</sub>, ou à l'aide de détentes d'azote ou de Krypton à 195K.

La dispersion des résultats, même si elle est faible, montre cependant qu'une incertitude ΔV<sub>m</sub> subsiste. Nous avons estimé ΔV<sub>m</sub> de façon statistique à partir de dix mesures successives

**Table IV.1:** Volumes morts mesurés selon différentes méthodes sur des "échantillons tests" de glaces broyées sur le système volumétrique n°1.

poids $W_e$ (g)	$(V_m)^{He}$ (cm <sup>3</sup> )	$(V_m)^{Kr}$ (cm <sup>3</sup> )	$(V_m)^{We}$
29,61	110,061	109,02	108,29
24,35	115,748	112,04	111,9
26,74	113,12	111,62	111,35
22,73	119,89	118,89	118,64
21,46	123,09	121,16	120,99

**Table IV.2:** Volume mort d'un échantillon de glace broyée calculé à partir de détentes de Krypton effectuées à 195K. Les mesures sont réalisées sur le système volumétrique n°1.

Essai	$V_m$ (cm <sup>3</sup> )
1	108,19
2	108,11
3	108,12
4	108,22
5	108,24
6	108,17
7	108,15
8	108,17
9	108,26
10	108,11

du volume mort  $V_m$  d'un échantillon test de glace broyée. La méthode employée est celle des détentes de Krypton à 200K. Les résultats, présentés dans la **table IV.2**, permettent de calculer une déviation standard  $\sigma=0,053\text{cm}^3$ , et une incertitude d'environ  $\Delta V_m=0,161\text{cm}^3$  (E III.36 et E III.37).  $\Delta V_m$  conduit ainsi à une incertitude sur  $N_{ads}$  telle que:

$$(\Delta N_{ads})^{V_m} = P'' \Delta V_m / R \cdot T_{ads} \quad (\text{E IV.2})$$

Soit à  $T_{ads}=77,15\text{K}$ :

$$(\Delta N_{ads})^{V_m} = 2,01 \cdot 10^{16} \cdot P'' (\text{torr}) \text{ molécules} \quad (\text{E IV.3})$$

Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement à partir de mesures réalisées sur le système volumétrique n°1, mais on considère qu'elles restent valables pour l'ensemble des autres dispositifs volumétriques (systèmes n°2 à n°4).

Pour que la précision des mesures soit satisfaisante, il va de soi que la quantité  $N_{ads}$  de gaz adsorbée par la glace doit représenter une fraction importante de la phase gazeuse que l'on introduit au départ dans le système. Ainsi pour que  $(\Delta N_{ads})^{V_m}$  n'affecte pas trop la qualité de nos isothermes, elle doit représenter moins de 0,5% de la quantité totale  $N_{ads}$  de gaz adsorbé.

Il est possible de réduire cette incertitude de façon relative en augmentant les quantités de gaz qui sont adsorbées par la glace. Pour cela, il suffit d'augmenter la surface de l'échantillon de glace. Ainsi, si l'on veut que  $(\Delta N_{ads})^{V_m}$  représente, à chaque mesure, moins de 0,5% de la quantité  $N_{ads}$  du gaz adsorbé, il faut donc que l'on ait à chaque mesure:

$$N_{ads} > 4,02 \cdot 10^{18} \cdot P'' \quad (\text{E IV.4})$$

où  $P''$  est exprimé en torr, et  $N_{ads}$  en molécules de gaz adsorbées.

### 1.2.2. Influence de la pression.

#### -a- Précision des capteurs.

Les expériences permettant de mesurer l'adsorption du méthane à forts recouvrements ont été effectuées à l'aide de manomètres capacitifs à membrane de type *MKS 122* (chapitre III §II.2.2). Dans le chapitre III, nous avons estimé que la précision de lecture  $\Delta P^c$  était d'environ 0,004 torr pour le capteur de 10 torr, et de 0,04 torr pour celui de 100 torr.

Les mesures d'adsorption à plus faibles recouvrements nécessitent l'utilisation d'un spectromètre de masse quadripolaire (chapitre III, §II.1). La précision de ce capteur est définie par l'erreur analytique  $\Delta P^c$  associée à sa droite d'étalonnage. Un exemple de calcul de cette incertitude  $\Delta P^c$  est présenté ci-dessous:

L'erreur d'étalonnage  $\Delta P^c$  au seuil de confiance de  $\alpha\%$  est donnée par la relation:

$$\Delta P^c = \frac{(t_{n-2}) \cdot S_s}{P} \quad (\text{E IV.5})$$

où  $t$  est le coefficient de la loi de student à  $n-2$  degrés de liberté,  $n$  le nombre de points de la régression linéaire (Table IV.3),  $p$  la pente de la droite d'étalonnage et  $S_s$  la variance totale de l'intensité donnée par :

$$(S_s)^2 = (S_2)^2 \cdot \left(1 + \frac{1}{n}\right) \quad (\text{E IV.6})$$

où  $S_2$  est la variance résiduelle autour de la droite d'étalonnage :

$$(S_2)^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(I_i - I_i^*)^2}{n-1} \quad (\text{E IV.7})$$

$I_i$  est l'intensité mesurée d'un spectre de masse pour une pression  $P_{et}$  et  $I_i^*$  l'intensité de ce spectre calculée par la régression linéaire.

Nous avons calculé l'incertitude  $\Delta P^c$  associée à la courbe d'étalonnage du méthane (figure IV.1), au seuil de confiance de 95% ( $\alpha=0,05$ ). Avec ces 9 points, reportés dans la table IV.4, le coefficient  $t$  de student est de 2,262. En appliquant les équations présentées plus haut, on obtient une incertitude:

$$\Delta P^c = 4,55 \cdot 10^{-6} \text{ torr} \quad (\text{E IV.8})$$

Cette incertitude sur la valeur de la pression influence directement, comme nous l'avons vu dans le chapitre III, la précision du calcul de  $N_{ads}$ .

Avant chaque expérience, l'étalonnage du spectromètre de masse est donc réalisé avec le plus grand soin, afin de calculer la sensibilité du spectromètre et l'incertitude de  $\Delta P^c$ .

Lorsque les mesures de pressions sont faites avec les manomètres capacitifs, la valeur de  $\Delta P^c$  calculée dans ce chapitre III est utilisée.

Quoi qu'il en soit, nous veillerons au cours des expériences à contrôler l'ensemble des paramètres qui pourraient dégrader la précision des mesures de pression, comme les variations de la température ambiante.

Table IV.3: Table de distribution t de Student-Fisher.

Nombre de degrés de liberté	$\alpha=0,1$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,02$
1	6,314	12,706	31,821
2	2,920	4,303	6,965
3	2,353	3,182	4,541
4	2,312	2,776	3,747
5	2,015	2,571	3,365
6	1,943	2,447	3,143
7	1,895	2,365	2,998
8	1,860	2,306	2,896
9	1,833	2,262	2,821

Table IV.4: Points d'étalonnage.

Pression (torr)	Intensité (A) (m/e=15 amu)
$3,63 \cdot 10^{-4}$	$5,17 \cdot 10^{-9}$
$9,26 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-9}$
$6,53 \cdot 10^{-5}$	$8,81 \cdot 10^{-10}$
$3,87 \cdot 10^{-5}$	$5,09 \cdot 10^{-10}$
$1,40 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-11}$
$6,90 \cdot 10^{-6}$	$8,50 \cdot 10^{-11}$
$1,33 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-9}$
$10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-11}$
$10^{-7}$	$1,19 \cdot 10^{-12}$

Table IV.5 : comparaison des facteurs de correction de la transpiration thermique théoriques avec ceux déterminés expérimentalement sur le système n°1.

Température	Valeurs théoriques	$K^{Tt}$ expérimental	$\Delta K^{Tt}$
77,15K	1,968	1,972	0,014
87,1K	1,849	1,832	0,015

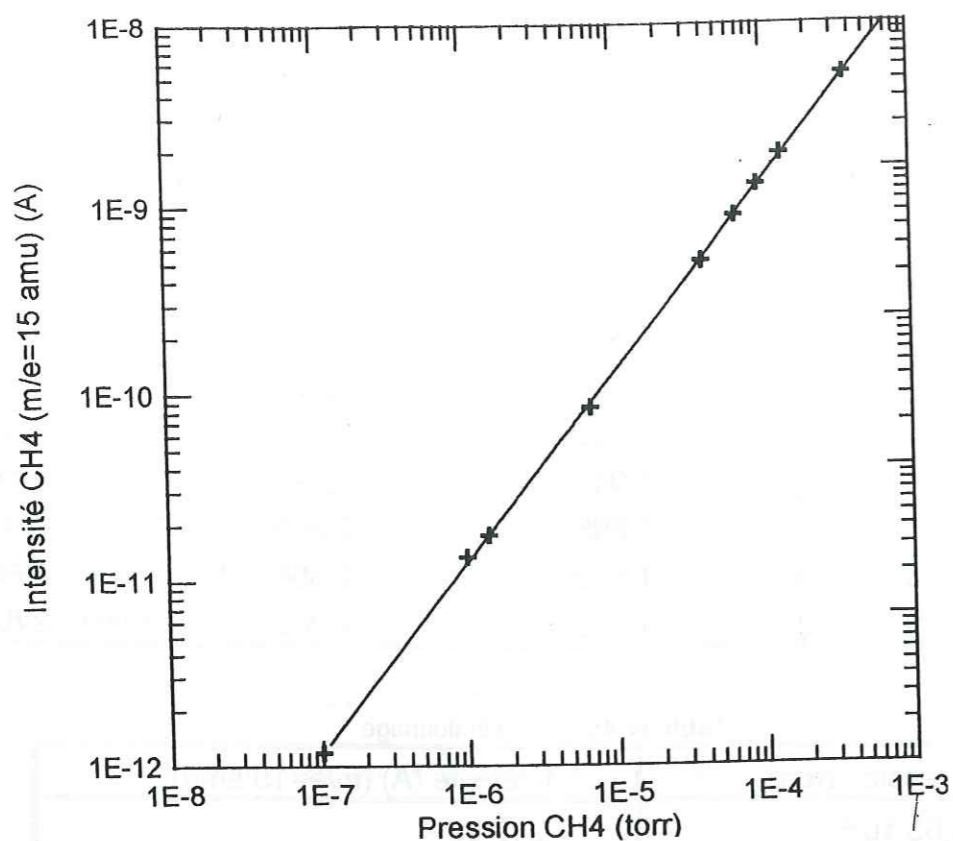


Figure IV.1: Droite d'étalonnage du spectromètre de masse avec le méthane.

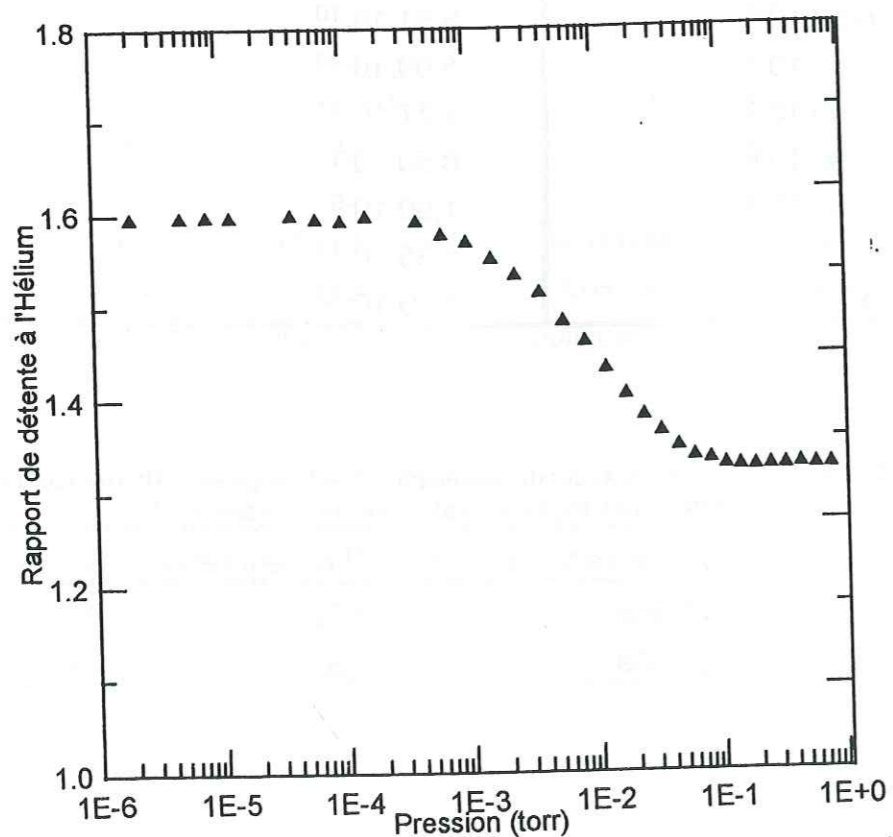


Figure IV.2: Mise en évidence de la déviation des rapports de détente provoquée par la transpiration thermique. Les détentes sont effectuées avec l'Hélium entre un volume placée à 77,15K et un autre à température ambiante.

**-b-Incertitude due à la correction de la transpiration thermique.**

Nos dispositifs sont conçus pour que la lecture de pression se fasse à la température ambiante, alors qu'une partie du système est immergée dans un bain cryogénique.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III (§ IV.3.3), à basse pression ( $P < 10^{-3}$  torr), le libre parcours moyen  $\lambda$  du gaz peut devenir largement supérieur au diamètre  $d$  de la canalisation du système utilisé. Dans ce cas un régime d'écoulement du gaz du type moléculaire s'instaure, et provoque l'apparition d'un phénomène de transpiration thermique (chapitre III § IV.3.3). La pression n'est alors plus répartie de façon homogène et un gradient de pression  $\Delta P = P_h - P_c$  apparaît (où  $P_h$  est la pression qui règne dans la partie du système placée à température ambiante et  $P_c$  à la température d'adsorption). Ces deux valeurs sont reliées par un facteur de correction  $K_{Tt}$  selon :

$$P_h = K_{Tt} \cdot P_c \quad (\text{E IV.9})$$

Afin d'étudier l'effet de la transpiration thermique nous avons mesuré, pour différentes pressions, les rapports de détente d'un gaz entre le volume  $V_1$  placé à la température ambiante et le volume  $V_2$  à la température d'adsorption. Ces mesures ont été réalisées avec l'Hélium afin d'éviter que les pressions soient affectées par une adsorption du gaz sur les parois du système.

Quand il n'y a pas transpiration thermique, les pressions  $P_h$  et  $P_c$  sont équivalentes et le rapport de détente prend une valeur  $R_p$  qui reste constante quelle que soit la pression utilisée:

$$R_p = 1 + \frac{T_1 \cdot V_2}{V_1 \cdot T_2} \quad (\text{E IV.10})$$

Par contre avec la transpiration thermique, comme le montre la **figure IV.2**, le gradient de pression fait dévier la valeur de  $R_p$  et qui devient équivalent à  $R_{Tt}$ :

$$R_{Tt} = 1 + \frac{T_1 \cdot V_2}{K_{Tt} \cdot V_1 \cdot T_2} \quad (\text{E IV.11})$$

En comparant les rapports  $R_{Tt}$  et  $R_p$ , à une pression donnée ( $P_h$  ou  $P_c$ ), il est possible de déterminer la valeur du facteur correctif  $K_{Tt}$  selon:

$$K_{Tt}(P) = \frac{R_{Tt} - 1}{R_p - 1} \quad (\text{E IV.12})$$

Les mesures effectuées avec le système volumétrique n°1 (**figure IV.2**), font apparaître trois domaines distincts.

Lorsque la pression du gaz est supérieure à 0,03torr, le facteur correctif  $K_{Tt}$  est égal à l'unité, ce qui indique l'absence de transpiration thermique et l'équivalence des pressions dans l'ensemble du système.

Pour des pressions inférieures à  $5 \cdot 10^{-4}$ torr, le facteur correctif  $K_{Tt}$  prend une valeur constante. Lorsque la température la plus basse est de 87,1K, le facteur correctif  $K_{Tt}$  est d'environ 1,83. Pour une température de 77,15K, il est de 1,96. Ce domaine de basses pressions correspond au cas où l'écoulement du gaz est du type moléculaire.

Dans le troisième domaine de pression,  $K_{Tt}$  obéit à un régime intermédiaire où sa valeur varie de façon complexe avec la pression du gaz. Dans ce cas, la pression du gaz est telle que son libre parcours moyen  $\lambda$  est compris entre  $d/100$  et  $100 \cdot d$ .

Dans la zone de faibles pressions où  $K_{Tt}$  est constant, les valeurs du facteur correctif  $(K_{Tt})_{exp}$  sont déterminées de façon expérimentale, et comparées à la valeur théorique  $K_{Tt} = (T_{amb}/T_{ads})^{1/2}$  (table IV.5).

Ces résultats montrent que le facteur de correction  $K_{Tt}$  calculé expérimentalement est en accord avec la valeur théorique. Nous pouvons donc utiliser les valeurs de  $K_{Tt}$  pour corriger les pressions par rapport au phénomène de transpiration thermique.

### 1.2.3. Isothermes à blanc.

Au cours des mesures, une adsorption du méthane peut éventuellement se produire sur les parois du système, et constituer une source d'erreur potentielle pour le calcul de  $N_{ads}$ .

Pour cette raison, une isotherme à blanc a été mesurée pour des pressions similaires à celles qui sont utilisées lors de l'étude de la surface de la glace. La méthode employée consiste à mesurer les rapports de détente du gaz entre le volume du système placé à température ambiante ( $V_{intro}$ ) et celui ( $V_d$ ) plongé à 77,15K (ou à 87,1K).

Une partie des déviations des rapports de détente est causée par la transpiration thermique. Elle peut être corrigée avec le facteur correctif  $K_{Tt}$  précédemment calculé. Une fois ces corrections réalisées, on peut considérer que les déviations sont principalement provoquées par l'adsorption du gaz sur les parois du système.

Pour ces mesures, on considère généralement que les rapports de détente  $R_e$  réalisées avec l'Hélium correspondent au cas où l'adsorption sur les parois est nulle.

Si au cours d'une détente, une partie du gaz s'adsorbe sur les parois internes du système volumétrique, la pression d'équilibre  $P''$  diminue, et la valeur du rapport de détente  $R_{ads} = P'/P''$  augmente. Par conséquent la différence entre  $R_e$  et  $R_{ads}$ , dans les limites de l'incertitude

expérimentale  $\Delta R$ , permet de calculer la quantité  $N_b$  de gaz qui s'est adsorbée sur les parois du système selon:

$$N_b = \frac{P'' \cdot V_{intro}}{R \cdot T_1} \cdot (R_{ads} - R_b) \quad (E IV.13)$$

Dans le cas du méthane à 77,15K et 87,1K, la valeur de  $N_b$  est nulle pour l'ensemble des gammes de pressions étudiées ( $10^{-6}$ torr <  $P$  <  $10^{-3}$ torr et  $0,01$ torr <  $P$  <  $50$ torr). Nous pouvons donc déduire de ces mesures que si le méthane s'adsorbe sur les parois du système refroidies à 77,15K (ou 87,1K) les quantités concernées sont inférieures à la limite de détection du système de mesure  $\Delta N_b$  définie par:

$$\Delta N_b = \frac{P'' \cdot V_{intro}}{R \cdot T_1} \cdot (\Delta R_{ads} - \Delta R_e) \quad (E IV.14)$$

Les valeurs de  $\Delta R_{ads}$  et de  $\Delta R_e$  ont été calculées d'après les écarts-types  $\sigma$  correspondant à des séries de mesures des rapports de détente  $R_e$  dans chaque domaine de pressions (table IV.6). Les valeurs de  $\Delta N_b$  correspondant à chacun des systèmes expérimentaux ont été calculées à partir de l'expression E IV.14.

Les valeurs sont reportées dans la table IV.7, permettent de connaître le nombre maximum de molécules de CH<sub>4</sub> qui peut s'adsorber sur les parois internes du système sans être détecté.

### 1.3. Utilisation de l'équation BET.

La théorie BET repose principalement sur une linéarisation des données expérimentales  $N_{ads} = f(P'')$  (chapitre I). Pour qu'elle soit appliquée de façon correcte et fiable, il faut définir le domaine de pressions relatives où la linéarisation est la meilleure. Cette partie de l'isotherme, que nous appellerons domaine de validité, s'étend dans le meilleur des cas entre  $0,03 \cdot P_s$  et  $0,35 \cdot P_s$  [Brunauer et al., 1940], mais il peut varier de façon significative selon le solide ou le gaz utilisé.

Pour l'adsorption des gaz sur la glace, la littérature présente des domaines de validité assez restreints. Avec l'adsorption de N<sub>2</sub> à 77,15K sur la glace broyée, la théorie BET s'applique dans une région de l'isotherme comprise entre  $0,03 \cdot P_s$  et  $0,21 \cdot P_s$ . Avec l'Argon à la même température et sur le même type de glace, le domaine est légèrement plus étendu, entre  $0,05 \cdot P_s$  et  $0,25 \cdot P_s$  [Schmitt, 1986].

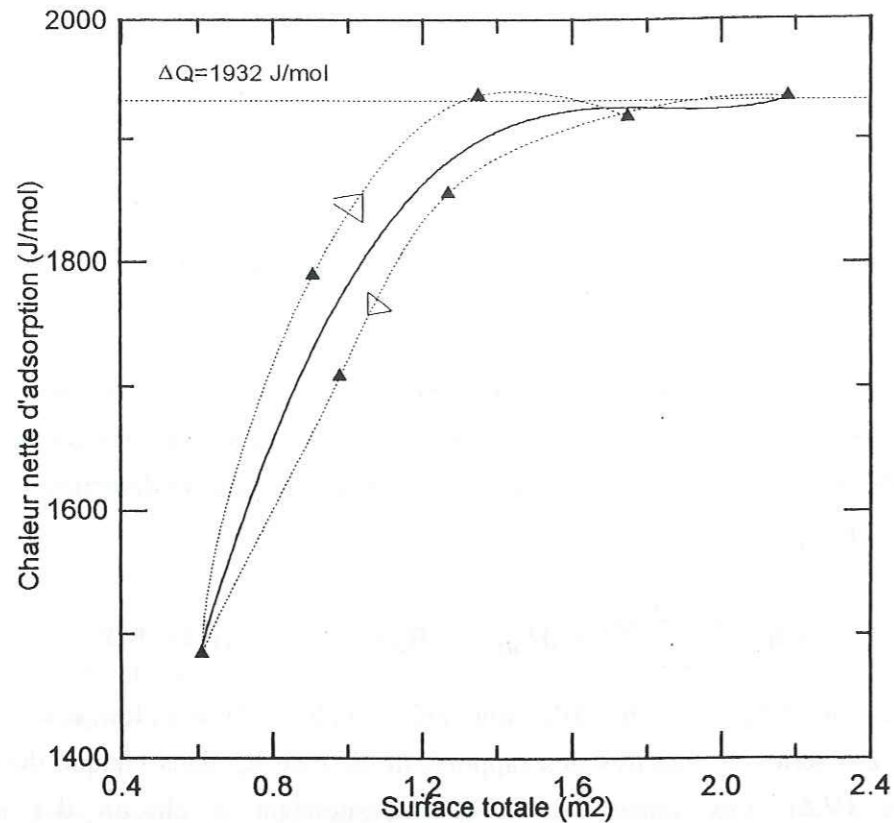


Figure IV.3: Effet de la baisse de la surface totale développée par un échantillon de glace sur la mesure de la chaleur nette d'adsorption ΔQ.

Table IV.6 : Rapports de détente du méthane effectués avec le volume V<sub>d</sub> plongé à 77,15K et 87,1K pour mesurer l'adsorption sur les parois du système volumétrique n°1.

Gamme de pressions (torr)	Nombre de points	Rapport R <sub>b</sub> de détente moyen	Incertitude ΔR <sub>b</sub> =3.σ <sub>R</sub>
0,05-8	15	1,325	0,009
10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-3</sup>	20	1,525	0,021

Table IV.7 : limites de détection des 3 systèmes volumétriques utilisés pour mesurer l'adsorption du méthane à 77,15K. Les limites de détection s'expriment en molécules de gaz et la pression en torr.

Système volumétrique	Domaine de pression (0,05-8)torr	Domaine de pression (10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-3</sup> )torr
n°1	1,147.P".10 <sup>17</sup>	2,678.P".10 <sup>17</sup>
n°2	9,46P".10 <sup>16</sup>	2,207.P".10 <sup>16</sup>
n°3	3,534.P".10 <sup>17</sup>	3,914.P".10 <sup>17</sup>

Pour définir ce domaine, trois critères principaux [Rouquerol, 1965] doivent être observés:

- (1)-Ce domaine doit comprendre un nombre suffisant de points expérimentaux pour permettre une mesure précise des caractéristiques de la droite BET (la pente p et l'ordonnée à l'origine I).
- (2)-Le point correspondant à la formation de la monocouche [(P/P<sub>s</sub>)<sub>m</sub>, N<sub>m</sub>] doit être contenu dans le domaine de validité de la BET.
- (3)-La pression relative (P/P<sub>s</sub>)<sub>m</sub> lue sur la courbe, et correspondant au début du palier de l'isotherme, doit être proche de la valeur calculée avec la constante C selon:

$$\left(\frac{P}{P_s}\right)_m = \frac{\sqrt{C-1}}{C-1} \quad (\text{E IV.15})$$

Une fois ces conditions remplies, la pente p et l'ordonnée à l'origine I de la droite BET permet de calculer les caractéristiques BET (chapitre I) ΔQ et N<sub>m</sub> selon:

$$C = \frac{1}{N_m \cdot I} \quad \dots\dots\dots(\text{IV.16})$$

$$N_m = \frac{1}{I+P} \quad \dots\dots\dots(\text{IV.17})$$

$$\Delta Q = R \cdot T_{ads} \cdot \ln(C) \quad \dots\dots\dots(\text{IV.18})$$

Les incertitudes expérimentales associées aux valeurs de N<sub>m</sub> et de ΔQ sont reliées à celles de la pente Δp et de l'origine à l'ordonnée ΔI, selon les expressions:

$$\frac{\Delta N_m}{N_m} = (\Delta p + \Delta I) \cdot N_m \quad \dots\dots\dots(\text{IV.19})$$

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{(\Delta p + P \frac{\Delta I}{I})}{N_m} \quad \dots\dots\dots(\text{IV.20})$$

$$\Delta(\Delta Q) = R T_{ads} \cdot \left(\frac{\Delta C}{C}\right) \quad \dots\dots\dots(\text{IV.21})$$

Table IV.8 : tests effectués sur le système n°1 pour montrer l'influence d'une faible surface spécifique sur la détermination de la constante BET C.

Echantillon	Masse (g)	Surface (m²)	N <sub>m</sub> (molécules/g)	C <sub>BET</sub>	ΔQ(J/mol)
n°1	2,42	2,18	1,14.10 <sup>19</sup>	20,40	1934.4
n°2=n°1-1g	1,41	1,27	6,647.10 <sup>18</sup>	18,04	1855.6
n°3=n°2-0,3g	1,08	0,98	5,109.10 <sup>18</sup>	10,50	1508.2
n°4=n°3-0,4g	0,67	0,61	3,2.10 <sup>18</sup>	10,13	1485.2
n°5=n°4+0,3g	1,00	0,908	4,735.10 <sup>18</sup>	16,28	1789.7
n°5=n°5+0,5g	1,50	1,35	7,07.10 <sup>18</sup>	20,46	1936.3
n°6=n°5+0,45g	1,95	1,75	9,16.10 <sup>18</sup>	19,90	1918.6

#### 1.4. Sources d'erreurs liées aux échantillons à faible surface.

Les expressions précédentes montrent que la qualité des mesures dépend en partie de la quantité  $N_{ads}$  de gaz adsorbée par la glace. Plus cette quantité est importante, et représente une fraction significative de la phase gazeuse, plus les caractéristiques BET vont être déterminées de façon précise. Par conséquent, mesurer l'adsorption d'un gaz sur un solide dont la surface est peu importante tend à réduire la précision des mesures.

Au cours de ce paragraphe, nous avons étudié les conséquences d'une baisse de la surface d'un solide sur la précision des mesures. Nous verrons également de quelle façon la valeur de  $\Delta Q$  s'en trouve affectée.

Les quantités de gaz qui sont adsorbées par la glace au cours d'une détente, sont déterminées à partir de la diminution de pression  $\Delta P = P' - P''$  (chapitre III, §I), selon:

$$N_{ads} = \frac{V_{intro}}{R \cdot T_{amb}} \cdot (P' - R_e \cdot P'') \quad (E IV.22)$$

où  $R_e$  est la valeur du rapport de détente du gaz lorsqu'aucune adsorption ne se produit.

Si l'on considère le rapport  $R_{ads} = P'/P''$ , la quantité adsorbée  $N_{ads}$  s'écrit:

$$N_{ads} = \frac{V_{intro}}{R \cdot T_{amb}} \cdot (R_{ads} - R_e) \quad (E IV.23)$$

Quand la quantité de gaz adsorbée est importante, le rapport de détente  $R_{ads}$  devient plus important que  $R_e$ . Si la surface diminue, le nombre de molécules de gaz adsorbées diminue également et la pression d'équilibre  $P''$  augmente. La valeur de  $R_{ads}$  devient par conséquent plus faible. L'écart entre les rapports de détente  $R_e$  et  $R_{ads}$  diminue donc lorsque la surface de la glace est réduite.

Si l'on considère les valeurs des volumes du système, des températures et de la pression d'équilibre  $P''$  parfaitement connus, la seule incertitude lors du calcul de  $N_{ads}$  provient des rapports de détentes  $\Delta R_{ads}$  et  $\Delta R_e$ , selon:

$$\Delta N_{ads} = \frac{V_{intro}}{R \cdot T_{amb}} \cdot (\Delta R_{ads} - \Delta R_e) \quad (E IV.24)$$

Si l'adsorption est mesurée sur des échantillons à faible surface totale ( $S_{sp} < 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), l'écart entre  $R_{ads}$  et  $R_e$  est fortement réduit. On peut alors se retrouver dans un cas extrême où les surfaces sont très faibles et où l'on tend vers une valeur de  $R_{ads}$  inférieure à  $(R_e + \Delta R_e)$ . Dans ces conditions, on peut considérer que:

$$\Delta R_{ads} = \Delta R_e \quad (E IV.25)$$

Le nombre de molécules  $N_{ads}$  de gaz adsorbées par la glace doit ainsi être inférieur à  $\Delta N_{ads}$ :

$$\Delta N_{ads} = \frac{2 \cdot P'' \cdot V_{intro}}{R \cdot T_{amb}} \cdot \Delta R_{ads} \quad (E IV.26)$$

où  $P''$  est en torr, et  $N$  en molécules adsorbées.

La valeur de  $\Delta R$  a été déterminée statistiquement à partir d'une série de 10 mesures de rapports de détente à vide sur le système n°1:  $\Delta R = 0,00644$  (Chapitre III). Ainsi, pour le système n°1 ( $V_{intro} = 196,44 \text{ cm}^3$ ) l'incertitude à chaque incrément correspond à:

$$\Delta N_{ads} = 8,238 \cdot 10^{16} \cdot P'' \text{ molécules} \quad (E IV.27)$$

Lorsque la surface de l'échantillon ne permet pas à la glace d'adsorber des quantités de molécules supérieures à  $\Delta N_{ads}$ , le système volumétrique ne détecte plus l'adsorption ou la sous-estime. L'adsorption mesurée devient alors inférieure à celle qui se produit réellement dans le système. La forme des isothermes s'en trouve fortement modifiée et les chaleurs d'adsorption que l'on déduit peuvent être diminuées artificiellement.

Nous avons reproduit cette perte de sensibilité en mesurant l'adsorption du méthane sur une glace fraîchement broyée dont nous avons fait varier par prélèvements successifs la surface totale.

L'ensemble des expériences présentées dans ce chapitre montre que la glace broyée adsorbe le méthane à 77,15K avec une chaleur moyenne d'environ  $\Delta Q = 1932 \text{ J/mol}$  (§ II). Le fait de la maintenir constamment à 77,15K empêche toute évolution structurale de sa surface, et permet de conserver une valeur constante de la chaleur d'adsorption.

Des prélèvements successifs de glace ont été réalisés sur l'échantillon "test". La surface de la glace va donc diminuer, mais les valeurs de  $\Delta Q$  doivent rester constantes (table IV.8). A la suite de chaque prélèvement, l'adsorption du méthane à forts recouvrements a été mesurée, et les valeurs de  $S$  et de  $\Delta Q$  calculées.

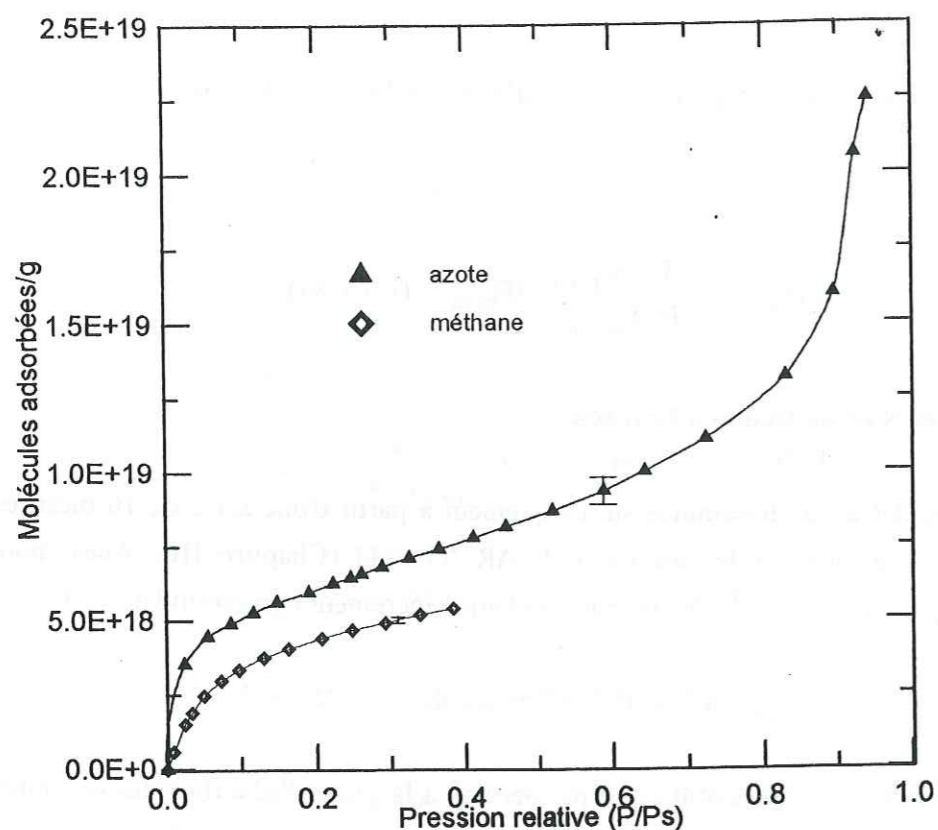


Figure IV.4: Isothermes d'adsorption du méthane et de l'azote mesurées à 77,15K sur un échantillon de glace broyée non recuite.

Table IV.9: comparaison des isothermes d'adsorption de N2 et CH4 à 77,15K. Calcul de  $\sigma_{CH_4}$ .

Système n°	Echantillon	$N_m(CH_4)$	$N_m(N_2)$	$\sigma_{CH_4} (A^2)$
1	n°4	5,363.10 <sup>18</sup>	4,530.10 <sup>18</sup>	19,18
1	n°4 (tr=10mn)	2,723.10 <sup>18</sup>	3,227.10 <sup>18</sup>	19,20
1	n°6	4,787.10 <sup>18</sup>	5,661.10 <sup>18</sup>	19,16

On peut voir sur la **figure IV.3** que les chaleurs d'adsorption  $\Delta Q$  calculées à partir des isothermes d'adsorption sont reproductibles lorsque les surfaces des échantillons sont supérieures à environ 1,42 m<sup>2</sup>. Par contre pour des surfaces plus faibles, les valeurs de  $\Delta Q$  diminuent.

Comme nous l'avons dit précédemment, le fait de maintenir la glace broyée à 77,15K, permet de considérer que la chaleur d'adsorption réelle ne varie pas et possède une valeur moyenne d'environ 1932 J/mol. Nos résultats montrent cependant une diminution de la chaleur d'adsorption. Nous avons donc interprété cette baisse comme un effet probable de la diminution de la surface de glace, plutôt qu'une réduction réelle de la chaleur d'adsorption.

Lorsque l'on rassemble à nouveau l'ensemble de la glace broyée qui a été prélevée (et également maintenue à 77,15K), et que l'on effectue une nouvelle mesure d'adsorption (échantillons n°5 et 6 dans la **table IV.8**), on retrouve la valeur initiale de la constante BET C. Cette dernière mesure permet de confirmer que les surfaces des glaces n'ont pas été modifiées lors des prélèvements ou au cours de leur stockage.

Avec cette expérience, nous avons montré qu'une baisse de la surface totale affecte le calcul de la valeur de la chaleur nette d'adsorption  $\Delta Q$ . Ainsi si l'on veut obtenir une valeur correcte de l'énergie d'adsorption du méthane avec la méthode B.E.T., il est nécessaire de travailler avec un échantillon dont la surface totale est supérieure à environ 1,4 m<sup>2</sup>.

### 1.5. Calcul du recouvrement de surface du méthane.

Si l'on connaît la surface  $\sigma_{CH_4}$  recouverte par une molécule de gaz adsorbée sur la glace, il est possible de calculer à partir de  $N_m$  la surface de l'échantillon étudié.

Pour déterminer la valeur de  $\sigma_{CH_4}$ , nous avons mesuré l'adsorption de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub> à 77,15K sur un même échantillon de glace. La théorie BET permet de calculer le nombre de molécules  $N_m$  pour chaque gaz. Nous avons déduit de la comparaison des valeurs de  $N_m$  du méthane et de l'azote ainsi obtenues (**figure IV.4**) le recouvrement de surface  $\sigma_{CH_4}$  selon:

$$\sigma_{CH_4} = \frac{N_{mN_2}}{N_{mCH_4}} \cdot \sigma_{N_2} \quad (E IV.28)$$

où l'on considère que  $\sigma_{N_2} = 16,2A^2$  (chapitre I)

Pour nous assurer de la validité des mesures de surface que nous allons réaliser à partir de  $\sigma_{CH_4}$ , nous avons calculé ce recouvrement moléculaire sur tous les types de glaces qui seront utilisés au cours de cette étude. Les résultats sont reportés dans la **table IV.9**.



Les recouvrements de surface calculés à partir de l'équation (E IV.26) présentent des écarts très faibles et semblent être indépendants de la glace étudiée. La valeur moyenne de  $\sigma_{\text{CH}_4}$  est d'environ 19,18Å.

## II. INFLUENCE DE LA METHODE DE PREPARATION SUR L'ADSORPTION.

Les travaux qui sont présentés ici concernent l'étude de l'influence de la méthode de préparation sur les propriétés de surface de la glace. Pour cela, nous avons mesuré et comparé l'adsorption du méthane sur différents types de glace hexagonale. Comme nous l'avons rappelé au début de ce chapitre, toutes les expériences ont été réalisées à 77,15K et 87,1K.

### II.1. Types de glaces utilisées.

Les glaces utilisées ont été synthétisées au laboratoire principalement selon deux méthodes: par broyage de glace hexagonale sous vide à 77,15K et par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues entre -50°C et -60°C. Ces modes de synthèse, ainsi que l'aspect des glaces, permettent d'envisager différentes propriétés de surface:

-Le *broyage mécanique* permet d'obtenir de fines particules, dont les dimensions sont comprises entre 5µm et 500µm [Svenson et Murkes, 1957]. Etant donné le mode de fracture, les surfaces sont probablement composées d'une distribution aléatoire de faces cristallines [Hallam et al., 1987]. La violence de ce type de traitement génère également des contraintes mécaniques qui peuvent être à l'origine de nombreux défauts de structure et de surface (Chapitre II), comme des irrégularités géométriques, des dislocations ou des liaisons insaturées. De même, le broyage mécanique peut former une zone superficielle désorganisée dont l'épaisseur varie avec l'importance du broyage [Wada et al., 1961].

-La *congélation des microgouttelettes d'eau surfondues*, permet d'obtenir des glaces, que nous appellerons "glaces aérosols". Ces glaces vont probablement présenter des surfaces dont les propriétés seront variables selon la température de formation et la vitesse du refroidissement.

## II.2. Adsorption du méthane à forts recouvrements.

### II.2.1. Adsorption à 77,15K.

#### -a- Les isothermes d'adsorption.

L'adsorption de  $\text{CH}_4$  a été mesurée à forts recouvrements sur les deux types de glaces. Les caractéristiques des échantillons étudiés sont présentées dans les **tables IV.10** et **IV.11** et les isothermes d'adsorption sont reportées sur les **figures IV.5** et **IV.6**. Les quantités de méthane sont exprimées en nombre de molécules adsorbées par gramme de glace. La forme des isothermes indique une adsorption de type II dans la classification BET.

Les quantités adsorbées présentent des écarts relativement faibles pour les échantillons de glaces broyées sous vide (inférieurs à 22%). Ils deviennent plus importants (jusqu'à 60% entre l'échantillon n°8 et 9) lorsque le broyage est réalisé en présence d'une atmosphère d'azote (échantillons n°8 et n°17).

D'importantes différences apparaissent pour les isothermes obtenues avec les glaces aérosols. Les quantités de gaz adsorbées sont plus importantes pour les glaces formées à basses températures: la glace gelée à -60°C adsorbe environ 4 fois plus de gaz que celle formée à -50°C.

Des mesures de désorption ont été réalisées afin de détecter la présence éventuelle d'une texture poreuse. Comme nous pouvions nous y attendre, aucune hystérésis n'est observée (**figure IV.7**). L'existence d'une porosité ouverte au sein des échantillons semble donc pouvoir être exclue.

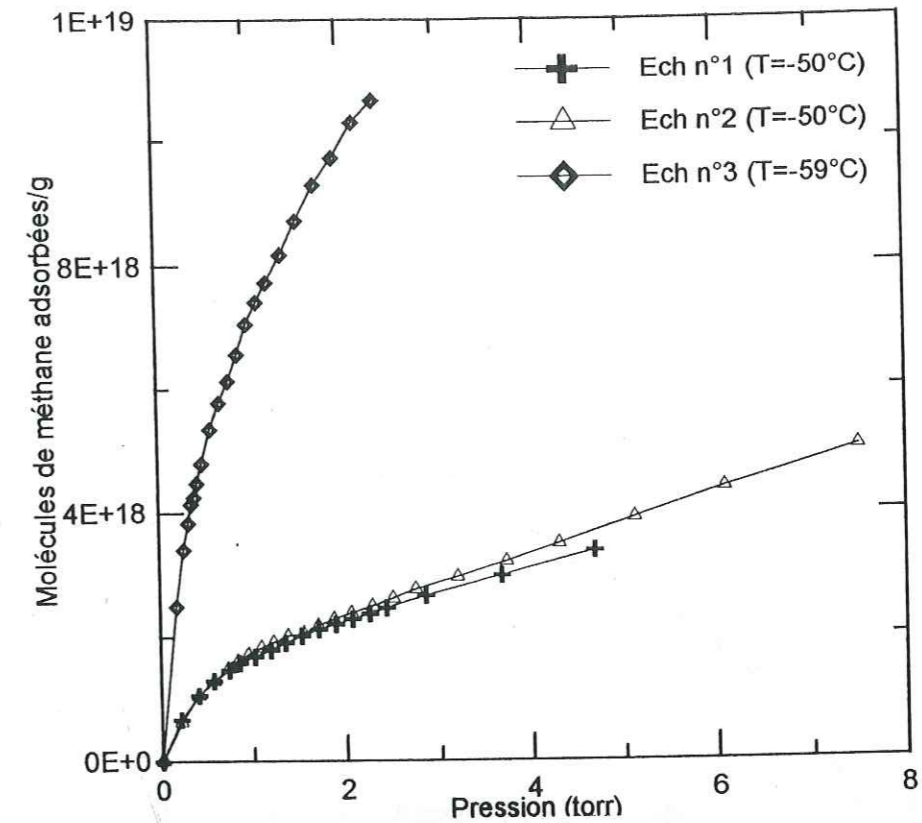
La reproductibilité de nos expériences a été testée en effectuant deux mesures successives d'adsorption sur un même échantillon de glace broyée. Les deux isothermes obtenues sont présentées sur la **figure IV.7**. Elles se superposent, prouvant ainsi la bonne reproductibilité de nos expériences. Ces mesures montrent clairement qu'aucune évolution significative de l'isotherme n'a pu être décelée même après un séjour prolongé (plusieurs jours) de la glace à 77,15K ou à 87,1K. On peut donc considérer, dans les limites de l'incertitude expérimentale, que les surfaces sont stables à basses températures. Ces mesures montrent, comme nous l'avons supposé au départ, que le caractère exothermique de l'adsorption du méthane ne modifie pas les propriétés de surface de la glace.

**Table IV.10:** Caractéristiques des échantillons de glace lh broyée non recuites obtenue à l'aide des isothermes d'adsorption de CH<sub>4</sub> à 77K. La taille moyenne des particules de glace, supposées sphériques, est déduite de la surface et de sa densité. Les échantillons n°8 et n°17 ont été broyés sous une atmosphère d'azote, les autres l'ont été sous-vide.

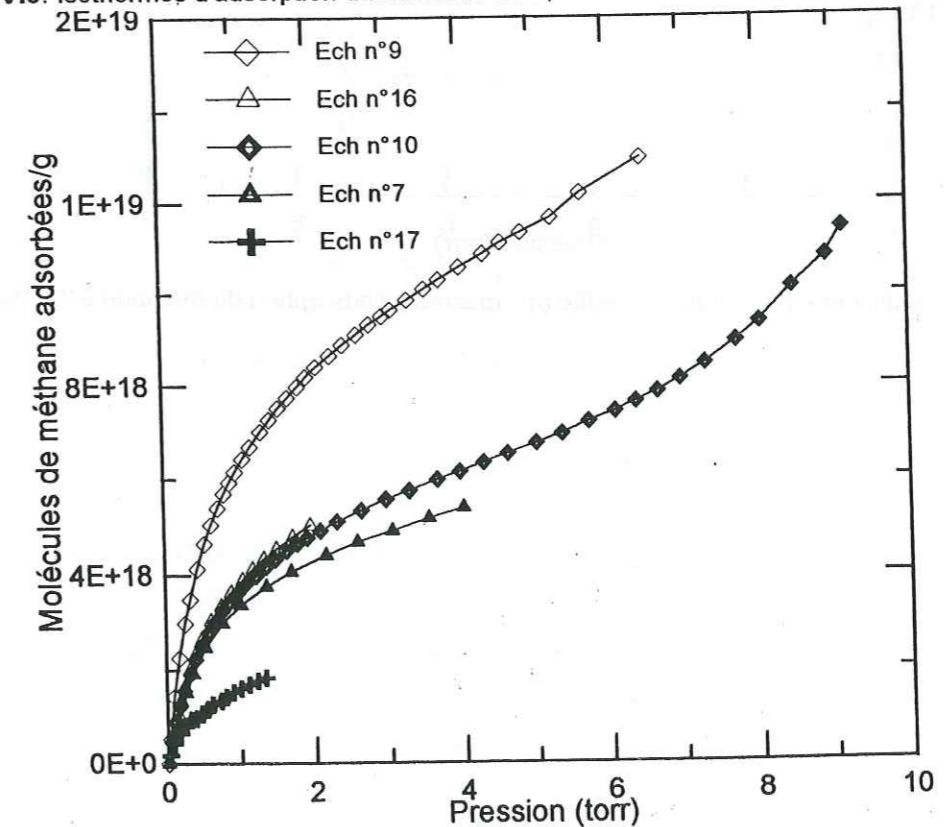
N° ech	Masse (g)	N <sub>m</sub> (molécules/g)	C <sub>BET</sub>	ΔQ (J/mol)	S <sub>SD</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Taille moyenne des particules (μm)
4	26.70	4,50.10 <sup>18</sup>	20.84	1948.2	0.864	7.68
7	29.61	4,35.10 <sup>18</sup>	19.95	1919.9	0.835	7.98
7	29.61	4,27.10 <sup>18</sup>	19.07	1891.0	0.820	8.12
9	21.35	6,85.10 <sup>18</sup>	21.51	1968.4	1.314	5.07
10	22.73	5,04.10 <sup>18</sup>	21.68	1973.4	0.967	6.89
11	21.46	5,50.10 <sup>18</sup>	18.71	1879.7	1.056	6.31
16	24.71	4,93.10 <sup>18</sup>	21.92	1980.6	0.945	7.05
18	25.40	5,72.10 <sup>18</sup>	20.22	1928.4	1.098	6.071
8	26.74	1,88.10 <sup>18</sup>	21.37	1964.0	0.361	18.46
17	30.97	2,02.10 <sup>18</sup>	19.45	1902.8	0.388	17.18

**Table IV.11:** Caractéristiques des échantillons de glace fabriquées par gelage de gouttelettes surfondues obtenues à l'aide des isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> à 77,15K.

N° ech (T formation)	Masse (g)	Gaz	N <sub>m</sub> (molécules/g)	C <sub>BET</sub>	ΔQ (J/mol)	S <sub>sp</sub> (m <sup>2</sup> /g)
1 (T=-40°C)	13.22	N <sub>2</sub>	2,87.10 <sup>18</sup>	66.51	2692,3	0,46.
1(T=-40°C)	13.22	CH <sub>4</sub>	2,43.10 <sup>18</sup>	20.2	1927,9	0,46
2(T=-40°C)	3.01	CH <sub>4</sub>	2,28.10 <sup>18</sup>	19.65	1910,2	0,43
3(T=-60°C)	0.37	CH <sub>4</sub>	9,00.10 <sup>18</sup>	20.24	1929,3	1,72



**Figure IV.5:** Isothermes d'adsorption du méthane à 77,15K sur des échantillons de glaces aérosols



**Figure IV.6:** Isothermes d'adsorption du méthane à 77,15K sur des échantillons de glaces broyées

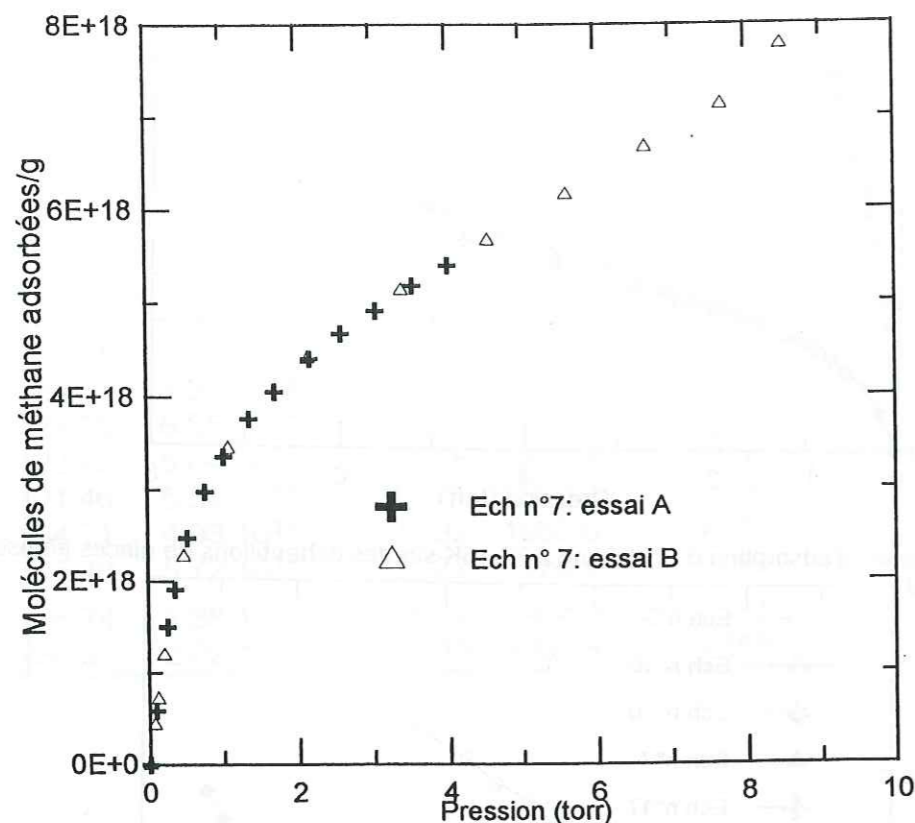


Figure IV.7: Vérification de la reproductibilité des mesures d'adsorption du méthane à 77,15K.

**-b- Caractéristiques BET des échantillons.**

Le moyen d'étude consiste principalement à comparer la forme des isothermes réduites et les caractéristiques BET. Pour réaliser correctement ces calculs, il est nécessaire de déterminer pour chaque glace la "zone de validité" de l'équation BET (§ I).

Les transformées BET  $Y(P/P_s)$  sont représentées sur la **figure IV.9**. Toutes possèdent un domaine de linéarité restreint qui est approximativement compris entre  $0,05 < P/P_s < 0,22$ . On peut remarquer par exemple que la pression relative  $P_m$ , correspondant à la formation d'une monocouche de méthane à 77,15K, est d'environ 0,183. Cette valeur est bien contenue dans la zone de validité définie plus haut. Les tests de validité présentés dans ce chapitre (§I.3) ont été vérifiés pour chaque droites.

**-Surface spécifique des échantillons-**

La théorie BET permet de calculer pour chaque glace les valeurs de la constante BET C, de la chaleur nette d'adsorption  $\Delta Q$  et du nombre de molécules de gaz  $N_m$  correspondant à la formation d'une monocouche (**Table IV.10 et IV.11**). Les surfaces spécifiques  $S_{sp}$  sont déduites de  $N_m$  et du recouvrement de surface  $\sigma_{CH_4}$  (§I.5) (qui est d'environ  $19,18 \text{ \AA}^2$ ), selon:

$$S_{sp} = N_m \cdot \sigma_{CH_4} \quad (E IV.29)$$

Les glaces fraîchement broyées possèdent des surfaces spécifiques d'environ  $1m^2/g$  avec des écarts inférieurs à 30% selon les échantillons (**Table IV.10**). Ces différences dépendent de facteurs qui sont liés à l'efficacité du broyage comme la masse de glace broyée, le temps de broyage ou la façon de refroidir le cristal avant la pulvérisation. Ces valeurs sont comparables à celles que l'on trouve déjà dans la littérature [*Ocampo et Klinger, 1983; Schmitt et al., 1987*].

Les surfaces spécifiques des glaces "aérosols" dépendent fortement de la température de formation (**Table IV.11**). Cette influence peut s'expliquer par le fait qu'à basse température, les microgouttelettes d'eau surfondues gèlent rapidement dès leur entrée dans la colonne. Si la température augmente, les gouttelettes d'eau mettent plus de temps à passer à l'état solide. La congélation est plus lente, et il peut se produire, avant la solidification, une croissance des gouttelettes par coagulation ou par effet Kelvin (évaporation des petites gouttelettes et condensation sur les plus grosses). Les particules gelées à basses températures auront donc des dimensions plus faibles que celles formées à des températures plus élevées.

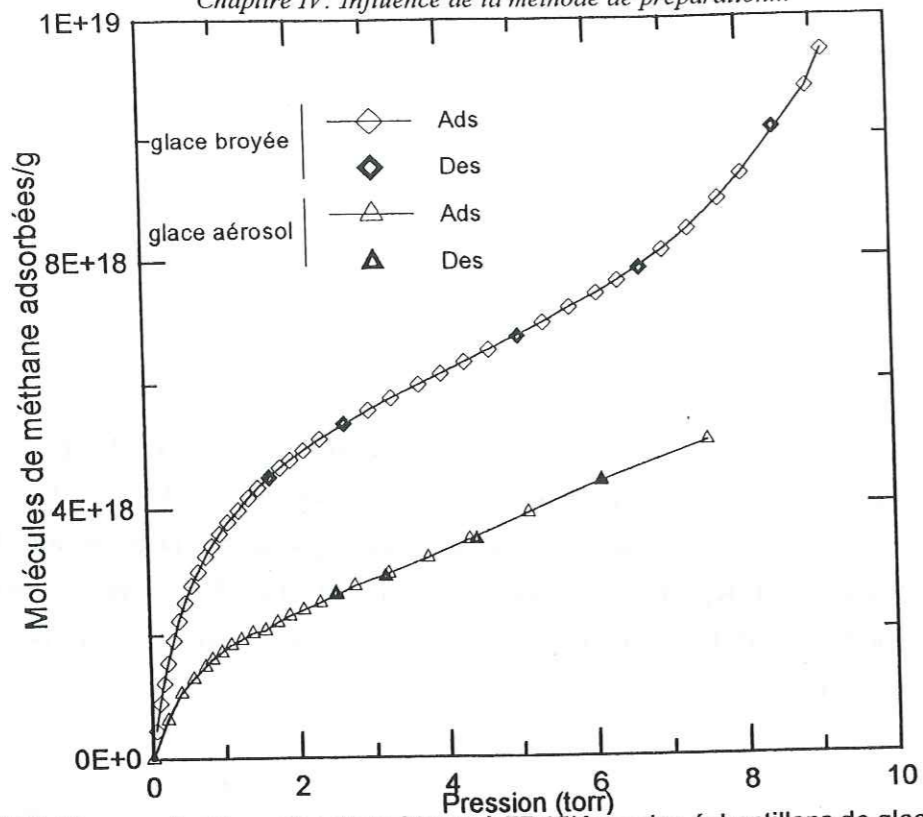


Figure IV.8: Mesures de désorption du méthane à 77,15K sur des échantillons de glaces broyées non recuites.

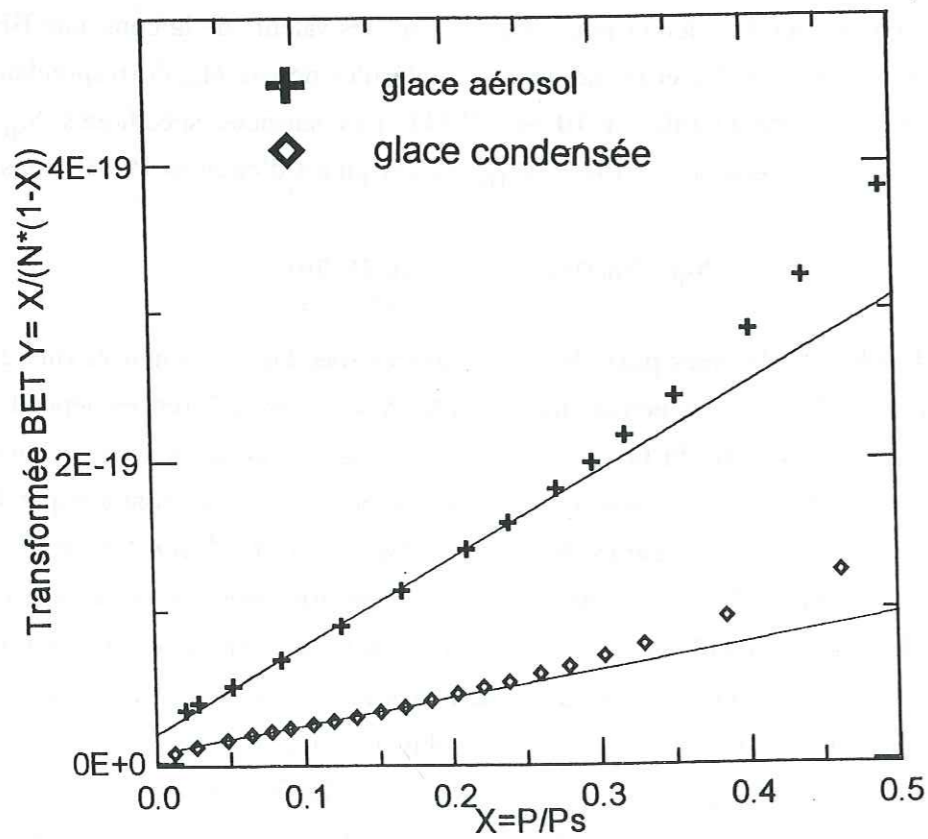


Figure IV.9: Transformées BET du méthane à 77,15K sur un échantillon de glace fraîchement broyée et aérosol.

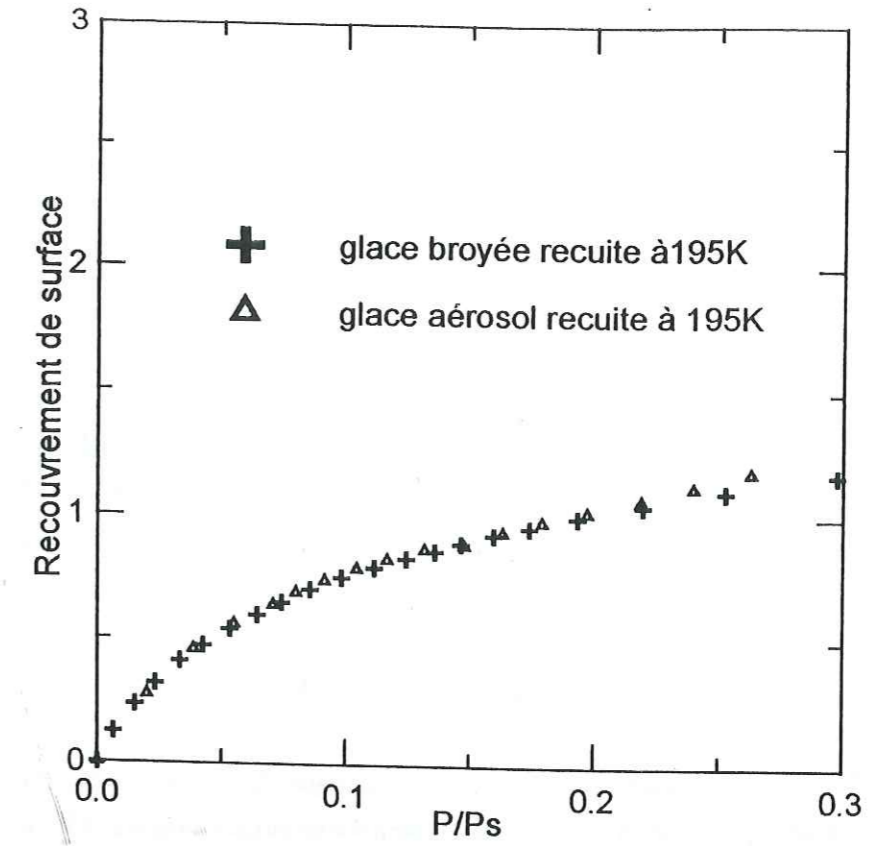


Figure IV.10: Isothermes réduites du méthane à 77,15K sur différents échantillons de glace broyée non recuite.

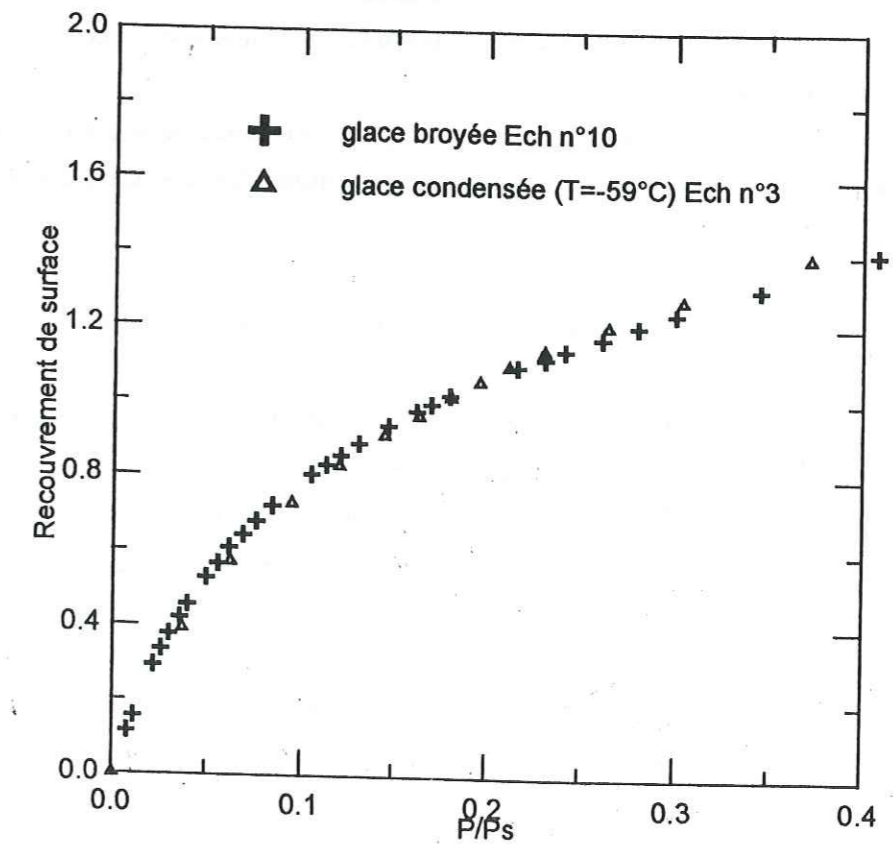


Figure IV.11: Isothermes réduites du méthane à 77,15K mesurées sur différents échantillons de glace broyée et aérosol non recuites.

La surface d'une poudre étant inversement proportionnelle au carré de la taille des particules, il est logique que la glace congelée à  $-60^{\circ}\text{C}$  possède une surface plus élevée que celle formée à  $-40^{\circ}\text{C}$ .

#### -Chaleur nette d'adsorption BET-

Les valeurs de  $\Delta Q$  (Table IV.10 et IV.11) correspondant à l'adsorption du méthane à 77,15K varient très peu selon la nature de la glace: les écarts sont inférieurs à 2%. La chaleur nette d'adsorption du méthane à 77K par la glace peut donc être mesurée avec une bonne précision, quel que soit l'échantillon:

$$\Delta Q_{\text{CH}_4} = 1932 \pm 20 \text{ J/mol}$$

Lorsque l'on trace les isothermes réduites  $N_{\text{ads}}/N_{\text{m}}(P/P_{\text{s}})$ , on constate que les courbes obtenues pour chaque échantillon sont pratiquement confondues (figure IV.10). Des écarts apparaissent cependant lorsque les recouvrements et les pressions relatives sont élevées (pour  $P/P_{\text{s}}=0,4$  l'écart entre les isothermes réduites peut atteindre 0,1 monocouche). Ces différences sont attribuées à une perte de précision des mesures: il s'agit là probablement d'un effet d'accumulation des erreurs  $\Delta N_{\text{ads}}$  lorsque les isothermes sont mesurées avec la méthode des détente successives (chapitre III).

Malgré ces écarts dont l'origine est connue, on peut considérer qu'il y a équivalence des isothermes réduites. Cette équivalence traduit une similitude des énergies d'adsorption du méthane à forts recouvrements.

Pour préciser le caractère énergétique de l'adsorption de  $\text{CH}_4$  sur la glace, il est intéressant de comparer l'encombrement, calculé de façon théorique (chapitre I), d'une molécule de méthane adsorbée avec sa valeur déduite expérimentalement des isothermes.

La valeur calculée à partir de la densité de son état condensé correspond à environ  $17\text{\AA}^2$ , alors que la valeur déduite de la comparaison des isothermes d'adsorption du méthane et de l'azote à 77,15K est  $19,18\text{\AA}^2$ : le recouvrement que l'on mesure est donc anormalement grand. Pour expliquer cela, on peut y voir l'effet de la faiblesse de l'interaction méthane-glace (§ I). En effet lorsque les molécules sont faiblement adsorbées, elles conservent une certaine mobilité latérale qui empêche le développement d'une couche adsorbée organisée. Ce phénomène a déjà été observé avec l'adsorption de l'Argon à 77,15K et 87,1K sur la glace broyée [Schmitt, 1986]. Il révèle généralement le caractère non-localisée de l'adsorption du gaz.

Les données dont nous disposons montrent donc une indépendance de la chaleur d'adsorption  $\Delta Q$  par rapport au mode de formation de la glace. Cette observation semble indiquer que la méthode de fabrication de la glace n'est pas, à forts recouvrements, un paramètre pouvant modifier la valeur de  $\Delta Q$ .

#### II.2.2. Adsorption à 87,1K.

##### -a- Isothermes d'adsorption.

L'adsorption du méthane à forts recouvrements a ensuite été étudiée à la température de l'Argon liquide (87,1K). Les isothermes d'adsorption réduites que l'on a obtenu à 87,1K sont représentées sur la figure IV.11. Comme à 77,15K, les isothermes sont de type II dans la classification BET, et la méthode de fabrication de la glace ne semble pas affecter la forme des isothermes réduites.

Le nombre de molécules nécessaire à la formation d'une monocouche (table IV.12) est légèrement plus important à 87,1K qu'à 77,15K (+ 4%). Cette variation, déjà constatée avec l'adsorption d'autres gaz sur la glace, est attribuée à une compressibilité du film adsorbé qui est plus importante que celle de l'état condensé [Schmitt, 1986]. Lorsque la monocouche est statistiquement formée, la pression de la phase gazeuse est d'environ 2 torr à 77,15 K et 10 torr à 87,1 K. Comme nous l'avons vu la mobilité latérale des molécules adsorbées empêche le développement d'une couche organisée, par conséquent le film monomoléculaire de méthane adsorbé, qui est probablement moins dense que son état condensé à la même température, subit une pression de surface plus grande à 87,1 K qu'à 77,15 K. La phase adsorbée est donc plus fortement compressée et le recouvrement de surface du méthane adsorbé peut diminuer lorsque la température augmente.

##### -b- Caractéristiques BET.

Les chaleurs nettes d'adsorption BET  $\Delta Q$  sont équivalentes, dans les limites de l'incertitude expérimentale, quel que soit le type de glace étudié (table IV.12). Comme le laissait déjà supposer l'invariabilité de la forme des isothermes réduites, le traitement de nos données par la théorie BET confirme, qu'à forts recouvrements, les propriétés adsorbantes de la glace sont indépendantes de la méthode de fabrication.

### II.2.3. Détermination des chaleurs isostériques et des entropies d'adsorption.

L'équation BET permet de mesurer avec une bonne précision la surface spécifique des échantillons étudiés, et d'estimer la valeur moyenne de la chaleur d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche (chapitre I). Cependant, les imperfections du modèle BET font que la chaleur nette d'adsorption  $\Delta Q$  ne tient pas compte des possibles interactions latérales entre les molécules adsorbées et suppose que l'adsorption est localisée.

L'étude de l'adsorption de  $\text{CH}_4$  par les glaces broyées ou aérosols a montré qu'il s'agissait d'une physisorption, à caractère plutôt non-localisé. Le caractère peu énergétique de cette adsorption fait que les molécules de méthane adsorbées en surface possèdent une mobilité latérale importante, et peuvent interagir avec les autres molécules de la phase adsorbée.

Aux vues des imperfections du modèle BET et de la nature de l'adsorption, la connaissance de  $\Delta Q$  n'est pas suffisante pour caractériser la capacité d'adsorption d'une surface. Il est donc nécessaire de connaître plus précisément l'évolution de la chaleur d'adsorption avec le recouvrement.

Pour cela, le calcul de la chaleur isostérique d'adsorption va permettre de montrer l'existence d'une éventuelle contribution des interactions latérales entre les molécules adsorbées.

#### -a-La chaleur isostérique.

Nous pouvons, en comparant les isothermes d'adsorption obtenues à 77,15K et 87,1K, calculer l'évolution de la chaleur isostérique pour des recouvrements  $\Theta$  compris entre 0,05 et une monocouche. Les courbes de chaleur isostérique  $q^{st}(\Theta)$ , obtenues en appliquant la relation de Clausius-Clapeyron, sont reportées sur la **figure IV.12**.

Les évolutions de  $q^{st}$  sont semblables pour les deux types de glace. On constate une décroissance régulière de  $q^{st}$  durant la formation de la monocouche. La variation totale de  $q^{st}$  est d'environ 1500 J/mol. Des écarts significatifs apparaissent pour les recouvrements supérieurs à 0,6 monocouche. Ces écarts sont attribués à l'apparition des interactions latérales (chapitre I) et à l'accumulation des erreurs  $\Delta N_{ads}$ .

A partir de ces courbes, nous avons calculé les valeurs moyennes  $\langle q^{st} \rangle$  pour chacune des deux glaces, et nous les avons comparées aux valeurs de  $\Delta Q = Q_{ads} - Q_c$ . La chaleur de condensation du gaz  $Q_c = 9001 \text{ J/mol}$  est calculée à partir de la relation de Clausius-Clapeyron, grâce aux valeurs des pressions de vapeur saturante aux deux températures (77,15 et 87,1 K).

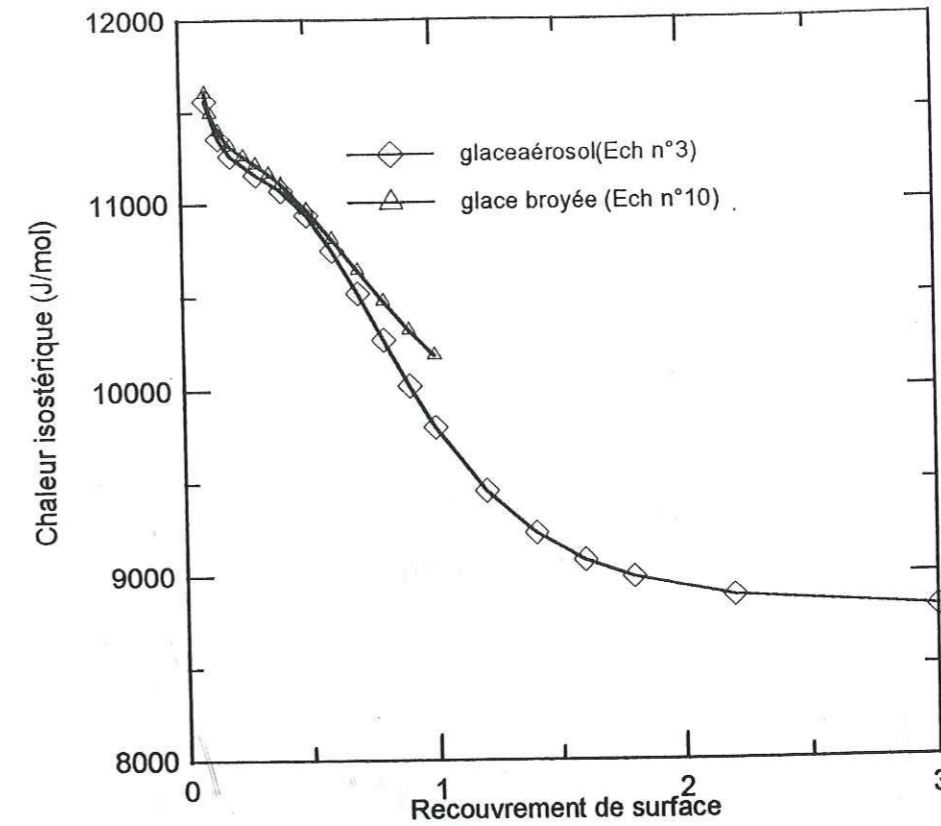


Figure IV.12: Evolution de la chaleur isostérique  $q^{st}$  sur des échantillons de glace non recuite.

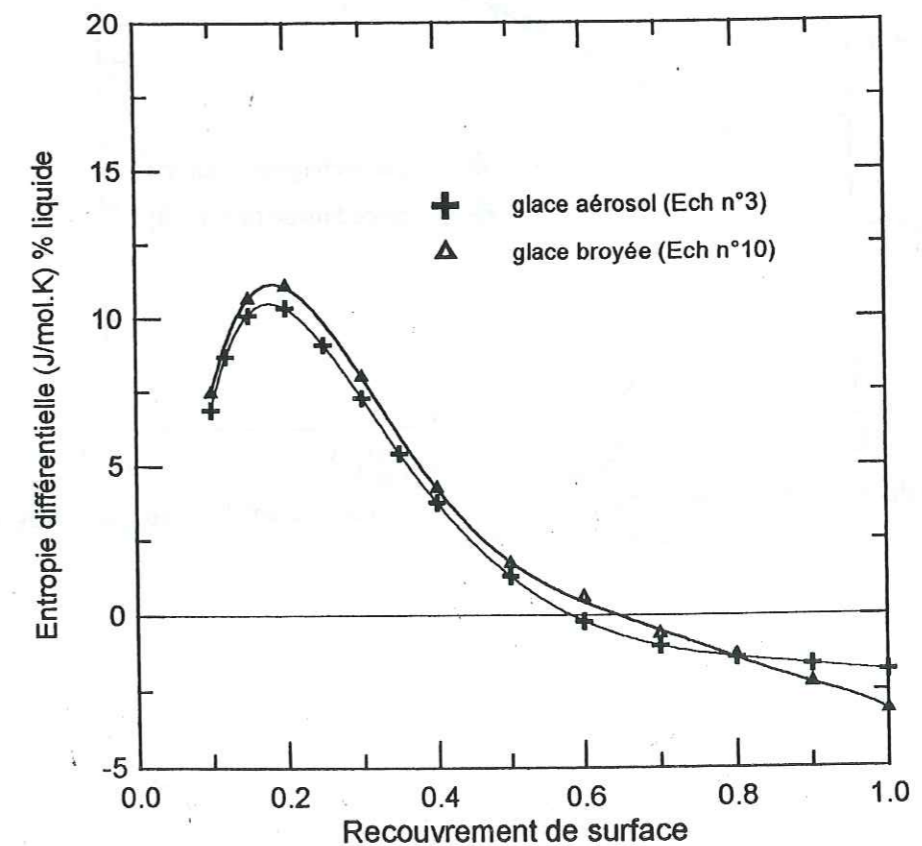


Figure IV.13: Evolution de l'entropie différentielle d'adsorption mesurée sur les échantillons de glaces non recuites.

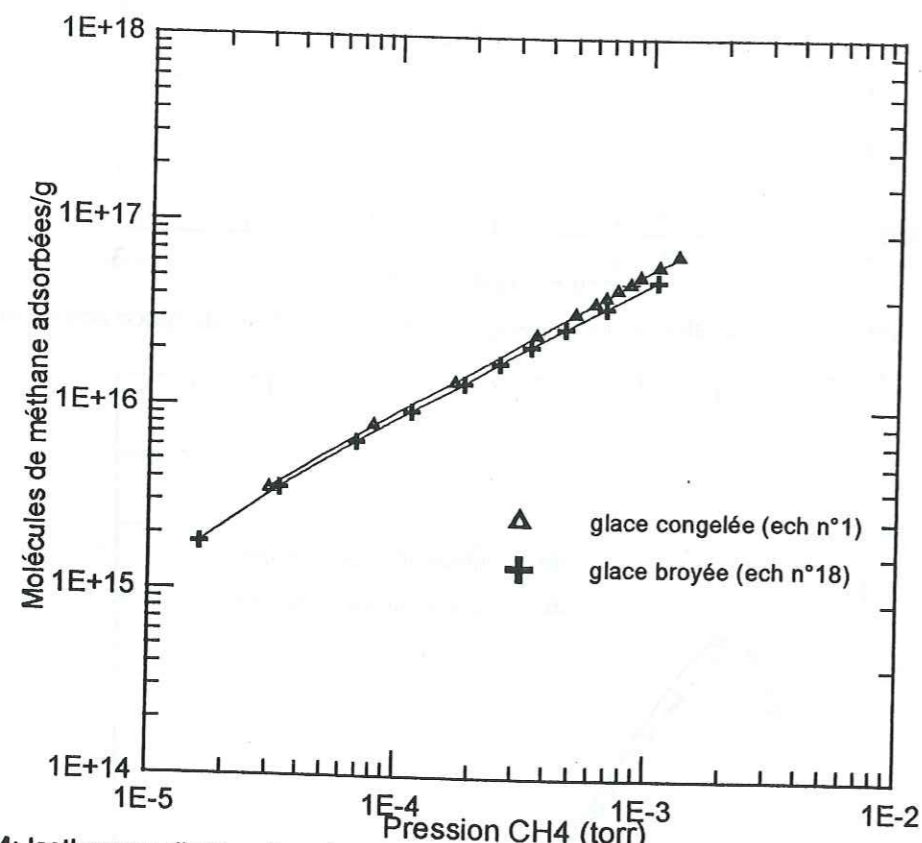


Figure IV.14: Isothermes d'adsorption du méthane à 77,15K sur des échantillons de glace broyées et aérosols non recuites.

Pour les deux glaces, la valeur moyenne  $\langle q^{st} \rangle$  de la chaleur isostérique lors de la formation d'une monocouche, est d'environ  $10925 \pm 75 \text{ J/mol}$ . Cette valeur correspond à une chaleur nette d'adsorption  $\Delta Q_{st}$  d'environ:

$$\Delta Q_{st} = \langle q^{st} \rangle - Q_c = 1924 \text{ J/mol}$$

La valeur moyenne de la chaleur isostérique d'adsorption semble donc être en accord avec celle de  $\Delta Q$ .

On note qu'au-delà de  $\Theta=1$ ,  $q^{st}$  tend vers une valeur limite d'environ  $8900 \text{ J/mol}$ , proche dans les limites de l'incertitude expérimentale, de la chaleur latente de condensation  $Q_c$ . Ceci indique bien que l'adsorption en multicouche est similaire à une condensation classique du méthane.

#### -b-L'entropie différentielle d'adsorption-

L'évolution de l'entropie différentielle  $\Delta S$  par rapport à la phase condensée (figure IV.13) a également été calculée: sa valeur demeure positive lors de la formation de la monocouche. Cette évolution indique qu'à  $77,15\text{K}$  la mobilité moléculaire est plus importante dans la phase adsorbée que dans la phase condensée. Ces valeurs confirment les hypothèses qui ont été faites concernant le caractère non localisé de l'adsorption du méthane.

#### -c-Conclusion.

Les mesures d'adsorption du méthane à  $77,15\text{K}$  et  $87,1\text{K}$  réalisées à forts recouvrements montrent que les interactions mises en jeu sont de nature physique. La chaleur moyenne qui accompagne la formation d'une monocouche de méthane adsorbée est d'environ  $1932 \text{ J/mol}$ . Cette valeur de  $\Delta Q$  et celles de  $\Delta S$  indiquent que l'adsorption possède un caractère non-localisé.

Les capacités d'adsorption des glaces broyées et des glaces aérosols ne présentent pas de différences significatives à forts recouvrements. La méthode de fabrication de la glace ne semble donc pas affecter les propriétés de surface de la glace qui sont impliquées dans l'adsorption du méthane à forts recouvrements.

### II.3. Adsorption du méthane à faibles recouvrements.

Pour les mesures à forts recouvrements, les quantités adsorbées à chaque détente indiquent qu'environ 5% des sites de la surface (environ  $2 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$ ) interagissent avec le gaz.

À faibles recouvrements, les mesures d'adsorption sont plus sensibles et un nombre de sites d'adsorption beaucoup plus faible est impliqué (jusqu'à  $5 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$ ).

Des différences de propriétés d'adsorption de la glace peuvent donc exister, mais si elles concernent une faible densité des sites d'adsorption, elles ne pourront pas être détectées avec les mesures à forts recouvrements.

Les mesures d'adsorption à faibles recouvrements, beaucoup plus sensibles, pourront donc permettre de détecter une éventuelle hétérogénéité énergétique de la surface impliquant un très petit nombre de sites d'adsorption.

#### II.3.1. Adsorption à 77,15K.

Les mesures d'adsorption de  $\text{CH}_4$  à faibles recouvrements ( $\Theta < 10^{-3}$  monocouches) ont été effectuées à 77,15 K sur des glaces semblables à celles qui ont été étudiées précédemment. Les isothermes obtenues sont reportées sur la **figure IV.14**. Les quantités de gaz adsorbées sont exprimées en molécules adsorbées par gramme de glace et les pressions d'équilibres (en torr) ont été corrigées par rapport à la transpiration thermique (§I). Des échelles logarithmiques sont utilisées afin de représenter correctement l'ensemble des gammes de P et  $\Theta$  couvertes. Les isothermes réduites (**figure IV.15**) ont également été tracées à partir des valeurs de  $N_m$  calculées avec l'équation BET.

Ces résultats montrent qu'à faibles recouvrements, les isothermes réduites d'adsorption du méthane sont différentes selon le type de glace étudié. On s'aperçoit par exemple qu'à  $10^{-5}$  torr la glace obtenue par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues adsorbe 1,4 fois moins que la glace broyée.

Les isothermes d'adsorption à faibles et forts recouvrements ont été mesurées à 77,15K sur un même échantillon (**figure IV.16**), et les deux parties de l'isotherme sont dans le prolongement l'une de l'autre. On peut donc supposer qu'il existe une continuité de la capacité d'adsorption de la glace sur l'ensemble des recouvrements étudiés. L'adsorption n'est pas mesurée dans la zone intermédiaire à cause des difficultés qu'apportent les corrections du phénomène de transpiration thermique (chapitre III) dans cette région de l'isotherme.

#### II.3.2. Adsorption à 87,1K.

Suite aux mesures d'adsorption à faibles recouvrements réalisées à 77,15 K, l'adsorption à 87,1 K a été étudiée. Les isothermes réduites sont représentées sur la **figure IV.17**. On retrouve à 87,1K la même dépendance de l'adsorption par rapport à la méthode de préparation. L'adsorption de la glace broyée est comme à 77,15K, légèrement supérieure à celle de la glace aérosol.

#### II.3.3. Détermination des chaleurs isostériques.

La mesure d'adsorption du méthane à deux températures permet, comme lors de l'étude précédente à forts recouvrements, de calculer les variations de  $q^{\text{st}}$  et de  $\Delta S$ . Comme le laisse supposer l'étude de la forme des isothermes réduites, les chaleurs d'adsorption diffèrent selon le type de glace étudié.

Les évolutions de  $q^{\text{st}}$  sont représentées sur la **figure IV.18** pour deux types de glaces fraîchement formées. La valeur de  $q^{\text{st}}$  est différente selon le type de glace. Pour un recouvrement de surface de  $10^{-3}$  monocouche,  $q^{\text{st}}$  vaut environ 12 kJ/mol avec la glace fraîchement broyée, et 12,3 kJ/mol avec la glace de type aérosol.

Les chaleurs sont plus élevées à faibles recouvrements qu'à forts recouvrements (**figure IV.19**). Pour la glace broyée, cette augmentation est d'environ 1000 J/mol lorsque  $\Theta$  passe de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  monocouche, et seulement de 300 J/mol lorsqu'il s'agit de la glace aérosol.

La chaleur d'adsorption du méthane à basse température (entre 77,15K et 87,1K) est donc plus élevée lorsqu'il y a formation de faibles recouvrements de surface ( $\Theta < 10^{-3}$  monocouche). Cette valeur augmente vers les  $\Theta$  les plus faibles, mais de façon différente selon l'origine de la glace.

Si l'on considère que les molécules de gaz s'adsorbent d'abord sur les sites responsables des énergies d'adsorption les plus fortes, les différences constatées entre les deux types de glaces sont probablement liées à la présence de faibles densités de sites d'adsorption fortement énergétiques.

L'existence de sites d'adsorption se liant plus fortement avec les molécules de gaz est confirmée par l'évolution de l'entropie différentielle d'adsorption  $\Delta S$  (**figure IV.20**). Les valeurs de  $\Delta S$  deviennent en effet négatives aux recouvrements les plus faibles, indiquent ainsi



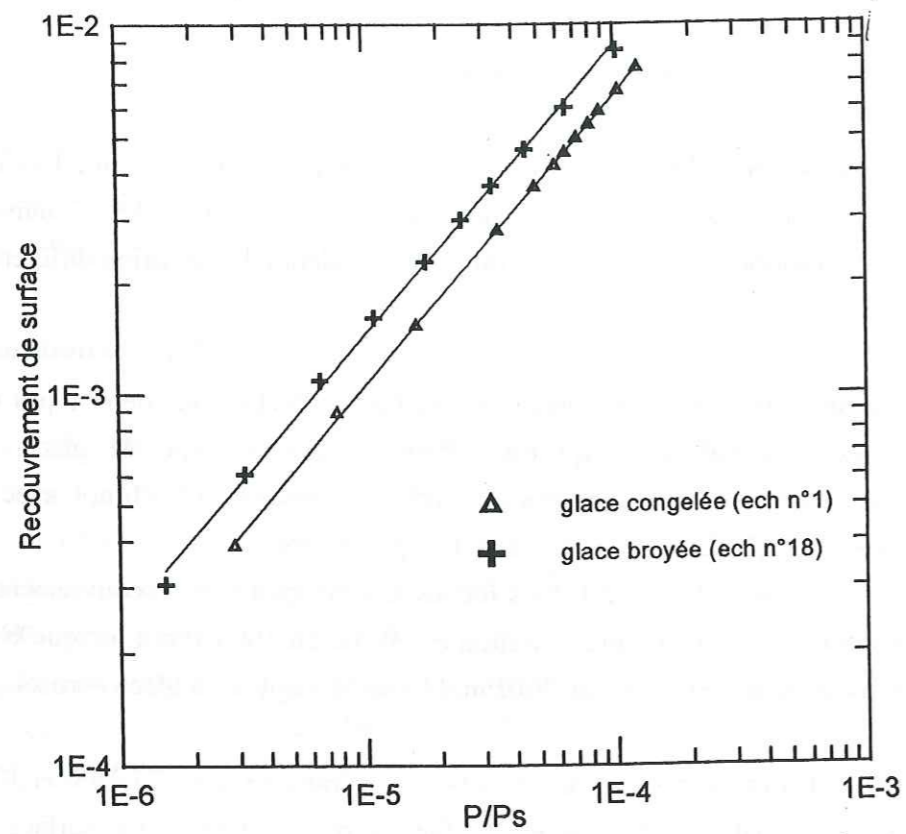


Figure IV.15: Isothermes réduites d'adsorption du méthane à 77,15K sur des échantillons de glace broyées et aérosols non recuites.

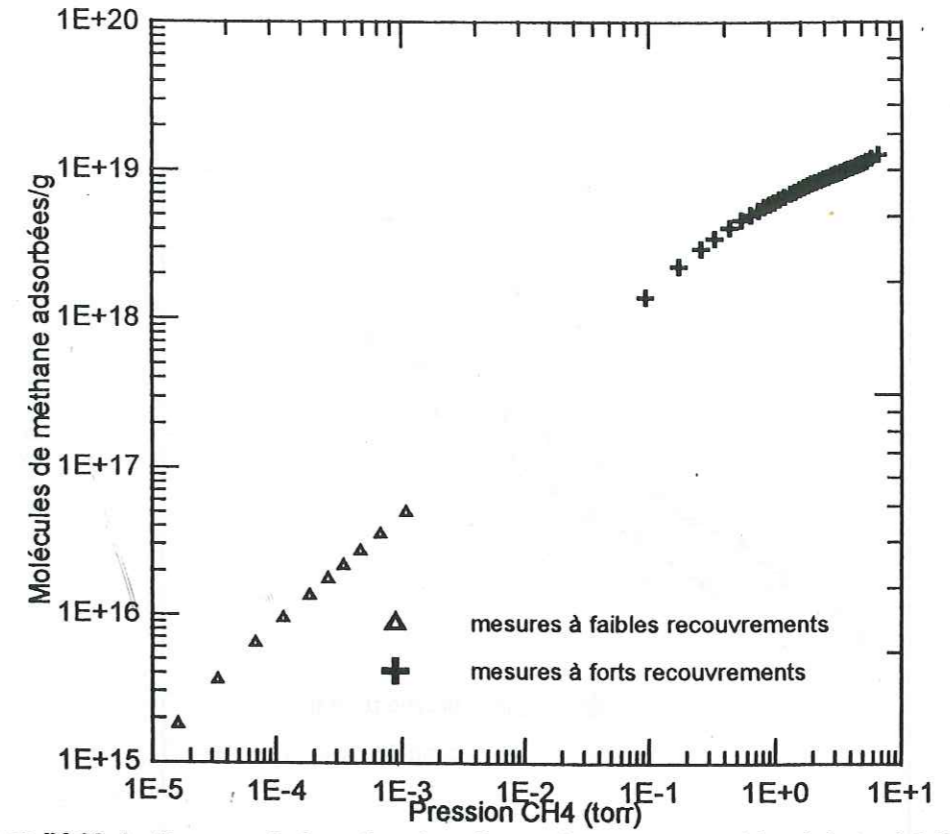


Figure IV.16: Isothermes d'adsorption du méthane à 77,15K mesurées à forts et faibles recouvrements sur un échantillon de glace broyée non recuite.

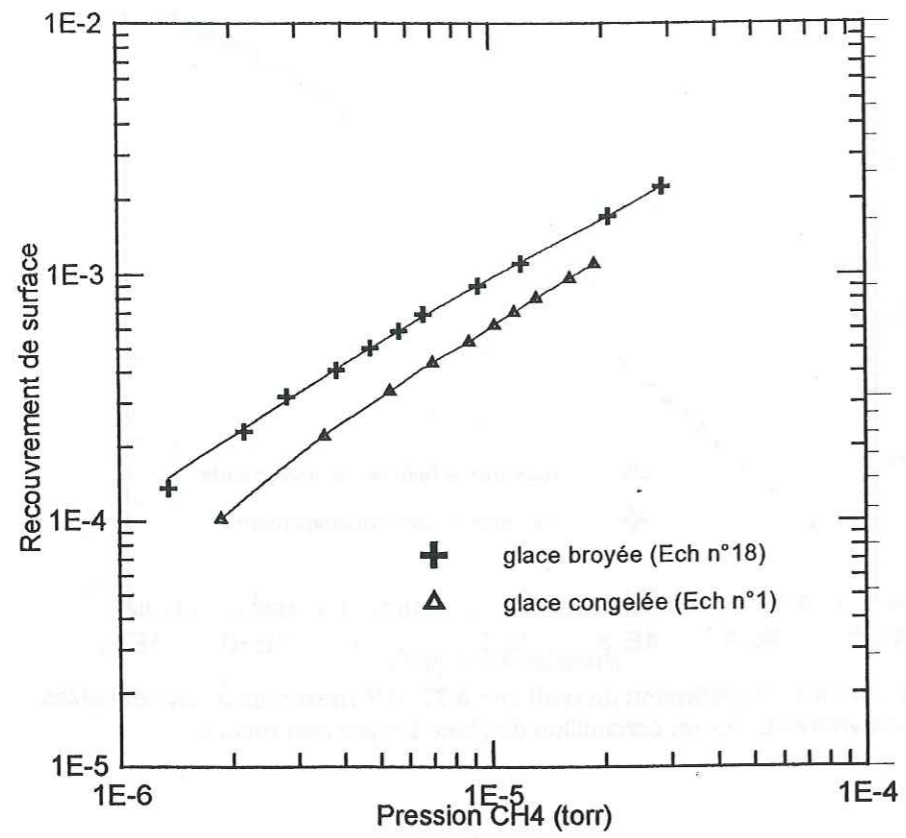


Figure IV.17: Isothermes d'adsorption réduites du méthane à 87,15K mesurées à forts et faibles recouvrements sur un échantillon de glace broyée non recuite.

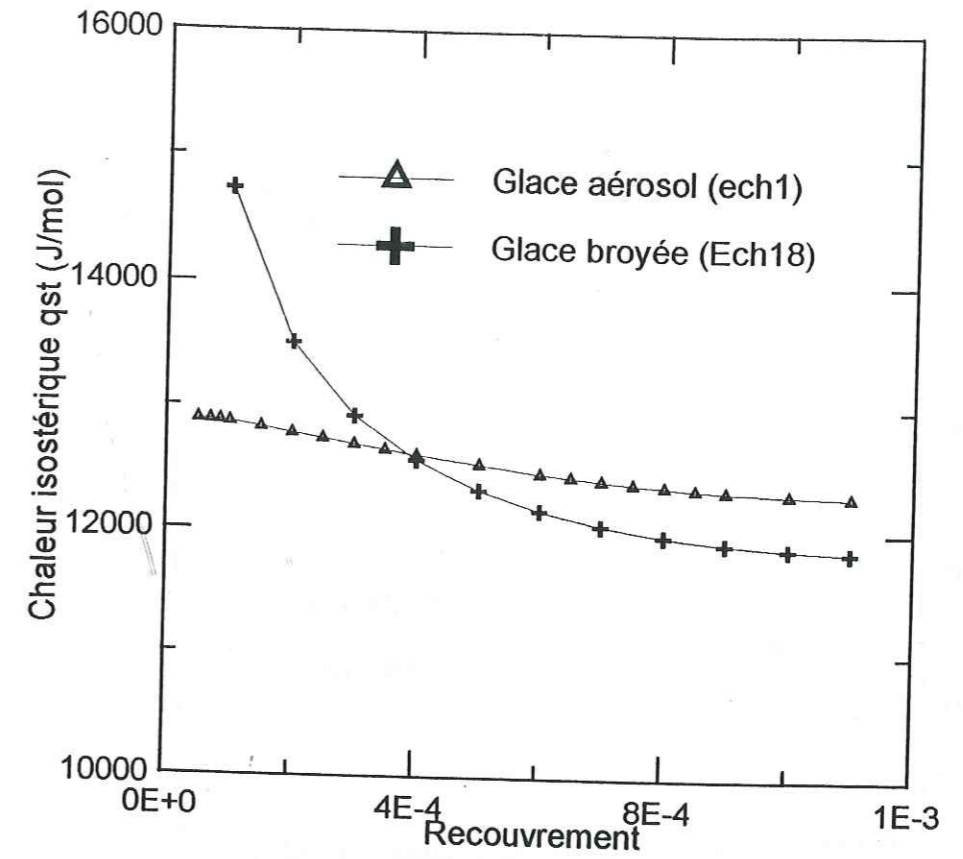


Figure IV.18: Chaleur isostérique mesurée à 77,15 et 87,1K à faibles recouvrements pour des glaces non recuites.

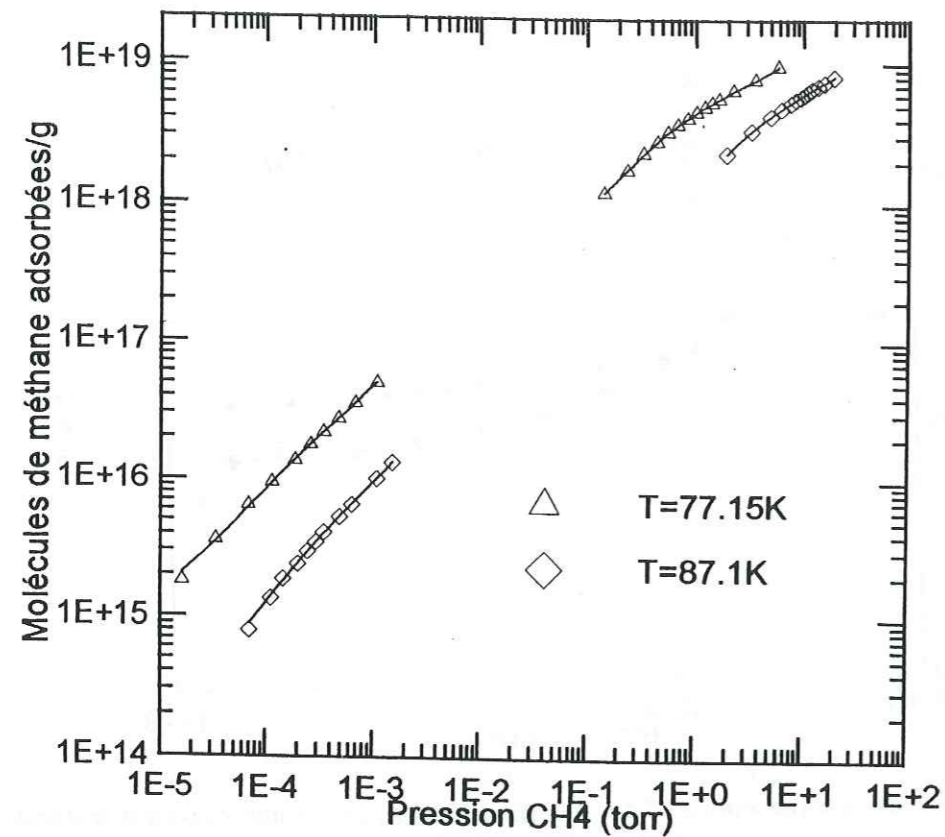


Figure IV.19: Chaleur isostérique mesurée à 77,15 et 87,1K à faibles et forts recouvrements pour la glace broyée non recuite.

que les molécules adsorbées sont plus fortement liées à la surface et possèdent par conséquent une mobilité latérale moins importante.

L'adsorption à faibles recouvrements est donc fortement affectée par la présence d'une hétérogénéité énergétique de surface.

#### II.4. Estimation d'une distribution énergétique des sites d'adsorption.

Pour mieux caractériser l'état énergétique de la surface de la glace, nous avons tenté de convertir les courbes de la chaleur isostérique d'adsorption, en une distribution équivalente des énergies des sites d'adsorption.

Pour cela, nous considérons que l'enthalpie d'adsorption  $\Delta H_{ads}$  est reliée directement à la chaleur isostérique ( $\Delta H_{ads} = -q^{st}$ ). Après avoir quantifié l'évolution de  $q^{st}$  en fonction de  $\Theta$ , et connaissant la densité des sites d'adsorption présents à la surface de la glace, nous pouvons tracer la courbe suivante:

$$dq^{st}/dn = f(q^{st}) \quad (E IV.30)$$

où  $n$  est la densité de sites d'adsorption de la surface qui adsorbe le méthane avec une chaleur d'adsorption  $q^{st}$ .

D'après les valeurs de  $q^{st}$  et  $\Delta S$  à faibles recouvrements, l'adsorption du méthane semble être localisée. On peut donc considérer cette courbe comme équivalente à la distribution énergétique des sites d'adsorption de la surface de la glace à basse température.

Les courbes de distributions énergétiques des sites d'adsorption ont été tracées pour les deux types de glace (figure IV.21). Toutes les deux s'étendent sur un large domaine centrés autour d'une énergie d'environ 11200 J/mol.

Quel que soit le type d'échantillon étudié, la majorité des sites d'adsorption composant la surface adsorbe le méthane avec une énergie moyenne d'environ 11200 J/mol (avec des variations inférieures à 6,5%). Ceci indique que la majorité des sites d'adsorption qui recouvrent la surface de la glace possèdent une énergie semblable et indépendante de la nature de l'échantillon étudié. Si les distributions sont confondues pour les chaleurs d'adsorption inférieures à 11200 J/mol, d'importants écarts apparaissent lorsque les chaleurs sont inférieures à cette valeur.

Seule une très faible fraction des sites de la surface de la glace semble avoir ses propriétés d'adsorption affectées par la méthode de fabrication. Les courbes que nous avons tracées montrent que seuls  $10^{13}$  sites d'adsorption/cm<sup>2</sup> de la surface de la glace broyée (soit environ 1%) possèdent des propriétés différentes de ceux de la glace aérosol.

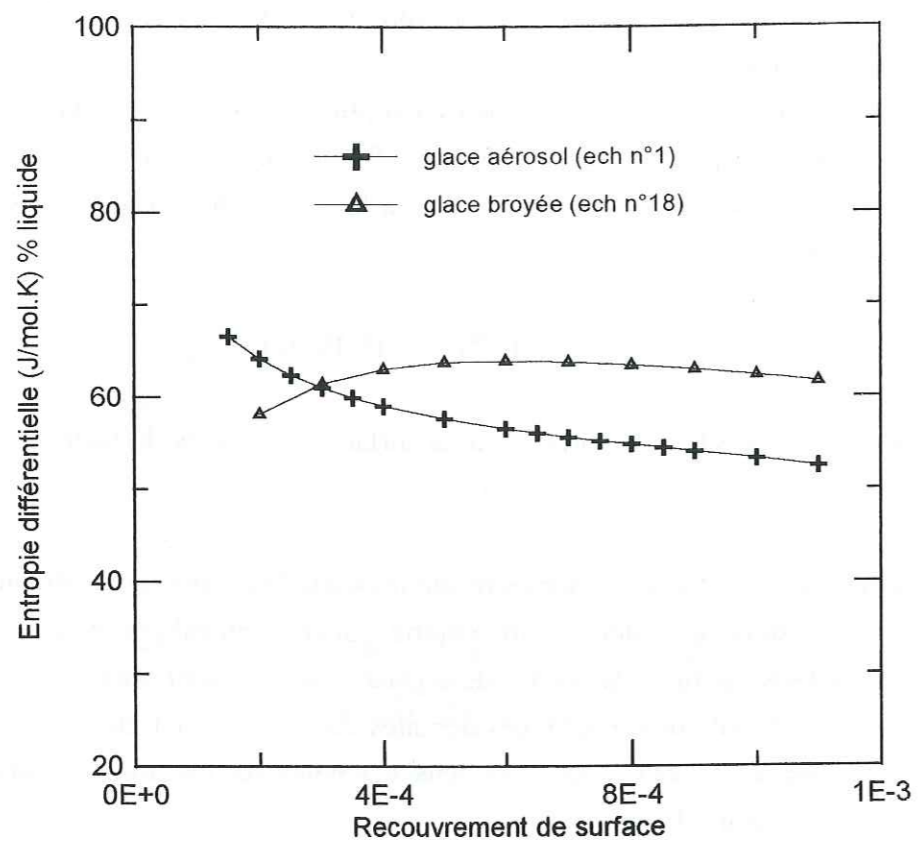


Figure IV.20: Entropie différentielle d'adsorption calculée à 77,15 et 87,1K à faibles recouvrements sur les glaces broyées et aérosols non recuites.

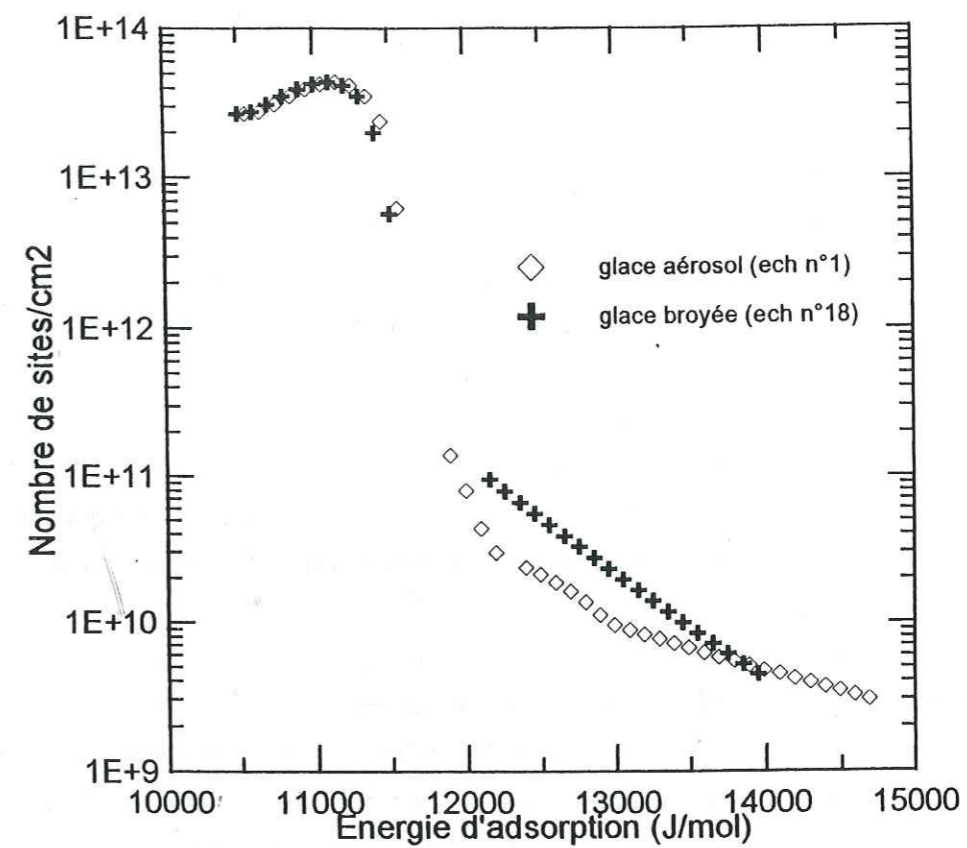


Figure IV.21: Estimation des courbes de distribution énergétique des sites d'adsorption des glaces broyées et aérosols fraîchement synthétisés.

## II.5. Influence du mode de fabrication de la glace sur sa capacité d'adsorption.

Dans le chapitre II, nous avons vu que la formation d'une surface peut parfois être comparée à la fracture d'un matériau le long de ses plans cristallographiques. La surface est alors comparable à une collection de plans cristallins exposés en surface.

Créer une surface revenant à rompre un certain nombre de liaisons, il peut y avoir formation de valences insaturées. De telles modifications vont provoquer d'importants phénomènes de réorganisations structurales (comme la reconstruction de surface) [Adamson, 1991]. Les faces cristallographiques de surface possèdent donc la plupart du temps une structure différente de celle des plans cristallographiques "parfaits" correspondant.

A l'échelle moléculaire, la surface peut apparaître très tourmentée et rugueuse : dans le cas le plus simple où un cristal est composé d'un seul élément, on a mis en évidence des "figures" très complexes (figure IV.22). Cette complexité est plus importante pour les solides moléculaires comme la glace, car le nombre des arrangements superficiels augmente.

A ces irrégularités géométriques, vont également s'ajouter un certain nombre de défauts de structure émergeant en surface, comme les dislocations ou les défauts ponctuels. Ces défauts concernent une très faible fraction de la surface, car ils dépendent en partie de la quantité de défauts que le cristal possède en volume. Les densités volumiques de dislocations les plus importantes qui aient été mesurées dans un solide sont par exemple de l'ordre de  $10^{12}/\text{cm}^3$  [François et al., 1992].

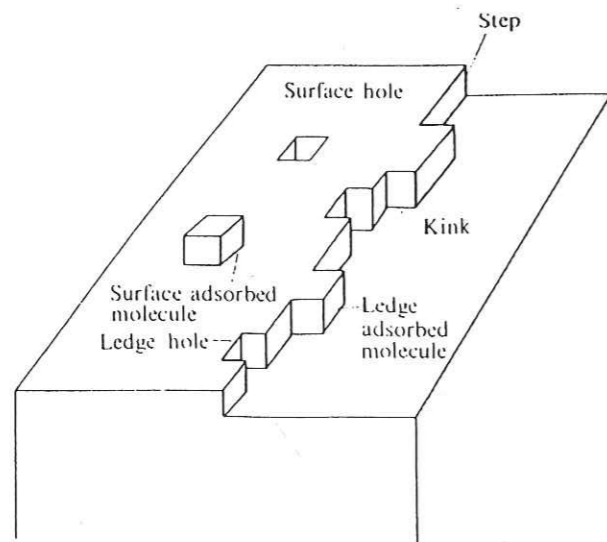


Figure IV.22: Représentation de l'hétérogénéité géométrique de surface.

Cet aspect microscopique de la surface est à l'origine de ce que l'on a appelé l'hétérogénéité de surface. Elle rend les pouvoirs adsorbants de la surface variables selon les points où la molécule s'adsorbe. A partir de nos résultats, nous allons essayer de définir la relation qui existe entre cet aspect de la surface et la capacité d'adsorption de la glace.

### II.5.1. L'adsorption à forts recouvrements.

Les isothermes réduites d'adsorption du méthane mesurées à 77,15K et 87,1K sur les glaces broyées ou obtenues par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues sont similaires à forts recouvrements. Ces résultats nous ont conduits à formuler deux hypothèses:

- (i)-Les deux glaces possèdent en surface une distribution de faces cristallographiques équivalente.
- (ii)-Le méthane s'adsorbe sur la plupart des faces cristallographiques avec la même énergie.

Différentes études [Hobbs, 1974; Petrenko, 1994; Hallam et al., 1987] ont montré que la méthode de fabrication de la glace influençait fortement la répartition des faces cristallographiques de surface.

De nombreuses recherches ont été menées pour comprendre l'origine de cette influence. Pour la glace broyée, la surface est générée par fracture de la glace le long des plans cristallographiques. Les études menées par Wakahama (1967) ont montré que la nature de ces fractures dépendait de la façon dont était appliquée la contrainte mécanique (orientation par rapport à l'axe c, rapidité avec laquelle elle est appliquée), de la polycristallinité de l'échantillon et de la température. Il a aussi démontré que la fracture d'une glace se produit préférentiellement le long des plans de base (0001) lorsque la contrainte est appliquée perpendiculairement à l'axe c.

Gold (1960) a observé que la fracture de la glace se formait préférentiellement le long des plans cristallographiques, dans la même direction que la contrainte. Il a montré que la propagation des fractures à l'intérieur de la glace était un processus thermiquement activé [Gold, 1963], qui était favorisé par les chocs thermiques [Gold, 1967].

Jones et Glen (1963) ont observé la formation de fractures dans un monocristal de glace, lorsqu'il était brutalement placé à 183K.

Notre broyage mécanique est obtenu par la mise en mouvement de six billes en inox qui par chocs avec la glace, génèrent des fractures. La mise en mouvement se faisant de façon

désordonnée, les chocs vont être répartis de façon aléatoire. Les travaux déjà réalisés semblent donc indiquer que la surface de la glace broyée va probablement présenter une distribution de plans cristallographiques à caractère aléatoire. [Hallam et al., 1987].

En ce qui concerne les glaces de type aérosol, des études ont montré que les gouttelettes d'eau pouvaient demeurer à l'état surfondu jusqu'à une température inférieure à  $-40^{\circ}\text{C}$  [Kuhns et Mason, 1968; Kuhns, 1968]. Cette température varie selon la taille des gouttelettes [Schaeffer, 1948; Fournier d'Albe, 1949; Mossop, 1955] et la vitesse du refroidissement [Weickmann, 1949]. La structure des particules de glaces formées à partir de microgouttelettes d'eau surfondues a également fait l'objet de nombreux travaux:

Gliki et al. (1960) ont étudié des particules de glaces obtenues à partir de gouttelettes de quelques centaines de nm de diamètre gelées à  $-1,5^{\circ}\text{C}$ : elles possèdent pour la plupart une forme ellipsoïdale. Dans la mesure où la glace est monocristalline, l'axe c est aligné avec l'axe principal de l'ellipsoïde.

Le même type de particules a été étudié par Hallett (1964). Une analyse par polariseurs croisés lui a permis de constater que lorsque la température de congélation était abaissée (en dessous de  $-5^{\circ}\text{C}$ ), le nombre de cristaux composant les gouttes gelées augmentait et pouvait atteindre  $300 \pm 100$  grains pour une température de formation de  $-35^{\circ}\text{C}$ . Entre  $0^{\circ}\text{C}$  et  $-5^{\circ}\text{C}$  la plupart des cristaux possèdent une structure monocristalline.

Cette étude indique que lorsque l'on gèle des gouttelettes d'eau surfondues à une température inférieure à  $-5^{\circ}\text{C}$ , des particules de glace possédant principalement une distribution uniforme de monocristaux sont formées.

Nous pouvons déduire de ces études que la répartition des plans cristallographiques à la surface des deux types de glaces que nous avons synthétisées, est aléatoire. Cependant, la glace broyée est maintenue à une température très basse (77,15K), alors que la glace aérosol est portée à une température plus élevée ( $-60^{\circ}\text{C}$ ) lorsqu'elle traverse la colonne refroidie. Cette température est relativement élevée et permet au métamorphisme de la glace de se produire. Ce métamorphisme conduit probablement à une réorganisation de la surface qui va rendre prédominantes les faces cristallographiques de type prismatiques et basales [Hobbs, 1974].

Les répartitions des plans cristallographiques de surface de la glace broyée et aérosol sont donc probablement différentes. Le méthane semble donc s'adsorber de façon similaire sur la plupart des faces cristallographiques qui peuvent composer la surface de la glace.

### II.5.2.L'adsorption à faibles recouvrements.

Les résultats obtenus à faibles recouvrements indiquent par contre que les capacités d'adsorption de la glace sont affectées par la méthode de préparation (§.II.4). Ce sont probablement les différentes densités de défauts de surface, les imperfections géométriques ou encore la présence de microfissures qui sont à l'origine de ces écarts. D'après les isothermes réduites, les différences d'adsorption concernent moins de 1% de la surface totale, donc des sites d'adsorption qui la recouvre.

Le broyage mécanique d'un solide s'accompagne probablement de la formation d'un grand nombre de sites non saturés et de liaisons rompues [Wada et al., 1961]. Ces défauts peuvent donner à la surface de la glace fraîchement broyée un caractère fortement dipolaire. L'adsorption du méthane par la glace broyée ne sera cependant pas influencée par ce caractère de la surface de la glace, car la molécule de méthane, de part sa symétrie, est apolaire [Atkins, 1990]. Elle interagit donc faiblement avec le moment dipolaire de ces liaisons non compensées.

La molécule d'azote possède par contre un moment quadripolaire [L'Air liquide, 1976], qui peut fortement interagir avec un moment dipolaire. Les chaleurs d'adsorption de l'azote à 77,15K et 87,15K qui ont été mesurées ne révèlent pas une surface très adsorbante: la surface de la glace semble donc avoir perdu ce caractère dipolaire. Une évolution de la glace à 77,15K, suite au broyage, peut donc être envisagée. Des réarrangements peuvent se produire par retournements de molécules d'eau [Dengel et al., 1964] ou par fléchissements de liaisons à la surface [Adamson, 1967].

On peut supposer qu'une surface observée lors de la première mesure d'adsorption (environ 3 à 4 heures après le broyage) a déjà perdu son caractère dipolaire. Seule subsisterait alors une forte hétérogénéité microscopique.

Les contraintes mécaniques, générées par la violence du broyage, favorisent la formation de défauts dans la structure de la glace. Les densités volumiques de dislocations mesurées sur un monocristal de glace [Higashi, 1988; Vassoille et al., 1978] augmentent de  $10^2$  à  $2,5 \cdot 10^7 \text{cm}^{-2}$  lorsque des déformations sont imposées au cristal. La violence des chocs avec les "boulets" du broyeur peut également donner naissance à un grand nombre de microfissures en surface. Un autre phénomène [Wada et al., 1961] peut accompagner le broyage: il s'agit de la formation d'une zone superficielle désorganisée, dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines d'angströms.

Les caractéristiques d'une glace produite par broyage mécanique, permettent donc d'envisager l'existence en surface de défauts qui peuvent constituer des sites d'adsorption fortement énergétiques.

L'évolution de  $q^{st}$  montre que la glace obtenue par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues présente une hétérogénéité de surface beaucoup plus faible. Le passage des gouttelettes de l'état liquide à l'état solide est en effet très rapide, mais la température à laquelle est formée et maintenue la glace aérosol doit permettre un certain nombre de réorganisations de surface. Ces réarrangements vont permettre aux molécules d'eau d'adopter des configurations plus favorables, et de réduire ainsi le nombre de sites les plus énergétiques. Pour les mêmes raisons, il peut se produire un lissage important des hétérogénéités microscopiques de la surface.

Des études réalisées en laboratoire ont permis de mesurer par topographie X les densités de dislocations d'échantillons de glace obtenues à partir d'eau surfondue: *Webb et Hayes (1967)* ont mesuré des densités volumiques de dislocations très faibles. *Mizuno (1967)* a également observé de très faibles densités de dislocations. L'absence de dislocations semble être due à une très faible vitesse de croissance.

Lorsque nos gouttelettes d'eau surfondues passent à l'état solide, la solidification se fait très rapidement ce qui provoque des contraintes mécaniques à l'intérieur du volume de glace [*Kuhns, 1968*]. Des dislocations peuvent ainsi être produites et, si elles émergent à la surface, devenir des sites favorables à l'adsorption du gaz.

Le nombre de dislocations que peut présenter de telle surface n'est cependant pas suffisant pour expliquer les capacités d'adsorption de la glace aérosol à faibles recouvrements (la valeur nécessaire serait d'environ  $10^{11}$  dislocations émergentes/cm<sup>2</sup>). Les diverses études structurales qui ont été réalisées sur ce type de glace montrent qu'elles sont probablement polycristallines, ce qui permet d'envisager la présence de joints de grains. Ces défauts (d'épaisseur comprise entre 5Å et 10Å) peuvent incorporer un grand nombre de molécules de méthane.

Cependant nos mesures indiquent un nombre de sites d'adsorption fortement énergétiques plus important sur la glace broyée que sur la glace aérosol. Cette différence est attribuée à la violence mécanique du broyage qui génère une densité de défauts plus importante et conduit à une surface beaucoup plus hétérogène du point de vue énergétique. De plus la température de formation des gouttelettes est plus élevée de 150°C par rapport à celle de la glace broyée. Cette température est maintenue durant le parcours de la particule gelée dans la colonne, ce qui permet d'envisager un lissage des hétérogénéités de surface. Ce phénomène a pour conséquence de diminuer les surfaces spécifiques et réduire l'hétérogénéité énergétique de surface.

### III. INFLUENCE DES RECUITS THERMIQUES.

#### III.1. Introduction.

Aucune évolution significative des propriétés d'adsorption de la glace, à forts ou faibles recouvrements, n'a pu être décelée lorsque celle-ci est maintenue à 77,15K et 87,1K durant plusieurs jours (§ II.2.1-b-), aussi bien sous vide qu'en présence d'un gaz inerte ou adsorbable. En effet, la surface de la glace est comme figée avec une structure qui reste invariable avec le temps.

Les séjours à des températures plus élevées ( $T > 150K$ ) doivent permettre aux molécules d'eau placées à la surface de la glace de posséder une mobilité suffisante pour favoriser les réarrangements dans des configurations énergétiques plus stables. Les réorganisations de surface se traduisent par une diminution irréversible de la surface spécifique [*Adamson et al., 1966, 1967, 1970; Ocampo et al., 1983, 1986; Schmitt, 1986, Schmitt et al., 1987*], ou par une évolution des interactions gaz-surface [*Ocampo et Klinger, 1983*].

Pour étudier les conséquences des réarrangements provoqués par les recuits thermiques sur les propriétés d'adsorption de la glace, nous avons comparé les isothermes d'adsorption obtenues pour des glaces synthétisées au laboratoire qui ont subi différents traitements thermiques. Comme pour l'étude de l'influence de la méthode de préparation (§II), les mesures d'adsorption ont été réalisées à basses températures (77,15 K et 87,1 K) avec le méthane. Les recuits thermiques ont été effectués à 195 K et 238 K.

#### III.2. Les recuits thermiques.

Les méthodes expérimentales utilisées pour effectuer les recuits thermiques sont décrites dans le chapitre III (§ V.7). Le gaz utilisé comme échangeur thermique à 195K et 238K est le Krypton.

La durée de chaque recuit  $\Delta t_r$  est définie par le temps qui s'écoule entre le moment où la glace est mise en contact avec le gaz échangeur froid, et l'instant où l'échantillon est replongé à 77,15K (ou 87,1K). La durée totale du recuit thermique  $t_r$  correspond à la somme des recuits successifs  $\Delta t_r$ . Comme nous l'avons précisé au début de ce sous-chapitre, deux types de recuits thermiques ont été réalisés:

-Les recuits thermiques à 195K ont été effectués sur des échantillons de glaces broyées et de glaces obtenues par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues, pour des temps compris entre 1 minute et quelques heures.

-Un recuit thermique à 238K a également été réalisé sur un échantillon de glace broyée. Nous avons appelé ce recuit "recuit extrême" car il permet d'augmenter la mobilité des molécules d'eau.

### III.3. Adsorption à forts recouvrements.

#### III.3.1. Adsorption à 77,15K.

##### -a-Recuits à 195K.

Lorsque l'on trace les isothermes d'adsorption du méthane obtenues à 77,15 K sur les glaces broyées et aérosol recuites à 195 K, on constate (**figures IV.23 et IV.24**) que les quantités de gaz adsorbé diminuent avec l'importance du recuit thermique.

Cette évolution de la glace est principalement liée, comme le montrent les caractéristiques BET de chaque isotherme (**tables IV.13, IV.14 et IV.15**), à une diminution de la surface totale des échantillons.

Les valeurs de la chaleur nette d'adsorption  $\Delta Q$  montrent que le caractère énergétique de l'adsorption reste inchangé par les recuits thermiques.

Cette constance des énergies mises en jeu par l'adsorption est confirmée lors du tracé des isothermes réduites  $N_{ads}/N_m(P/P_s)$ . On constate en effet que dans les limites de l'incertitude expérimentale, les isothermes réduites demeurent confondues quel que soit le degré de recuit subi par la glace (**figure IV.25-IV.26**).

Avec les mesures d'adsorption du méthane à forts recouvrements nous avons donc montré que le recuit thermique d'une glace à 195K s'accompagne essentiellement de la diminution de sa surface spécifique. Nous n'avons pas décelé par contre la moindre évolution des interactions entre les molécules de gaz et la surface.

##### -b-Recuit à 238K.

Suite à ces expériences, il nous a semblé intéressant de vérifier si un recuit thermique réalisé à une température plus élevée pouvait modifier la chaleur d'adsorption comme le laissent supposer certains travaux antérieurs [*Adamson et al.*, 1967, 1969; *Ocampo et Klinger*, 1983].

Ces études précédentes ont montré que les recuits thermiques réduisaient fortement la surface spécifique de la glace. Des diminutions de l'ordre de 70% ont ainsi été observées par

*Schmitt (1986)* pour un échantillon de glace broyée porté à 238 K. Pour éviter les erreurs causées par cette forte diminution de la surface spécifique, nous avons utilisé des quantités de glaces suffisamment importantes pour que la surface totale de nos échantillons soit constamment supérieure à  $1,4\text{m}^2$  (**table IV.16**).

La glace broyée a donc été recuite pendant 18 heures à 238K sous une atmosphère de Krypton. 150 grammes de glace ont été utilisés afin de conserver à la fin du recuit thermique une surface totale supérieure à  $1,5\text{m}^2$ . L'isotherme mesurée à 77,15K (**figure IV.27**) est de type II, et sa chaleur nette d'adsorption est de  $\Delta Q=1937\text{ J/mol}$  (**table IV.16**). Un recuit thermique prolongé à 238K réduit donc fortement la surface de la glace broyée, mais ne modifie pas la chaleur nette d'adsorption qui reste comparable à celle que l'on obtient sur un échantillon de glace broyée non recuite.

#### III.2.2. Adsorption à 87K.

Les mêmes expériences ont été réalisées à 87,1K sur quelques uns des échantillons de glace broyée recuite étudiés précédemment. Les glaces étudiées à cette température correspondent aux échantillons de glace broyée recuites pendant 15 et 45 minutes à 195K (Echantillon n°18, expérience B et C), et à celui de glace broyée recuite 18 heures à 238K. Les isothermes d'adsorption sont représentées sur les **figure IV.28 et IV.29**. Les valeurs de  $N_m$  et  $\Delta Q$  correspondantes sont reportées dans la **table IV.17**.

Les isothermes obtenues à 87,1K indiquent, comme précédemment, que la chaleur d'adsorption de la glace broyée n'est pas être affectée à forts recouvrements par un recuit thermique à 195K ou 238K. Les courbes de chaleurs isostériques  $q^{st}(\Theta)$  (**figures IV.30**) déduites de ces isothermes sont toujours en accord avec les valeurs de  $\Delta Q$  et présentent un comportement similaire à celui des échantillons frais.

L'indépendance des chaleurs BET, des valeurs de  $q^{st}$  et la forme des isothermes réduites suggère que pour les  $\Theta$  élevés, les interactions entre le méthane et la surface de glace ne sont pas affectées par l'histoire thermique de l'échantillon. La seule évolution de la glace qui peut être constatée à forts recouvrements est une diminution de la surface spécifique des échantillons. Ces observations sont en accord avec les études de la glace réalisées par *Schmitt (1986)* avec l'adsorption de l'azote à 77,15 K et 87,1K. Elles sont par contre en désaccord avec celles d'*Ocampo (1987)* et d'*Adamson et al. (1967)* qui ont constaté que la chaleur d'adsorption  $\Delta Q$  diminuait sous l'effet des recuits thermiques (Chapitre II).



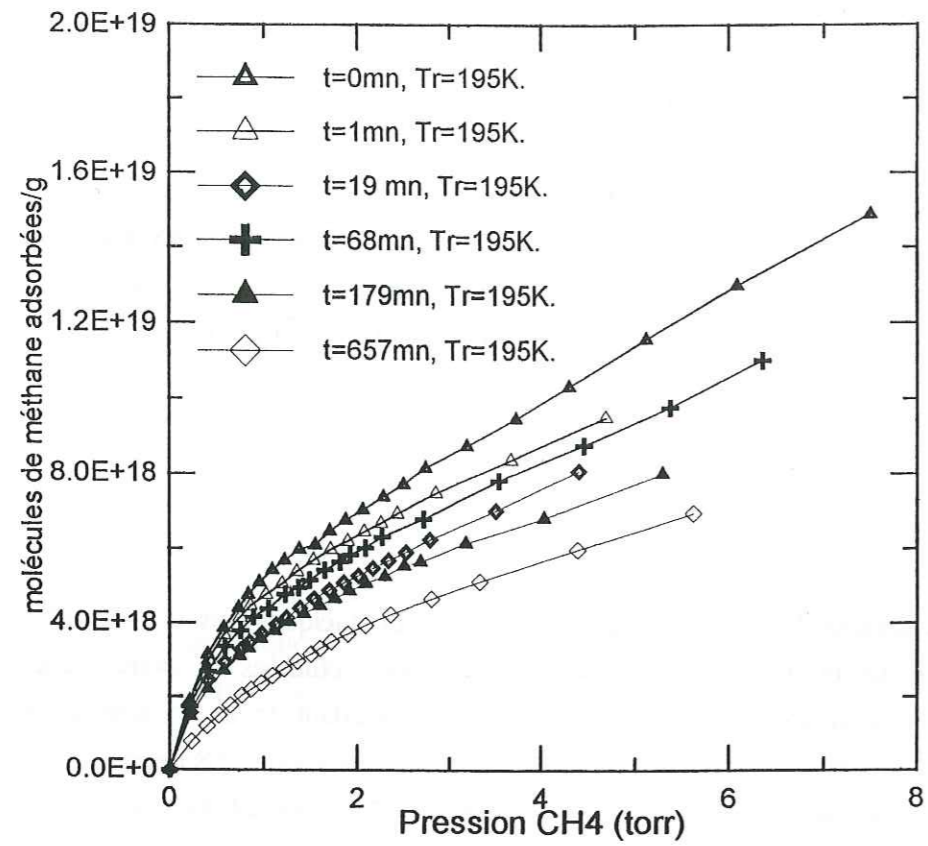


Figure IV.23: Isothermes d'adsorption du méthane à 77,15K mesurées sur des échantillons de glaces broyées recuites à 195K.

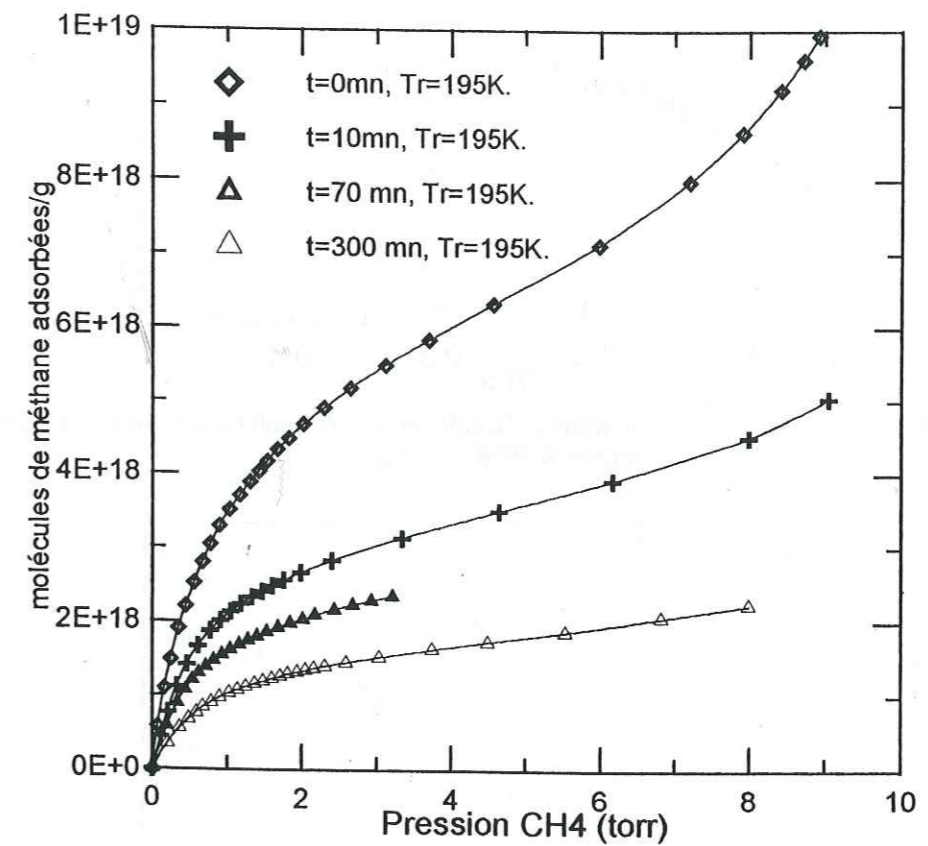


Figure IV.24: Isothermes d'adsorption du méthane à 77,15K mesurées sur des échantillons de glaces aérosols recuites à 195K.

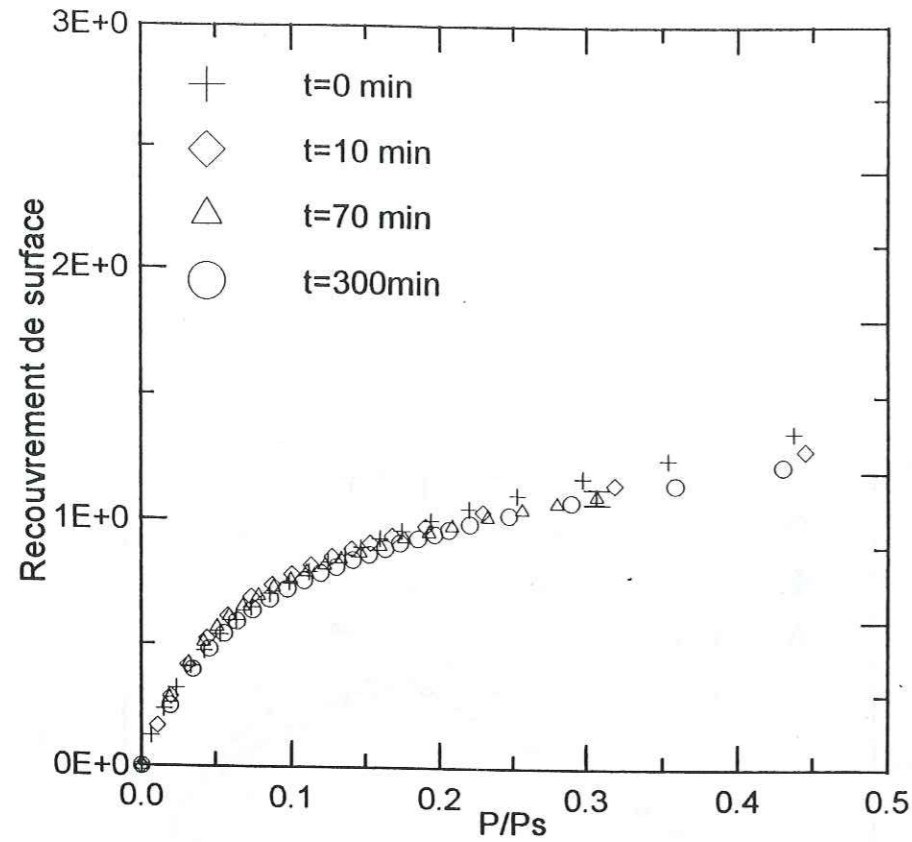


Figure IV.25: Isothermes d'adsorption du méthane à 77,15K sur des échantillons de glaces broyées recuites à 195K.

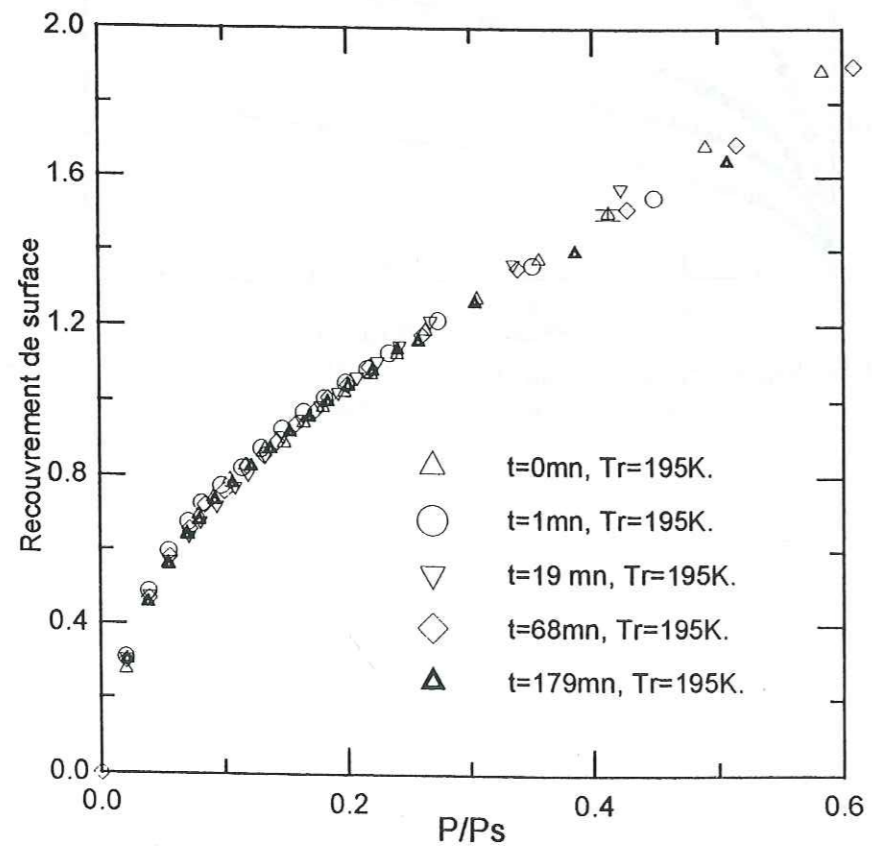


Figure IV.26: Isothermes réduites d'adsorption du méthane à 77,15K sur des échantillons de glaces broyées recuites à 195K.

Table IV.13 : Caractéristiques BET de glace aérosol (Ech2,  $W_e=7.0g$ ) pour différents stades de recuit à 195K.

Mesure	$t_{recuit}$ (min)	$N_m$ (/g)	$S_{sp}$ ( $m^2/g$ )	$C_{BET}$	$\Delta Q$ (J/mol)
A	0	$6,88 \cdot 10^{18}$	1,32	19.65	1910,17
B	1	$6,15 \cdot 10^{18}$	1,18	21.74	1975,16
C	19	$5,79 \cdot 10^{18}$	1,11	20.10	1924,7
D	68	$5,15 \cdot 10^{18}$	0,99	19.41	1902,3
E	179	$4,88 \cdot 10^{18}$	0,93	19.32	1899,6
F	657	$4,22 \cdot 10^{18}$	0,81	19,31	1899,4

Table IV.14: Caractéristiques BET de glace broyée (Ech4,  $W_e=26.705g$ ) pour différents stades de recuit à 195K.

Mesure	$t_{recuit}$ (min)	$N_m$ (/g)	$S_{sp}$ ( $m^2/g$ )	$C_{BET}$	$\Delta Q$ (J/mol)
A	0	$4,53 \cdot 10^{18}$	0,87	20,84	1948,2
B	10	$2,72 \cdot 10^{18}$	0,52	20,65	1942,3
C	70	$1,42 \cdot 10^{18}$	0,27	20,98	1952,2
D	300	$1,32 \cdot 10^{18}$	0,25	20,55	1939,2

Table IV.15: Caractéristiques BET de glace broyée (Ech18,  $W_e=25.4g$ ) pour différents stades de recuit à 195K.

Mesure	$t_{recuit}$ (min)	$N_m$ (/g)	$S_{sp}$ ( $m^2/g$ )	$C_{BET}$	$\Delta Q$ (J/mol)
A	0	$5,47 \cdot 10^{18}$	1,049	19,4	1903,0
B	15	$4,97 \cdot 10^{18}$	0,953	21,99	1981,1
C	45	$4,04 \cdot 10^{18}$	0,778	21,13	1957,0

### III.4. Adsorption à faibles recouvrements.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les mesures d'adsorption à faibles recouvrements ont permis de détecter sur les glaces fraîches, la présence de sites d'adsorption fortement énergétiques identifiés comme des défauts de surface. Ces défauts de surface sont très faibles et recouvrent probablement moins de 1% des sites composant la surface.

#### III.4.1. Echantillons étudiés.

Ces densités semblent très sensibles aux conditions de fabrication de la glace, il est donc probable qu'elles soient également dépendantes de son histoire thermique. Pour mesurer l'influence des défauts sur les propriétés d'adsorption de la glace, nous avons étudié et comparé les isothermes d'adsorption du méthane obtenues pour les faibles recouvrements.

Nous avons donc étudié l'adsorption de  $\text{CH}_4$  à faibles recouvrements sur les glaces broyées recuites à 195 K et 238K. Avant chaque mesure, les caractéristiques BET des glaces sont calculées grâce à une mesure d'adsorption à forts recouvrements. La surface totale et les chaleurs nettes d'adsorption de chaque échantillon sont reportées dans la **table IV.18**. On peut voir comme précédemment que les recuits s'accompagnent d'une réduction de la surface spécifique alors que la chaleur nette d'adsorption  $\Delta Q$  reste invariable.

#### III.4.2. Adsorption à 77,15K et 87,1K.

Les isothermes d'adsorption reportées dans la **figure IV.31** ont d'abord été mesurées à 77,15 K sur une glace broyée fraîchement synthétisée, puis sur cette même glace recuite à 195 K pendant 15 min et 45 min. Une glace broyée du même type a également été recuite à 238K durant 18 heures (**figure IV.32**).

Si l'on trace les isothermes réduites, on s'aperçoit qu'elles sont modifiées par le recuit: les capacités d'adsorption semblent diminuer avec le réchauffement de la glace (**figures IV.33 et IV.34**). La glace broyée recuite 1min à 195K adsorbe 3 fois moins (à  $P=10^{-4}$  torr) que la glace broyée non recuite, et la glace broyée recuite à 238K environ 10 fois moins. L'évolution des isothermes d'adsorption montre que la diminution des quantités adsorbées n'est pas uniquement liée à la baisse de surface spécifique des échantillons. Les écarts qui apparaissent entre les isothermes réduites indiquent qu'à une pression donnée les quantités de gaz adsorbées par la

**Table IV.16** : Caractéristiques BET à 77,15K de la glace broyée recuite 18 heures à 238K.

Ech n°	Masse (g)	T(K) recuit	t <sub>recuit</sub> (heures)	N <sub>m</sub> (molécules/g)	C <sub>BET</sub>	$\Delta Q$ (J/mol)	S <sub>sp</sub> (m <sup>2</sup> /g)
19	150	238	18	2,14.10 <sup>17</sup>	20,5	1937	0,041

**Table IV.17** : Caractéristiques BET des échantillons de glaces broyé.

Echantillon	T(°K)	N <sub>m</sub> (molécules/g)	C <sub>BET</sub>	$\Delta Q$ (J/mol)
18 A	87,1	5,5.10 <sup>18</sup>	15,5	1984,77
18 B	87,1	4.98.10 <sup>18</sup>	14,3	1926,42
18 C	87,1	4.10 <sup>18</sup>	15,1	1965,84
12	87,1	1,98.10 <sup>17</sup>	16,4	2025,64

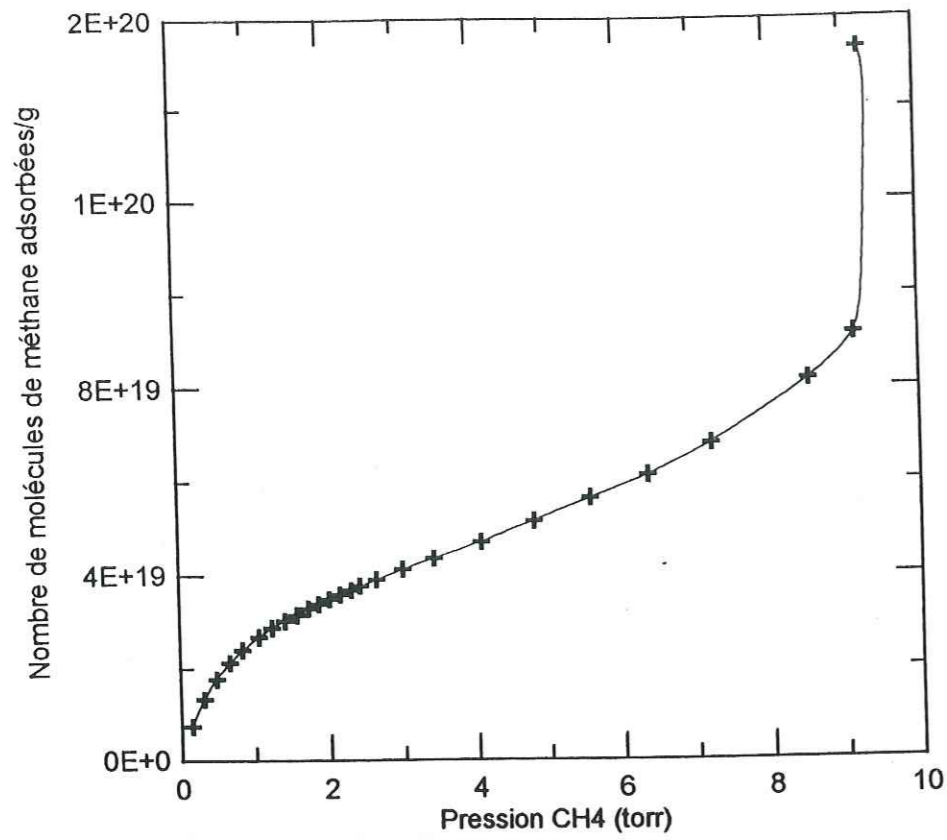


Figure IV.27: Isotherme d'adsorption du méthane à 77,15K mesurée sur une glace broyée recuite 18 heures à 238K

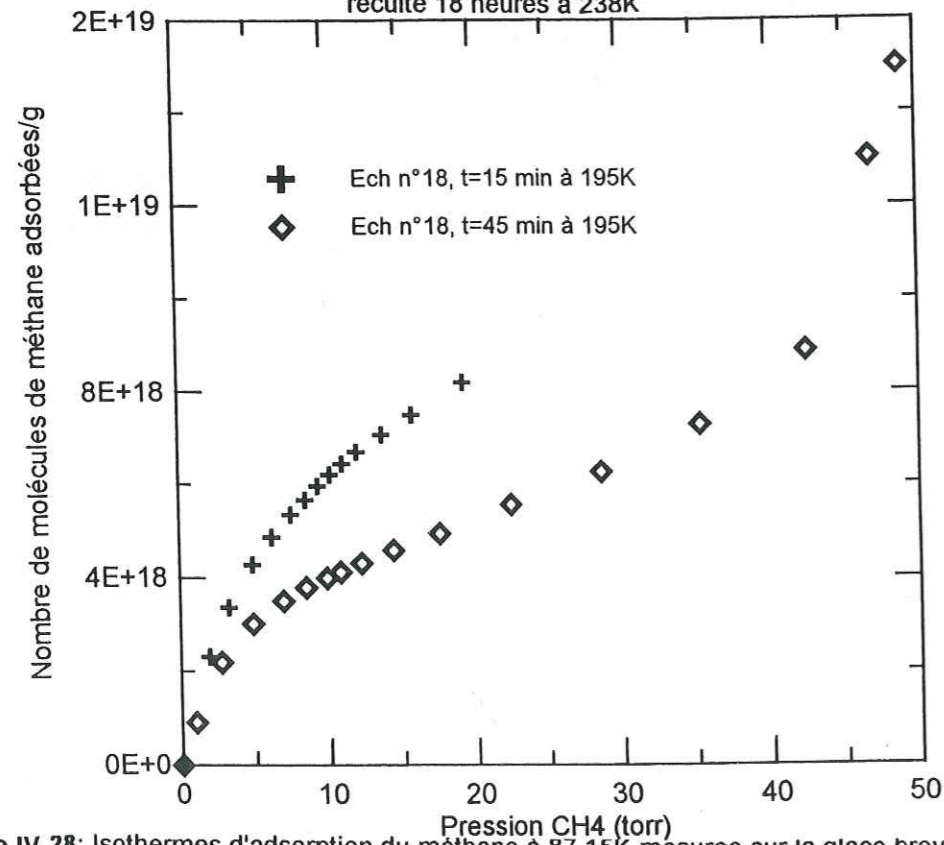


Figure IV.28: Isothermes d'adsorption du méthane à 87,15K mesurée sur la glace broyée recuite à 195K.

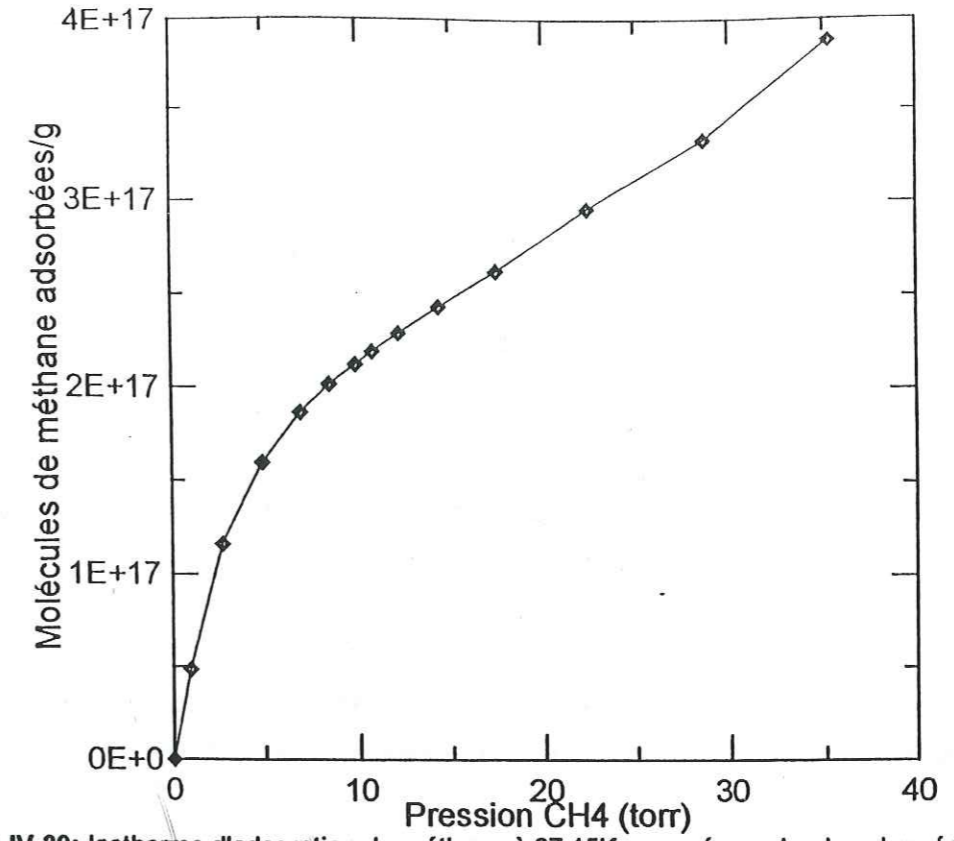


Figure IV.29: Isotherme d'adsorption du méthane à 87,15K mesurée sur la glace broyée recuite 18 heures à 238K.

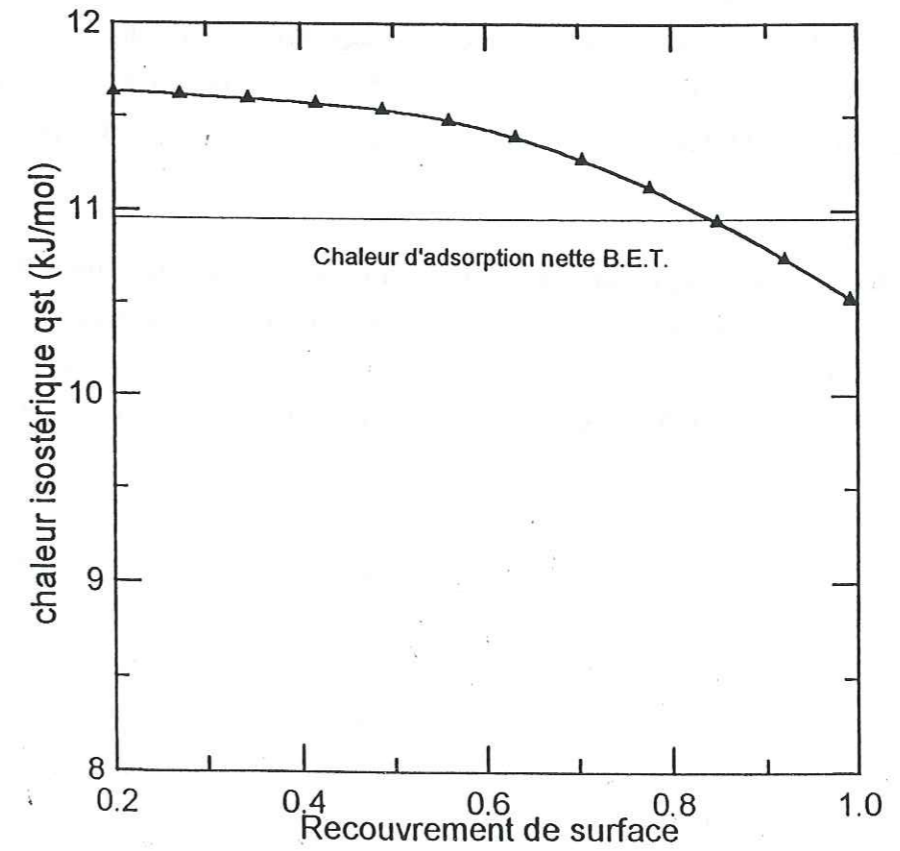


Figure IV.30: Evolution de la chaleur d'adsorption mesurée sur l'échantillon de glace broyée recuite à 238K.

glace diminuent. On peut alors parler de diminution du pouvoir adsorbant de la glace (lié notamment à la valeur de l'énergie d'adsorption  $q^{st}$ ).

### III.4.3. Evolution des chaleurs isostériques.

Le tracé des chaleurs isostériques d'adsorption du méthane avec  $\Theta$  de chaque glace recuite confirme les informations tirées de la forme des isothermes réduites.

D'après la **figure IV.35**, la valeur de  $q^{st}$  diminue avec le recuit (pour un recouvrement de  $10^{-4}$  monocouche, le recuit de la glace broyée à 195 K pendant 45 min fait chuter la valeur de  $q^{st}$  de 500 J/mol par rapport à celle qui est mesurée sur la même glace non recuite).

Si l'adsorption se fait d'abord sur les sites les plus énergétiques, l'évolution de la chaleur isostérique vers les faibles recouvrements montre que les réorganisations provoquées par les recuits thermiques réduisent le nombre de ces sites d'adsorption les plus énergétiques.

Cette évolution est confirmée par le tracé des entropies différentielles en fonction de  $\Theta$  (**figure IV.36**). Au fur et à mesure du recuit de la glace broyée, la valeur de  $\Delta S$  diminue indiquant une adsorption de moins en moins localisée. Il y a donc bien, lors du réchauffement de la glace, une disparition progressive des sites d'adsorption qui interagissent le plus fortement avec les molécules de gaz.

Les distributions énergétiques des sites d'adsorption déduites des évolutions de  $q^{st}$ , selon la méthode précédemment décrite, illustrent la diminution progressive du nombre des sites les plus énergétiques (**figure IV.37**). La comparaison des isothermes réduites indique qu'environ 0,1% des sites de la surface ont leurs propriétés d'adsorption modifiées par un recuit thermique de 45 min à 195K.

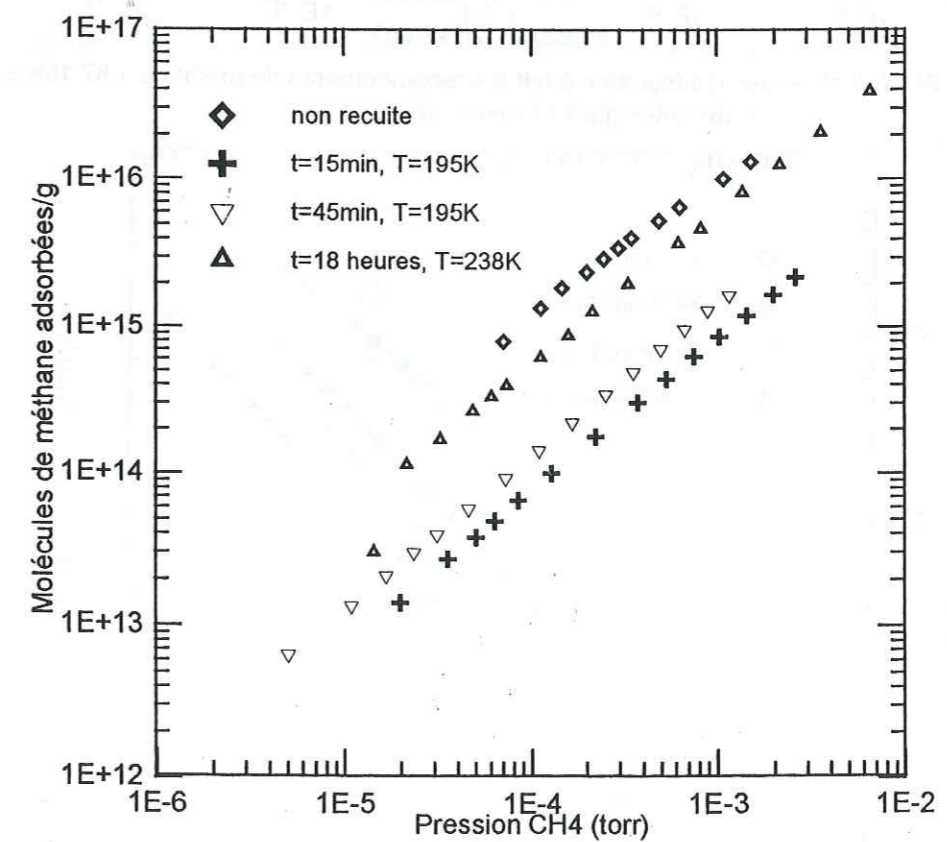
### III.5. Influence des recuits thermiques sur les propriétés d'adsorption de la glace.

Le traitement thermique des glaces s'accompagne de réorganisations structurales des couches supérieures du solide, et de cycles de condensation-évaporation.

Les recuits thermiques, en réduisant les hétérogénéités microscopiques, ont pour principaux effets de réduire la surface spécifique du solide [Schmitt et al., 1987; Adamson et Dormant, 1966; Ocampo et Klinger, 1983], et de modifier sa morphologie (comme sa porosité) [Schmitt, 1986].

**Table IV.18** : Caractéristiques BET des glaces broyées recuites utilisées pour mesurer l'adsorption à faibles recouvrements.

Ech n°	$t_r$ (min)	$T_r$ (°K)	$N_m$ (molécules/g)	$C_{BET}$	$\Delta Q$ (J/mol)	$S_{sp}$ (m <sup>2</sup> /g)
18	0	195	$5,469 \cdot 10^{18}$	19,4	1963	1,049
18	15	195	$4,970 \cdot 10^{18}$	21,99	1981,1	0,953
18	45	195	$4,040 \cdot 10^{18}$	21,13	1957	0,778
12	1080	238	$2,128 \cdot 10^{17}$	20,55	1939,6	0,041



**Figure IV.31**: Isothermes d'adsorption à faibles recouvrements du méthane à 77,15K sur différentes glaces broyées recuites.

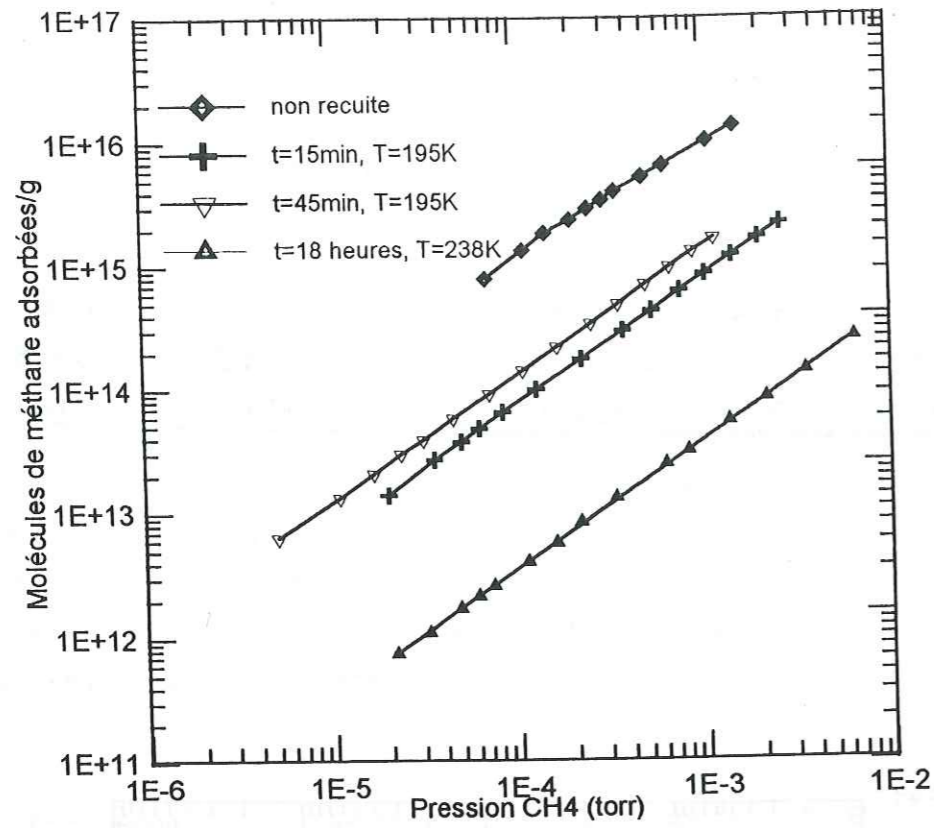


Figure IV.32: Isothermes d'adsorption à faibles recouvrements du méthane à 87,15K sur différentes glaces broyées recuites.

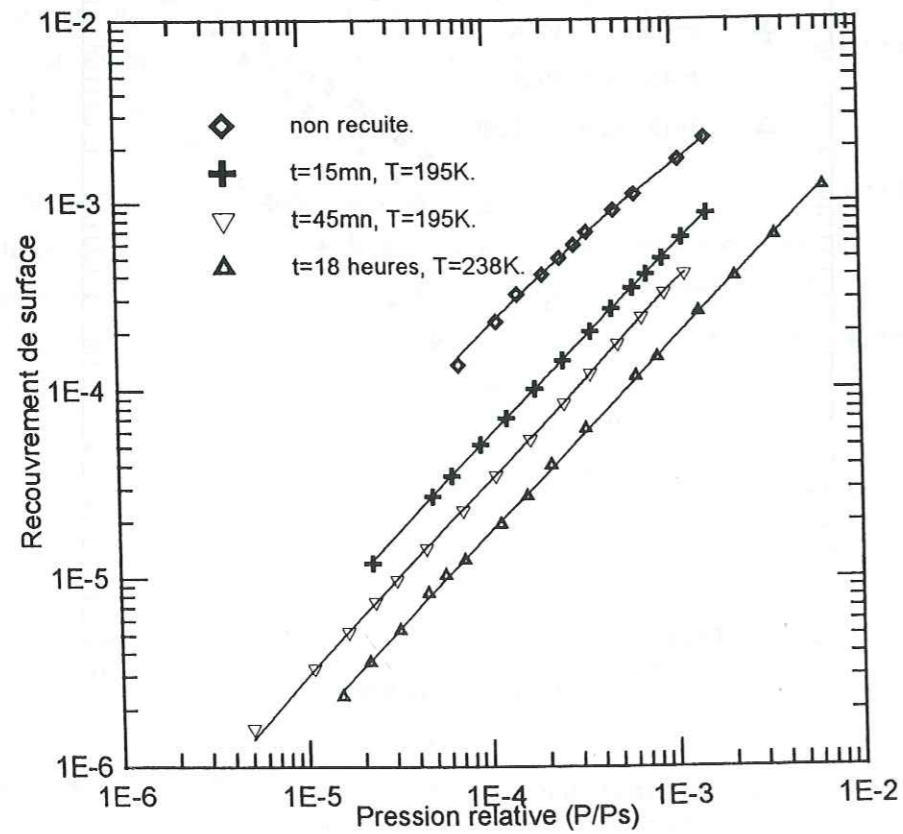


Figure IV.33: Isothermes réduites d'adsorption à faibles recouvrements du méthane à 77,15K sur différentes glaces broyées recuites.

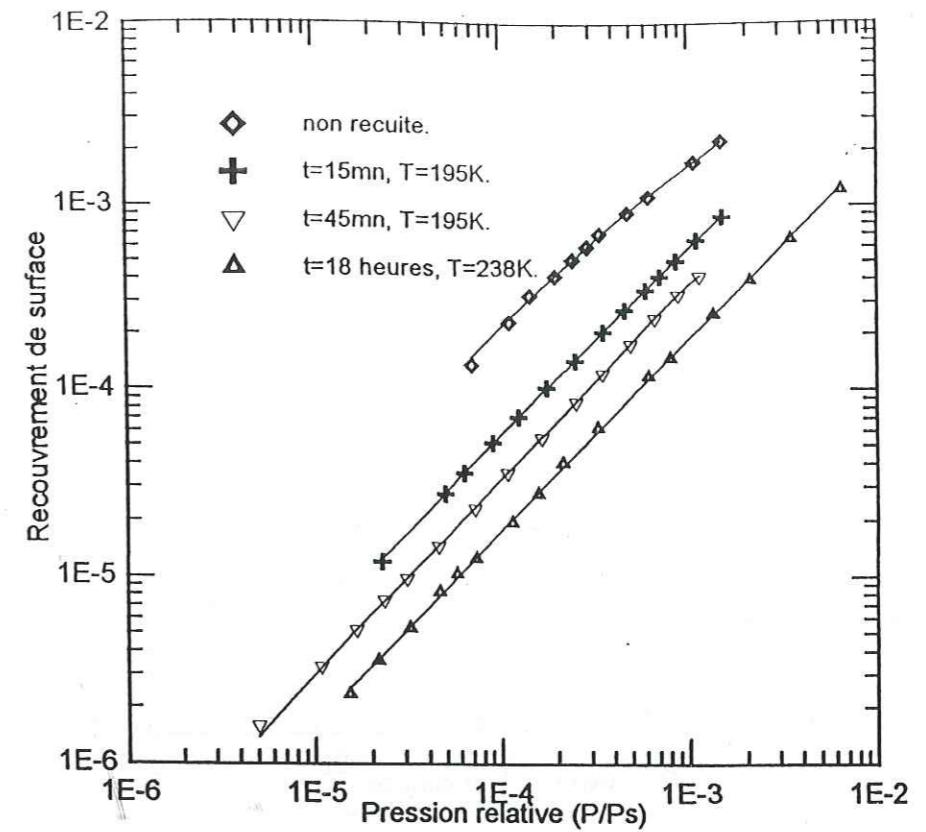


Figure IV.34: Isothermes réduites d'adsorption à faibles recouvrements du méthane à 87,15K sur différentes glaces broyées recuites.

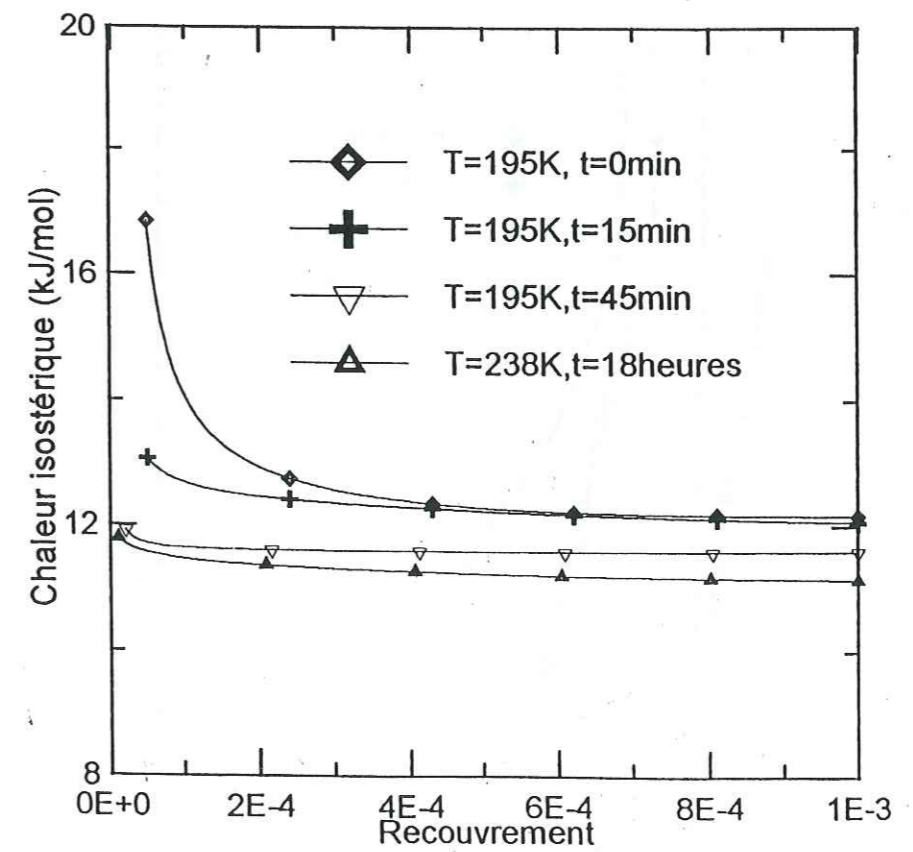


Figure IV.35: Chaleurs isostériques d'adsorption du méthane mesurées à faibles recouvrements sur différentes glaces broyées recuites.

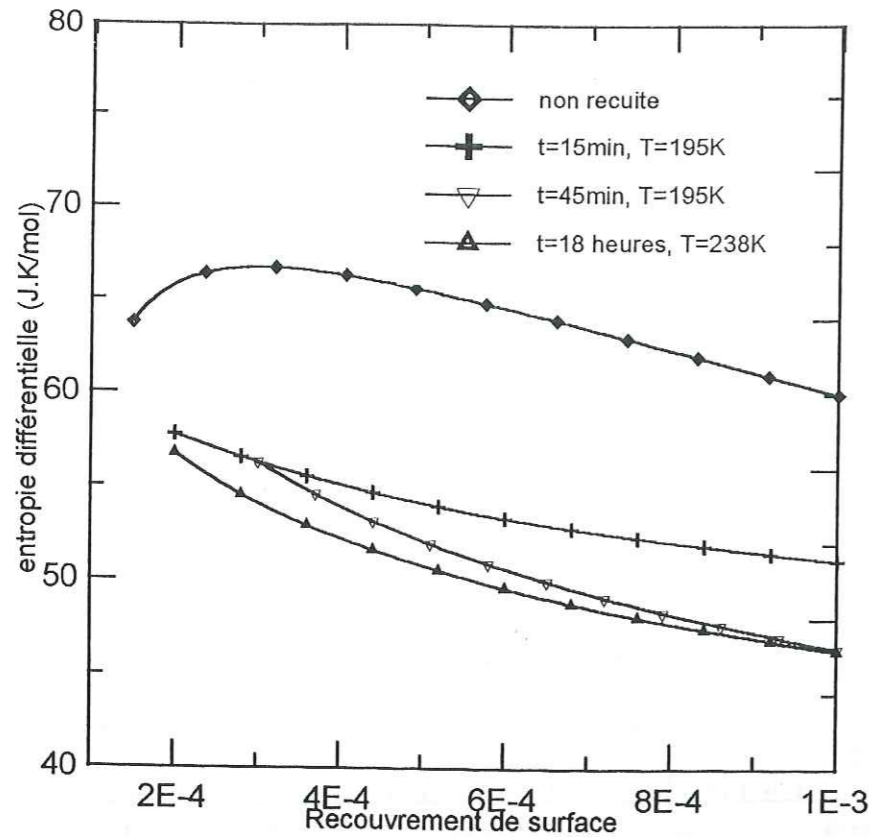


Figure IV.36: Entropies différentielles mesurées à faibles recouvrements sur différentes glaces broyées recuites.

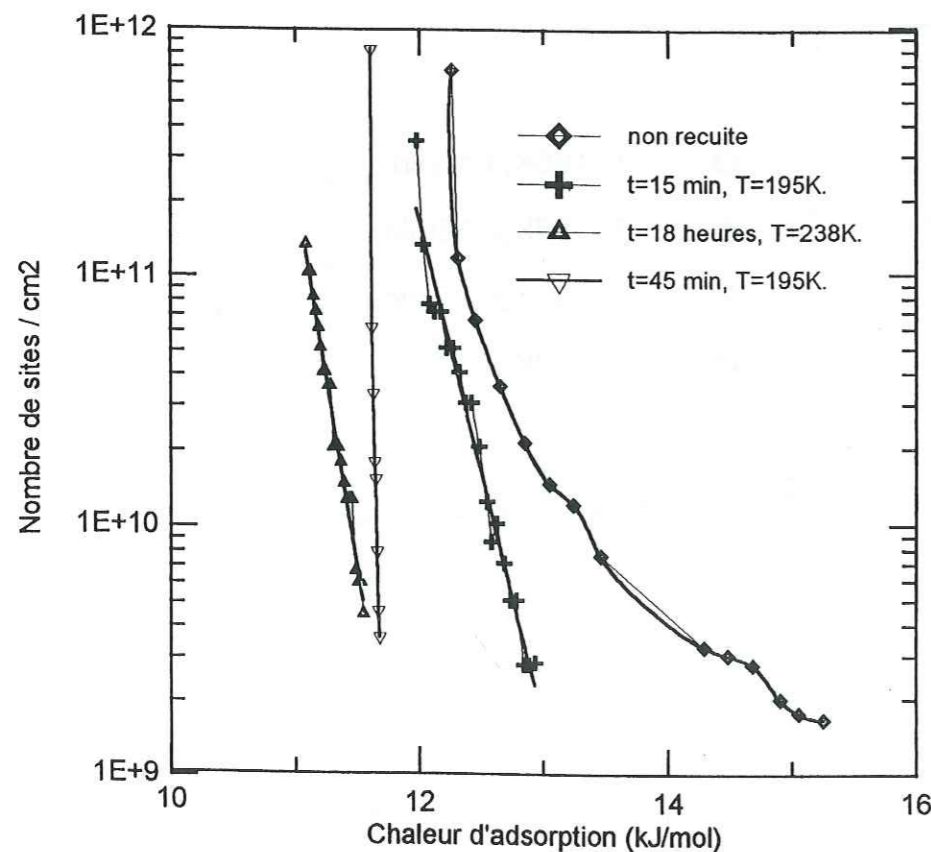


Figure IV.37: Effet du recuit thermique sur les courbes de distribution énergétique des sites d'adsorption de la glace broyée.

En ce qui concerne l'évolution du pouvoir adsorbant de la surface, nous avons supposé qu'elle était liée à la modification d'un certain nombre de propriétés de surface, comme:

- la proportion des différentes faces cristallographiques de surface.
- le nombre de dislocations émergentes.
- le nombre de groupements hydroxyles libres présents en surface.
- la présence de marches ou d'autres irrégularités de surface sur les faces cristallines.
- l'amorphisation d'une partie de la surface sous l'effet du broyage mécanique.

Le premier paramètre (la répartition des faces cristallographiques) influence plutôt l'adsorption à forts recouvrements, alors que les autres facteurs vont plutôt modifier la capacité d'adsorption de la glace lors de la formation des faibles recouvrements.

### III.5.1. Adsorption à forts recouvrements.

Certains auteurs ont observé, à forts recouvrements, une importante réduction de la capacité d'adsorption de la glace lorsque les recuits étaient réalisés à des températures supérieures à 195K. Ce phénomène correspond à une importante modification de la forme des isothermes réduites qui évoluent, sous l'effet du recuit, d'un type II vers une isotherme de type III. Cette évolution a été constatée sur la glace hexagonale, principalement par *Adamson et al.* (1967, 1969) et *Ocampo et Klinger* (1980, 1982, 1983).

*Schmitt et al.* (1987), en mesurant l'adsorption de  $N_2$  et Ar à 77,15K sur de la glace broyée, n'ont pas observé cette diminution. Leurs résultats montrent une invariabilité de la chaleur nette  $\Delta Q$  d'adsorption pour des recuits effectués jusqu'à 238 K pendant plusieurs jours [*Schmitt, 1986*].

Il est possible de comprendre cette différence grâce à l'existence d'un artefact expérimental qui se produit lors de l'utilisation des poudres de glaces à faibles surfaces spécifiques. Nous avons constaté que les recuits thermiques provoquaient une diminution de la surface des glaces. La baisse de la constante BET C (et de la chaleur nette d'adsorption  $\Delta Q$ ) mesurée par certains auteurs peut donc être attribuée, comme nous l'avons montré précédemment (§I), à une perte de sensibilité du système d'adsorption plutôt qu'à une baisse réelle de la capacité d'adsorption. La validité de cette hypothèse semble être confirmée lorsque l'on regroupe l'ensemble des chaleurs d'adsorption qui ont été calculées en fonction de la surface totale des glaces utilisées (figure IV.38). Une courbe similaire à celle du test que nous avons effectué avec la glace broyée (§ I) est obtenue. Il est également intéressant de noter que

cette diminution est surtout constatée par des auteurs [Adamson *et al.*, 1966, 1967; Ocampo *et al.*, 1980, 1982, 1983] qui utilisent des isothermes sommaires (moins de 10 points) pour la mesure des caractéristiques BET.

Comme pour l'étude comparative de la glace broyée et de la glace obtenue par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues, la similitude des capacités d'adsorption à forts recouvrements peut s'expliquer de deux façons. Soit les deux glaces ont une répartition de faces cristallographiques équivalentes, soit les différentes faces adsorbent le méthane avec des énergies comparables. Des études [Hobbs, 1974; Petrenko, 1994] ont montrées que le réchauffement des glaces avait pour effet de modifier la répartition des faces cristallographiques exposées en surface: les faces de type prismatiques et basales deviennent majoritaires. Il semble donc probable que l'adsorption du méthane à 77,15K soit équivalente, sur la plupart des plans cristallographiques de surface.

L'adsorption du méthane à basse température n'est donc pas une méthode d'étude de la surface de la glace capable de détecter les changements se produisant au niveau de la répartition des faces cristallographiques. L'existence de plans cristallographiques qui adsorbent le méthane avec une énergie supérieure n'est cependant pas à exclure. Si ces faces existent, elles ne vont représenter qu'une très faible fraction de la surface, et vont affecter seulement l'adsorption à faibles recouvrements.

### III.5.2. Adsorption à faibles recouvrements.

Nous avons utilisé les mesures d'adsorption du méthane à faibles recouvrements pour étudier les propriétés d'adsorption particulières liées aux faibles densités de sites fortement énergétiques.

Les mesures qui ont été réalisées montrent que les sites de la surface qui sont impliqués dans la formation de faibles recouvrements se lient plus fortement avec les molécules de gaz. Il existe donc des points de la surface où l'adsorption est plus forte énergétiquement.

Ces fortes capacités d'adsorption ont été attribuées à la présence de différentes densités de défauts de surface, que nous avons cherché à identifier. Pour cela nous avons envisagé que la surface des glaces broyées pouvaient présenter (a) des dislocations émergentes, (b) des groupements hydroxyles libres non compensés, (c) des marches, d'autres irrégularités de surface ou encore des régions de la surface rendues amorphes par le broyage.

L'évolution des isothermes réduites et des chaleurs isostériques d'adsorption indiquent que ces sites tendent à disparaître lorsque la glace est recuite thermiquement.

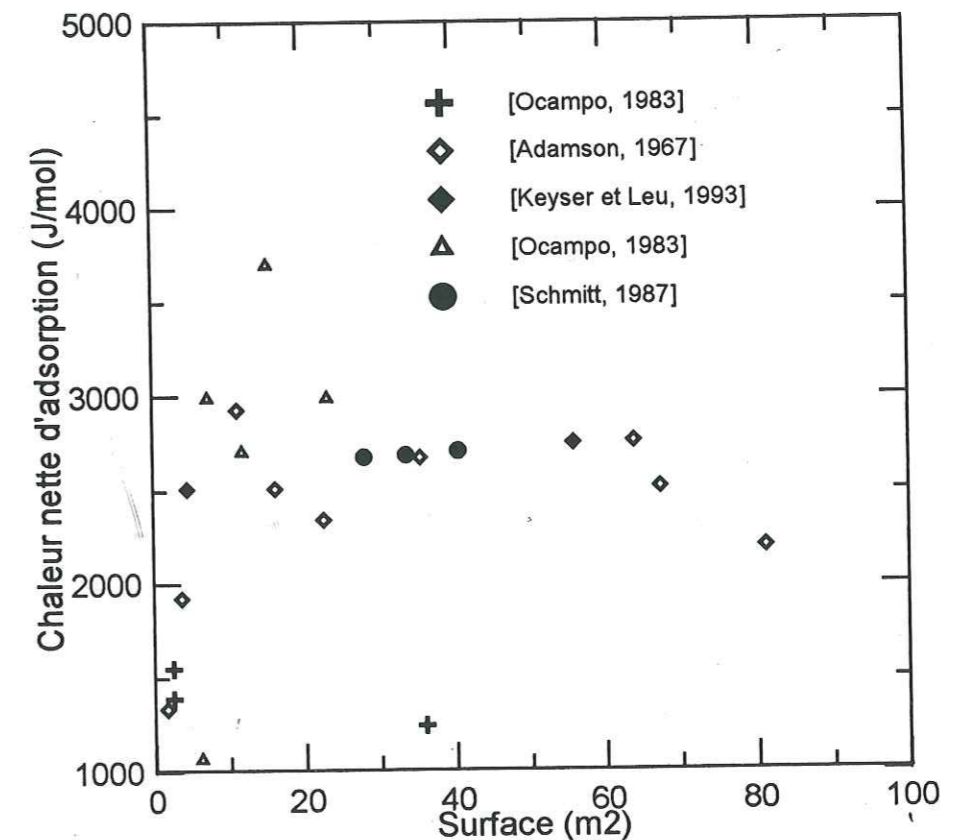


Figure IV.39: Synthèse des résultats d'adsorption de l'azote à 77,15K sur différentes glaces.



**-a-Rôle des dislocations émergentes.**

A faibles recouvrements, la forme des isothermes réduites et le tracé des courbes de  $q^{\text{sl}}$  montrent que le recuit thermique tend à réduire la capacité d'adsorption de la glace broyée (§ III.4). D'après les écarts mesurés entre les isothermes réduites (figure IV.33 et IV.34), si l'on suppose que les dislocations émergentes sont en majorité responsables de la diminution de capacité d'adsorption de la glace, environ 1% des sites d'adsorption de la surface doivent être affectés par ce type de défauts.

La concentration surfacique des molécules d'eau est d'environ  $10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> [Haynes et al., 1992]. En supposant qu'une dislocation qui intersecte en surface affecte 10 à 100 molécules d'eau, une densité d'environ  $10^{11}$  à  $10^{12}$  dislocations/cm<sup>2</sup> doit être atteinte pour expliquer les écarts constatés entre les isothermes d'adsorption de la glace broyée non recuite et ceux de la glace recuite.

Les dislocations ont fait l'objet de nombreuses mesures sur des échantillons de glaces naturelles ou sur des monocristaux fabriqués en laboratoire, mais aucune étude ne permet d'observer de telles densités.

Higashi (1988) a mesuré des densités volumiques comprises entre  $10^2$  et  $10^5$ /cm<sup>3</sup>. Fukuda et Higashi (1969) ou Higashi et al. (1968) ont tous deux obtenus des valeurs inférieures à  $10^4$ .

L'application de contraintes mécaniques sur la glace provoque bien sûr une augmentation du nombre de dislocations [Webb et Hayes, 1967], mais ces valeurs demeurent très inférieures à  $10^{12}$  dislocations/cm<sup>3</sup> [Fukuda et Higashi, 1969; Higashi et al., 1968]. Les densités proposées par Vassoile et al. (1978) pour une glace soumise à des contraintes de tensions atteignent au maximum  $2,5 \cdot 10^7$ /cm<sup>3</sup>.

Les valeurs expérimentales des densités de dislocations mesurées sur divers échantillons de glaces restent bien inférieures à  $10^{12}$  dislocations/cm<sup>3</sup>. Elles ne permettent donc pas de confirmer que les fortes adsorptions à faibles recouvrements sont uniquement dues à la présence de ce type de défauts sur nos échantillons.

Il faut cependant prendre un certain nombre de précautions avant de comparer les glaces utilisées pour les mesures de dislocations, et celles que nous avons synthétisées. Les mesures de densités de dislocations ont en effet été réalisées sur des échantillons de glaces dont les tailles (de l'ordre du cm) sont très grandes par rapport à celles des particules qui composent nos poudres. De plus le traitement mécanique sévère correspondant au broyage, produit des déformations mécaniques et des contraintes de tension beaucoup plus importantes que celles qu'ont pu subir les glaces qui ont servies à l'étude des dislocations. Des densités de dislocations

de l'ordre de  $10^{12}$ /cm<sup>2</sup> ont par exemple déjà été observées sur certains métaux soumis à un traitement mécanique sévère (écrouissage) [François et al., 1992].

Il faut également noter que les densités qui ont été mesurées sont des densités de dislocations volumiques, et non des densités mesurées en surface. Pour la plupart des matériaux, les concentrations de dislocations en surface sont plus importantes que dans le volume [Ahmad et Whitworth, 1988].

Mizuno (1978) a constaté cette différence lors de son étude de la structure et de l'organisation des dislocations dans la glace. Il a observé une densité plus importante à la périphérie des figures de croissance de la glace qu'à l'intérieur du volume. Cependant, même en considérant une densité volumique de  $10^7$ /cm<sup>2</sup> pour la glace broyée, il est difficile d'envisager un nombre de dislocations émergentes en surface de  $10^{11}$  dislocations/cm<sup>2</sup>.

Pour obtenir des densités plus importantes, il faudrait par exemple que le nombre de molécules d'eau affectée par l'émergence d'une dislocation soit plus important. Une dislocation vis [Frank, 1949] peut par exemple intersecter avec la surface et produire des marches ou différentes figures géométriques [Ketcham et Hobbs, 1968; Pruppacher et Klett, 1980] qui vont modifier les propriétés énergétiques d'un plus grand nombre de molécules d'eau (jusqu'à 1000 par dislocation émergente). Dans ce cas une densité de dislocation de  $10^9$  dislocations/cm<sup>2</sup> pourrait permettre d'expliquer l'évolution de nos isothermes.

La plupart des arguments avancés ici, restent cependant hypothétiques. Aucune mesure directe ne permet en effet de confirmer que la glace broyée possède un nombre suffisant de dislocations, pour modifier l'adsorption du méthane entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  monocouche. Toutes les études qui ont été réalisées précédemment sur la glace montrent des densités volumiques plus faibles ne dépassant pas  $10^5$ , valeur très inférieure à celle qui est requise (entre  $10^{11}$  et  $10^{12}$  dislocations/cm<sup>2</sup>). Même si le broyage de la glace favorisait la multiplication des dislocations, il n'est pas possible d'envisager dans l'état actuel des connaissances, de telles valeurs.

La présence de dislocations émergentes ne permet donc pas a priori d'expliquer les variations de la capacité d'adsorption de la glace sous l'effet du recuit thermique. Pour confirmer cela, il reste cependant indispensable de réaliser une étude précise de la structure, de l'organisation et du nombre de dislocations présentes dans une glace de type broyée.

**-b-Présence de groupements hydroxyles libres.**

De nombreuses études utilisant la spectroscopie infra-rouge [Rowland et Devlin, 1991; Buch et al., 1996] ont permis de détecter, sur des surfaces de glaces cristallines ou amorphes,

des molécules d'eau coordonnées avec moins de quatre proches voisins (Chapitre II). Ces molécules d'eau, possédant des liaisons non compensées peuvent induire des moments dipolaires qui ont la possibilité d'interagir fortement avec les molécules de gaz. Cette interaction de nature électrostatique peut, dans certains cas être une contribution supplémentaire à l'énergie d'adsorption (chapitre I, § I).

Environ 50% des molécules composant la surface des glaces étudiées par *Rowland et Devlin (1991)* possèdent ce type de liaisons insaturées. Il s'agit de condensats de glaces amorphes à texture poreuse, déposés à basses températures (aux alentours de 80K). Ils acquièrent une structure cristallographique cubique lorsqu'ils sont réchauffés à 140K. Les dimensions de ces échantillons de glace sont d'environ 25nm, ce qui est très faible par rapport à la tailles des particules de glace que nous avons formé par broyage (la répartition en tailles des particules broyée est comprise entre 5 et 500 $\mu$ m [*Schmitt, 1986*]). La morphologie et la petite taille de ces condensats favorisent la présence de tels défauts [*Adamson, 1991*] car les possibilités de réarrangements en surface sont réduites.

Ce type de défaut pourrait a priori expliquer la diminution de la capacité d'adsorption de la glace broyée à 195K. En effet, à cette température la mobilité des molécules situées dans les couches supérieures de la glace permet des réarrangements en surface, qui tendent à réduire le nombre de groupements hydroxyles libres.

A 238K, nous avons constaté que le pouvoir adsorbant de la glace broyée chutait fortement (environ d'un facteur 10). Cette observation est cohérente avec l'aspect dynamique de la surface de la glace: elle subit des phénomènes d'évaporation et de condensation qui impliquent plusieurs centaines de monocouches d'eau chaque seconde [*Haynes et al., 1992*]. Il ne fait donc aucun doute qu'une telle dynamique favorise la disparition irréversible des groupements hydroxyles non compensés.

Les différences constatées entre la glace fraîchement broyée et ces mêmes glaces recuites pourraient donc être attribuées à la présence de ces groupements hydroxyles libres dans la mesure où leur densité semble diminuer lorsque la glace est réchauffée (chapitre I).

Cependant la molécule de méthane ne possède ni moment quadripolaire ni moment dipolaire. Il est donc difficile d'envisager que l'interaction entre une molécule de méthane et le moment dipolaire d'un groupement hydroxyle non compensé, puisse atteindre des énergies de plusieurs kJ/mol comme le laissent supposer les valeurs de la chaleur isostérique que nous avons calculées à faibles recouvrements.

### *-c-Marches et irrégularités géométriques.*

Nous avons supposé également que les écarts qui ont été mesurés pouvaient être dus à la géométrie de la surface (chapitre II), qui peut engendrer des sites d'adsorption énergétiquement favorables.

Le broyage est en effet un traitement mécanique violent qui, lors de la fracture fragile de la glace broyée, rend possible la création d'un grand nombre de marches ou de faces cristallographiques à indices de Miller-Bravais élevés. Ces faces peuvent conduire à une adsorption plus énergétique du méthane. Du fait des faibles densités, cet effet ne serait détectable qu'à faibles recouvrements. Le broyage peut également s'accompagner de la formation d'une zone superficielle désorganisée dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs dizaines d'angströms [*Wada et al., 1961*].

Ces types de défaut ont tous deux tendance à disparaître sous l'effet des réorganisations moléculaires de la surface provoquées par le recuit thermique. Il est donc possible que la diminution de la capacité d'adsorption de la glace sous l'effet du recuit thermique soit provoquée par la modification, ou la disparition, des faces cristallographiques à indices de Miller-Bravais élevés.

### *-d-Effet de la réorganisation de la surface.*

Les marches et autres irrégularités de surface ne semblent pas être les seuls sites favorables à l'adsorption. *Buch et al (1996)* ont étudié, par spectrométrie infra-rouge, l'adsorption de CF<sub>4</sub> sur des condensats de glaces formées entre 70 et 90K, et recuite à 140K. Leurs résultats suggèrent l'existence de sites d'adsorption fortement énergétiques, autres que des faces cristallographiques à indices de Miller-Bravais élevés. Ces sites sont constitués de six molécules d'eau disposées en surface selon un arrangement hexagonale. Ils peuvent interagir avec une ou plusieurs molécules de gaz. *Buch et al.* suggèrent que les réorganisations des couches superficielles de la glace lors des recuits thermiques, font varier ces densités, et modifient localement les propriétés d'adsorption de la glace.

En accord avec notre étude, *Buch et al.* ont donc observé que l'adsorption de CF<sub>4</sub> diminuait lorsque la glace était recuite. Cependant nous observons ce phénomène avec la formation de faibles recouvrements de surface, alors que *Buch et al.* l'observent pour des recouvrements plus élevés. Cette différence provient probablement des méthodes utilisées pour synthétiser les glaces. Celles qui ont été formées par condensation de vapeur d'eau à 70K (ou

90K) sont essentiellement amorphes (chapitre II), alors que les glaces que nous avons synthétisées pour notre étude ont une structure cristallographique de type hexagonal.

Sous l'effet des recuits thermiques, les condensats utilisés par *Buch et al.* changent de structure cristallographique et perdent leur caractère amorphe. Ces réorganisations structurales vont donc concerner une grande partie de la surface.

Les modifications que subit la surface des glaces broyées et aérosols, lors des recuits thermiques à 195K et 238K, sont par contre moins importantes. La structure cristallographique n'est pas modifiée, et on peut supposer que le mécanisme qui est à l'origine de l'évolution de la glace est lié à une diffusion de molécules d'eau en surface [*Schmitt, 1986*], ou à des cycles d'évaporation-condensation. Contrairement à l'évolution des condensats amorphes, seule une faible partie (quelques %) de la surface est concernée par ce type de réorganisations structurales.

Les différences constatées sont donc probablement dues au fait que les glaces fraîchement condensées par *Buch et al.* ont un caractère essentiellement amorphe. Les recuits thermiques provoquent chez ce type de condensats un changement de structure cristallographique, alors que la surface des glaces hexagonales subit essentiellement un lissage des hétérogénéités par diffusion de molécules d'eau en surface, ou par effet Kelvin.

### III.6. Conclusion.

Notre étude de la surface de la glace utilise la comparaison des isothermes d'adsorption du méthane obtenues à 77,15K et 87,1K. Les principales conclusions sont:

Lorsque l'on mesure, à forts recouvrements, l'adsorption du méthane à 77,15K sur différentes glaces recuites, on obtient des isothermes d'adsorption réduites dont les formes sont similaires, dans les limites de l'incertitude expérimentale. Les quelques mesures que nous avons effectuées avec l'azote à 77,15K montrent une évolution semblable: la chaleur d'adsorption reste constante quel que soit le type de glace utilisé. Le fait que l'adsorption du méthane ne soit pas affectée par les recuits thermiques, indique que la plupart des faces cristallographiques de la glace adsorbent le méthane avec une énergie semblable. Ces résultats n'excluent pas cependant la présence d'une faible proportion de faces cristallographiques pouvant adsorber le méthane avec une énergie plus forte.

Contrairement à nos résultats, *Adamson et al (1967)* et *Ocampo et Klinger (1983)* ont observé à recouvrements élevés, une réduction de la capacité d'adsorption de la glace par les

recuits thermiques. Cette baisse est probablement l'effet d'un artefact expérimental, due à la diminution de surface des glaces recuites (§ I).

Les isothermes de méthane sont modifiées par le recuit à faibles recouvrements, lorsque la phase adsorbée représente moins de  $10^{-3}$  monocouche. Ces écarts sont attribués à la présence de défauts de surface dont la densité diminue avec le réchauffement de la glace. Des réorganisations structurales de la surface peuvent également se produire. Les défauts de surface ne sont probablement pas des dislocations émergentes, car les densités requises sont trop importantes (entre  $10^{11}$  et  $10^{12}$  /cm<sup>2</sup>). La plupart des travaux entrepris pour mesurer les densités de dislocations de la glace, montrent en effet que cette valeur est beaucoup trop importante pour être raisonnablement envisagée sur nos échantillons.

Nous avons également vu que les défauts de surface ne peuvent pas être des groupements hydroxyles non compensés. Ces défauts peuvent être présents en nombre suffisant, mais le caractère apolaire de la molécule de méthane ne permet pas à l'adsorption d'atteindre des énergies de plusieurs kJ/mol, comparable à celles que nous avons mesurées à faibles recouvrements (environ 14kJ/mol pour un recouvrement de  $10^{-4}$  monocouche).

Nous avons donc supposé que les variations de la capacité d'adsorption des glaces broyées étaient principalement liées par la présence de faces cristallographiques à indices de Miller-Bravais élevés. Ces faces cristallographiques se forment lors du broyage de la glace, et peuvent constituer des faces cristallographiques adsorbant fortement le méthane.

Qualitativement, les travaux de *Buch et al.* confirment nos résultats en montrant également une influence du recuit thermique sur la capacité d'adsorption de la glace.

L'étude comparative de nos isothermes d'adsorption nous permet donc d'estimer qu'à faibles recouvrements la capacité d'adsorption de la glace est fortement liée à la présence de très faibles densités de défauts de surface (moins de  $10^{13}$  molécules/cm<sup>2</sup>). Le fait que la population de ces défauts soit très sensible à la température explique la forte dépendance des propriétés d'adsorption de la glace par rapport à son histoire thermique.

Une estimation précise de la portion de surface recouverte par chaque type de défauts après chaque recuit n'est pas possible à partir de nos résultats. Pour cela, des études structurales supplémentaires sont nécessaires.

D'autres techniques d'étude doivent donc être utilisées pour parfaire ce travail, et comprendre en détail les processus qui se produisent à la surface de la glace lors de sa synthèse

et des recuits thermiques. Actuellement, nous pouvons seulement formuler des hypothèses quant à l'origine de la forte capacité d'adsorption de la glace broyée non recuite à bas recouvrement de surface.

## IV. ETUDE DE LA SURFACE DES CRISTAUX DE NEIGE NATURELLE.

### IV.1. Introduction.

Les résultats précédents montrent qu'à basse température, les capacités d'adsorption des glaces fabriquées au laboratoire dépendent fortement de la façon dont elles sont synthétisées. L'influence de l'histoire thermique de l'échantillon a également été démontrée. On peut maintenant se demander si ces paramètres sont aussi déterminant pour les propriétés de surfaces des glaces naturelles.

Nous avons donc étudié la surface d'échantillons de neige naturelle. Pour cela, une méthode d'étude similaire a été employée. Nous avons comparé les isothermes d'adsorption du méthane à basse température sur la neige avec celles des différentes glaces artificielles précédemment étudiées (§ II et § III).

Avant de présenter nos résultats, un bref rappel sur la formation des cristaux de neige est réalisé.

### IV.2. Les cristaux de neige.

Environ la moitié (45%) des nuages est constituée de glace comme les Cirrus présents à haute altitude entre 6000 et 15000 m, les cirrostratus, les cirrocumulus, les cumulus ou les cumulonimbus. La plupart des autres nuages sont formés de particules d'eau liquides très fines (de 1 à 20 µm de diamètre) en suspension dans l'atmosphère [Mason, 1957].

Dans les nuages, la glace est fréquemment à l'origine des précipitations [Findersen, 1939]. Il a été démontré [Cwiling, 1947; Mossop, 1955; Kuhns et Mason, 1968] que des gouttelettes d'eau de quelques micromètres de diamètre pouvaient demeurer liquides à l'état surfondu jusqu'à des températures négatives d'environ -40°C. Cependant on sait que la formation de particules de glace peut se produire à des températures plus élevées.

On considère, la plupart du temps, que c'est le mécanisme de Bergeron [Bergeron, 1935; Cwiling, 1947] qui permet aux particules de glace de croître dans les nuages.

Lorsque la température du nuage diminue (jusqu'à environ -25°C) une fraction des gouttelettes d'eau gèle, alors que les autres restent liquides à l'état de surfusion. Aux températures négatives, la pression de vapeur saturante au-dessus de l'eau liquide surfondue est supérieure à celle qui règne au-dessus de la glace (elle est par exemple supérieure de 10% à -10°C et de 21% à -20°C). La majorité des particules situées dans les nuages étant composée d'eau liquide surfondue, ce sont elles qui vont déterminer la pression de vapeur d'eau. Le milieu se retrouve ainsi rapidement en sursaturation de vapeur d'eau par rapport à la glace. La formation des particules de glace se fait par évaporation des gouttelettes d'eau en surfusion puis recondensation sur les quelques particules gelées qui jouent le rôle de noyaux de condensation. Cette condensation est à l'origine de la formation des cristaux de neige et de la plupart des autres précipitations [Findersen, 1939].

Avec ce mécanisme de croissance, la taille et la forme des cristaux de neige dépendent principalement de deux paramètres (**figure IV.39**): la température de formation et le degré de sursaturation en vapeur d'eau de l'air [Magono et Lee, 1966; Hobbs, 1974]. Des études en laboratoire [Nakaya, 1954; Mason, 1971] ont par exemple montré que pour un degré de sursaturation donné, la forme des cristaux change si la température diminue. Les cristaux dendritiques [Pruppacher et Klett, 1980] (**figure IV.40**) se forment par exemple à des températures d'environ -15°C avec des sursaturations en vapeur d'eau très fortes, de l'ordre de 20% à 30%. Ce sont alors des monocristaux qui exposent essentiellement des faces cristallographiques correspondant aux plans de base (0001).

Lorsque la densité en gouttelettes d'eau surfondues augmente, elles peuvent geler instantanément au contact des noyaux de condensation. Ce phénomène, appelé givrage ("riming" en anglais), modifie la nature des cristaux de neige. Elle les rend polycristallins et leur donne l'aspect d'une pelote: on parle alors de *grésil* (**figure IV.40**). De même lorsque qu'un cristal précipite et traverse une zone où la densité de gouttelettes d'eau surfondues ou de particules glacées est importante, sa croissance se prolonge par agglutination d'autres particules plus petites, liquides ou solides [Hosler et Hallgren, 1961].

Une observation à la loupe binoculaire des échantillons de neige naturelle sur lesquels nos mesures d'adsorption ont été effectuées (§ I), montre des cristaux de neige d'aspect dendritique d'environ 5 mm de diamètre. Ils correspondent donc à des monocristaux obtenus par condensation de la vapeur d'eau par effet Bergeron. La présence d'un taux de givrage assez faible n'est cependant pas à exclure, car ces observations sont succinctes et n'ont pas été réalisées pour l'ensemble de l'échantillon.

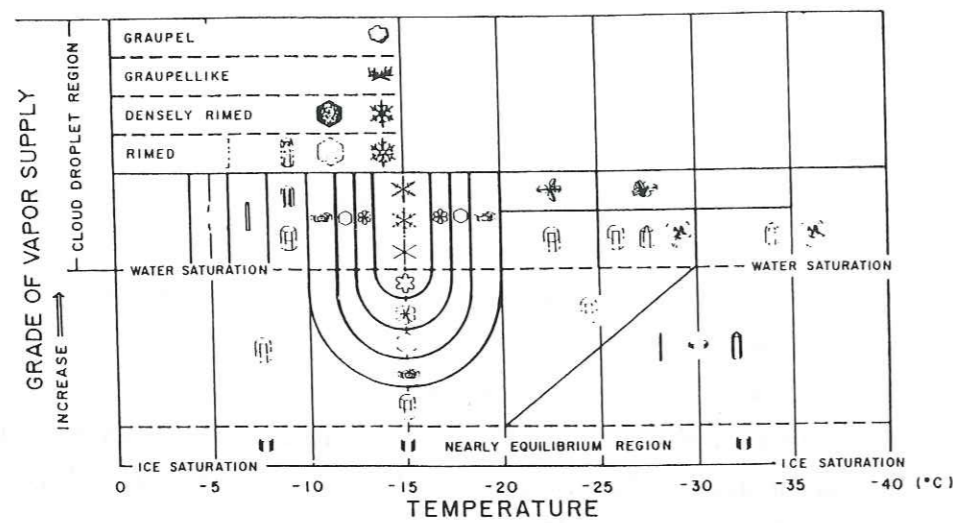


Figure IV.39: Synthèse des principaux type de croissance observée pour les cristaux de glace naturelle d'après différentes conditions de températures et de sursaturation de vapeur d'eau (d'après Magono et Lee, 1966)

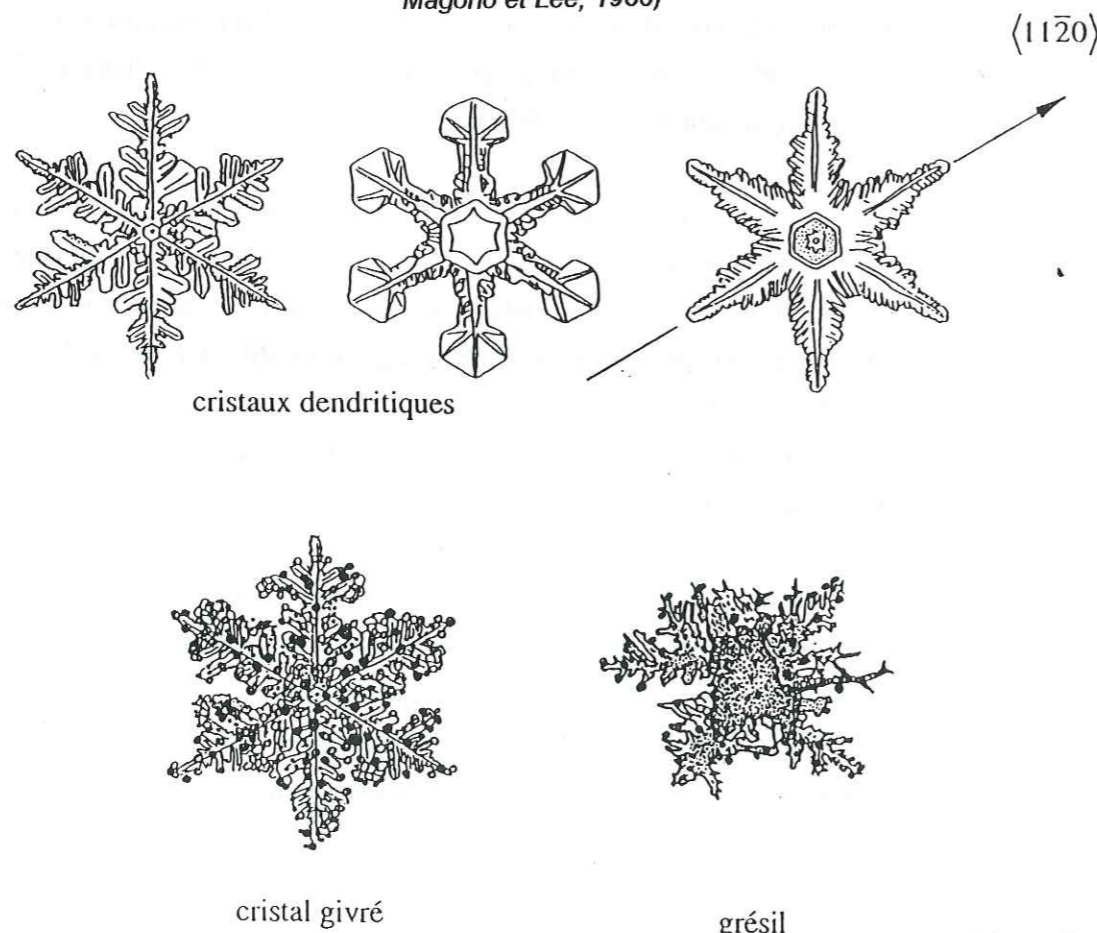


Figure IV.40: Schéma de différents types de neige: cristaux dendritiques, cristal dendritique givré et grésil.

### IV.3. Adsorption de la neige à forts recouvrements.

L'adsorption du méthane à 77,15K a été mesurée sur deux échantillons de neige naturelle. Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe précédent, une observation à la loupe binoculaire montre des cristaux bien développés de type "étoile" (ou dendritiques). Ils ont été collectés durant des chutes de neige à proximité de notre laboratoire à Grenoble (température extérieure de -2°C) ou en montagne, au-dessus de Grenoble, au Col de porte (température extérieure de -10°C). Les lieux de prélèvement ont été choisis pour leurs faibles ensoleillements, ce qui a permis d'éviter les phénomènes de fonte puis de regel qui auraient pu modifier la structure des cristaux. Les objets utilisés pour récupérer la neige ont été préalablement refroidis avant d'être utilisés.

Les échantillons prélevés sont transvasés dans une cellule porte-échantillon qui est immédiatement plongée dans un bain thermostaté à 195K. Un pompage est réalisé durant 20 min afin de désorber la plupart des impuretés atmosphériques ayant contaminé la surface (on atteint ainsi un vide d'environ  $10^{-4}$  torr). La cellule est ensuite plongée dans un bain d'azote liquide pour le stockage. Avant chaque mesure d'adsorption un pompage est effectué à 77,15K sur la neige jusqu'à l'obtention d'un vide d'environ  $10^{-6}$  torr: cette précaution permet d'assurer une décontamination suffisante de la surface pour ne pas introduire d'erreur dans le bilan molaire.

L'adsorption a été mesurée sur les échantillons n°13 et n°15 directement à la suite du prélèvement. Une partie de la neige (échantillon n°15) collectée durant le prélèvement effectué à Grenoble a été stockée 3 jours en chambre froide à -35°C.

#### IV.3.1. Adsorption à 77,15K.

Les isothermes d'adsorption à forts recouvrements obtenues pour chaque échantillon de neige sont reportées figure IV.41. Ils sont tous du type II dans la classification BET.

Les surfaces spécifiques  $S_{sp}$  des échantillons de neige fraîche sont calculées d'après les valeurs de  $N_m$  déduites de la droite BET (table IV.19). Ces surfaces sont assez reproductibles, la différence entre les deux échantillons de neige fraîchement récoltée n'est en effet que de  $0,04\text{m}^2/\text{g}$ . La surface spécifique de la neige stockée à -35°C (Ech n°15) est par contre réduite de moitié ( $S_{sp}=0,04\text{m}^2/\text{g}$ ).

Lorsque l'on trace les isothermes réduites  $N_{ads}/N_m$  (figure IV.42), les courbes sont confondues sur l'ensemble du domaine de  $\Theta$ , dans les limites de l'erreur expérimentale. Les valeurs de la chaleur nette d'adsorption  $\Delta Q$  ont été calculées et confirment, malgré une

incertitude expérimentale plus importante due aux faibles surfaces spécifiques des échantillons, l'invariabilité de la capacité d'adsorption du méthane sur la neige à forts recouvrements.

**IV.3.2. Adsorption à 87,1K.**

L'adsorption du méthane à 87,1K a ensuite été mesurée sur l'échantillon de neige recuite n°15 (table IV.20). La valeur de  $N_m$  calculée à cette température est sensiblement équivalente à celle obtenue à partir de l'isotherme à 77,15K.

On peut donc conclure qu'à forts recouvrements, l'adsorption du méthane à basses températures n'est pas affectée par l'origine de l'échantillon étudié. Les propriétés de surfaces, impliquées dans l'adsorption à forts recouvrements, semblent donc indépendantes des conditions de formation et de l'histoire thermique de la neige. Cette invariabilité confirme les conclusions tirées de l'étude concernant les glaces fabriquées au laboratoire.

**IV.4. Adsorption à faibles recouvrements.**

**IV.4.1. Adsorption à 77,15K.**

Sur chacun des échantillons précédemment étudiés, nous avons mesuré l'adsorption du méthane à faibles recouvrements. Comme pour les mesures effectuées sur les autres types de glaces, nous avons vérifié que les isothermes d'adsorption obtenues à faibles recouvrements constituaient le prolongement en recouvrements et en pressions de celles obtenues sur le même échantillon à recouvrements plus élevés (figure IV.43).

Les isothermes réduites à faibles recouvrements sont représentées sur la figure IV.44: des variations assez faibles peuvent être constatées. Les capacités d'adsorption à 77,15K des neiges fraîchement récoltées semblent donc assez similaires à faibles recouvrements. Le recuit thermique (à -35°C) provoque une diminution irréversible de la surface spécifique de la neige, mais la précision de nos mesures ne permet pas de constater une évolution significative des capacités d'adsorption.

**IV.4.2. Adsorption à 87,1K.**

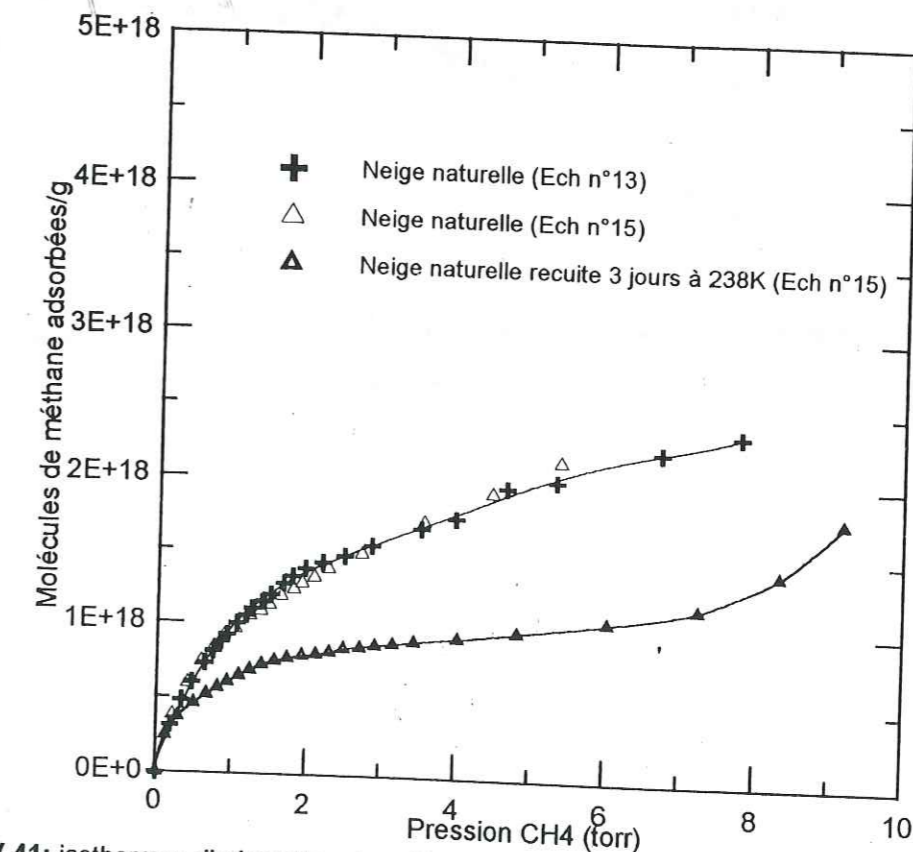
Une mesure a été effectuée à 87,1 K sur l'échantillon de neige naturelle n°15 pour des faibles recouvrements. La température étant plus élevée, les quantités adsorbées sont plus faibles et l'incertitude sur  $N_{ads}$  est plus importante comme le montre la figure IV.45. L'évolution de la chaleur isostérique a pu être calculée à faibles recouvrements. Cette évolution

**Table IV.19:** Caractéristiques des échantillons de neige fraîchement collectée.

N° ech	Masse (g)	$N_m$ (molécules/g)	CBET	$\Delta Q$ (J/mol)	$S_{sp}$ ( $m^2/g$ )
13	7	$8,29 \cdot 10^{17}$	20,38	1933,6	0,159
15	5	$6,25 \cdot 10^{17}$	19,9	1918,7	0,12

**Table IV.20:** Caractéristiques de l'échantillon n°15 de neige naturelle recuit pendant 3 jours à -35°C

	T=77,15K			T= 87K		
	$N_m$ (molécules/g)	CBET	$\Delta Q$ (J/mol)	$N_m$ (molécules/g)	CBET	$\Delta Q$ (J/mol)
Neige naturelle recuite à -35°C (Ech n°15)	$6,25 \cdot 10^{17}$	19.9	1918.7	$7 \cdot 10^{17}$	15.6	1990.0



**Figure IV.41:** isothermes d'adsorption du méthane à 77,15K sur des échantillons de neige naturelle.

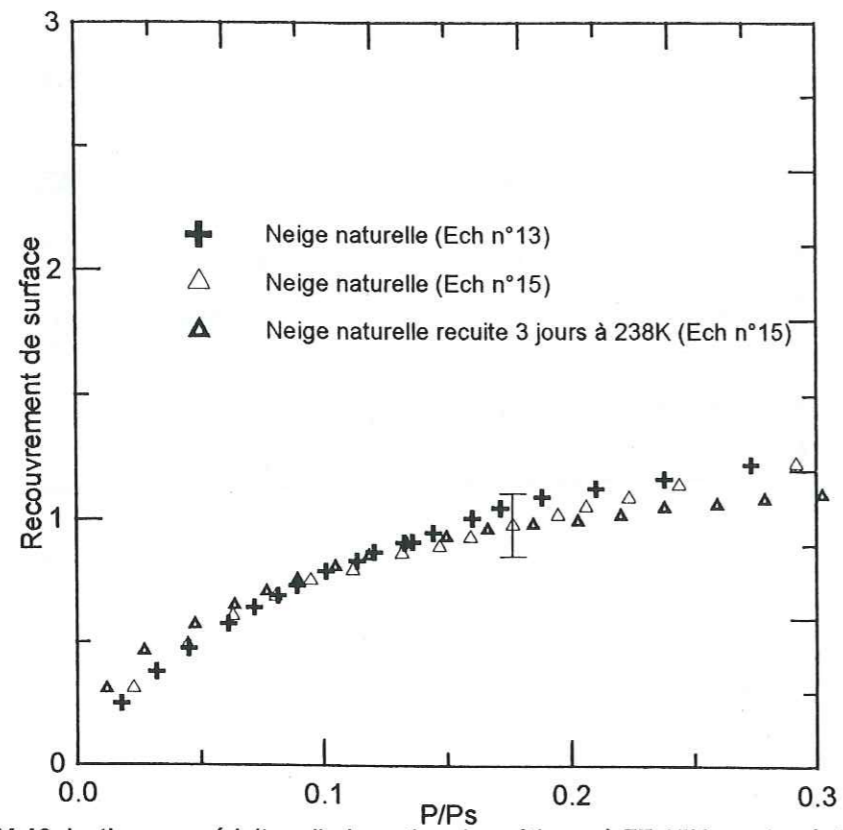


Figure IV.42: isothermes réduites d'adsorption du méthane à 77,15K sur des échantillons de neige naturelle.

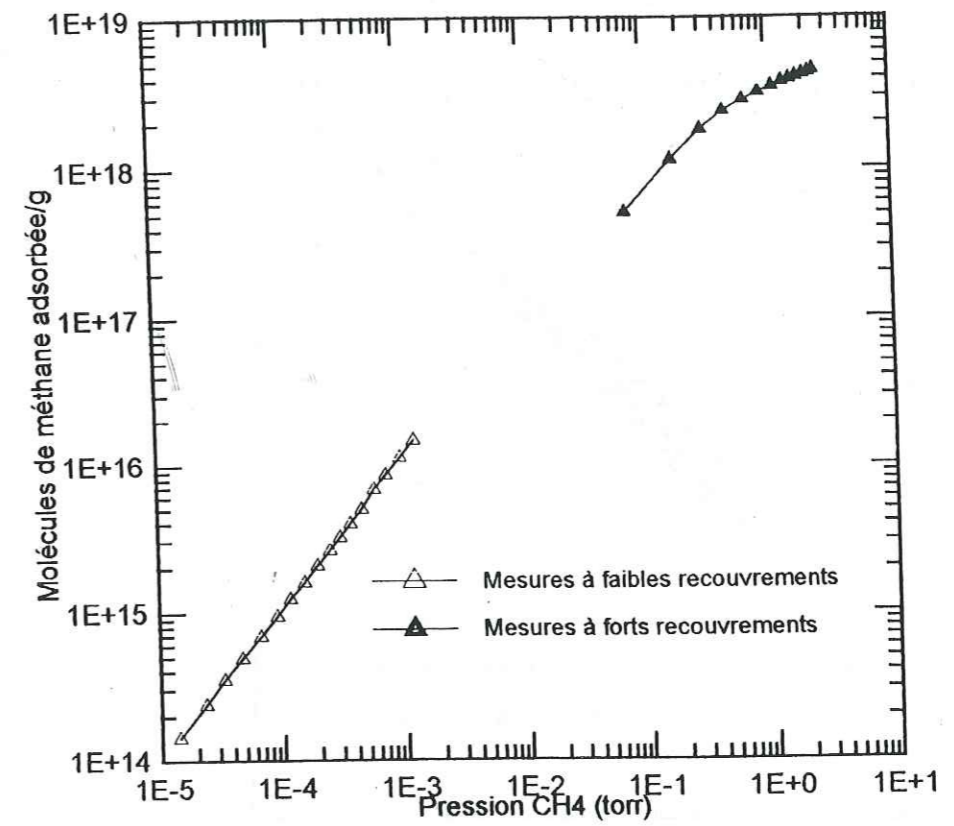


Figure IV.43: Isothermes d'adsorption du méthane à 77,15K à forts et faibles recouvrements de surface mesurées sur des échantillons de neige naturelle.

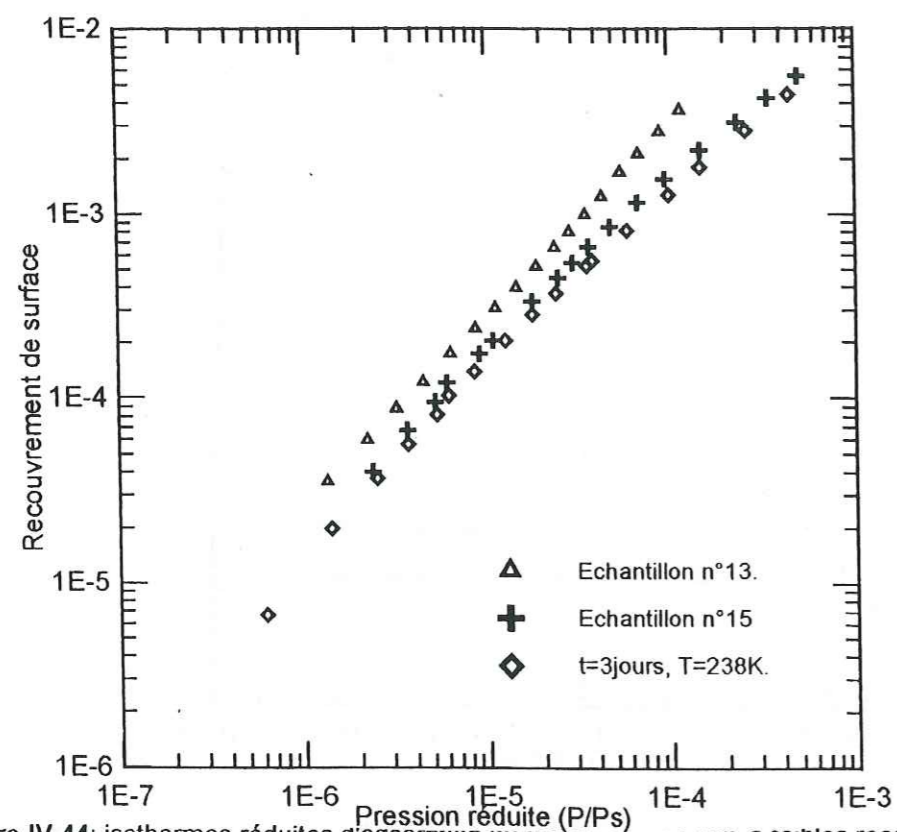


Figure IV.44: isothermes réduites d'adsorption du méthane à 77,15K à faibles recouvrements sur des échantillons de neige naturelle.

#### IV.5.Comparaison avec les glaces artificielles.

##### IV.5.1.Adsorption à forts recouvrements.

L'adsorption du méthane à 77,15 K à forts recouvrements a permis de montrer que la surface spécifique de la neige est comprise entre  $0,2\text{m}^2/\text{g}$  et  $0,04\text{m}^2/\text{g}$ . Ces valeurs sont cohérentes avec celles qui sont calculées à partir de la dimension des cristaux de neige [Prupacher et Klett, 1980]. De plus ces valeurs sont en accord avec les surfaces mesurées par Adamson et Dormant (1967) avec l'adsorption de  $\text{N}_2$  à 77,15K.

A forts recouvrements, les isothermes réduites d'adsorption du méthane à 77,15K sont tout à fait comparables pour tous les types de glaces. Cette équivalence est confirmée par les valeurs de la chaleur nette d'adsorption BET. Les faces cristallographiques de la surface de la neige sont en effet essentiellement de type basal (0001). Or, à forts recouvrements, la neige adsorbe le méthane de la même façon que la glace broyée qui possède en surface une distribution de plans cristallographiques à caractère aléatoire. Ces résultats confirment la conclusion tirée des précédents résultats, selon lesquelles le méthane s'adsorbe de façon similaire sur la plupart des faces cristallographiques de surface.

Cette conclusion est en total désaccord avec l'étude qui a été réalisée par Adamson et Dormant (1966). Leurs mesures d'adsorption de l'Azote à 77,15K sur la neige conduisent à des isothermes de type III avec des chaleurs nettes BET nulles ou proche de zéro qui traduisent une énergie d'adsorption ( $E_{\text{ads}}$ ) équivalente ou inférieure à l'énergie de condensation du gaz ( $E_L$ ). Nos mesures réalisées avec le méthane révèlent au contraire une adsorption plus forte, où le gaz se lie préférentiellement avec la surface de la glace avant de s'adsorber en multicouche.

Pour expliquer ces résultats, Adamson et Dormant (1966) considèrent que la surface de la neige naturelle correspond à une surface "complètement recuite" où la plupart des molécules d'eau ont pu adopter une configuration énergétique stable. Ils considèrent également que les irrégularités géométriques du cristal sont réduites car un arrondissement (ou lissage) des dendrites se produit. Dans ces conditions la surface de la neige est considérée comme le stade ultime de restructuration de la surface de glace [Adamson, 1966; Ocampo, 1987], à partir duquel plus aucune évolution n'est possible. La surface de la neige est ainsi considérée comme étant très stable par rapport à l'aire qu'elle développe et par rapport aux interactions qu'elle établit avec les molécules du gaz. Les recuits ultérieurs ne modifient plus la structure de sa surface et l'adsorption conduit à des isothermes du type III.



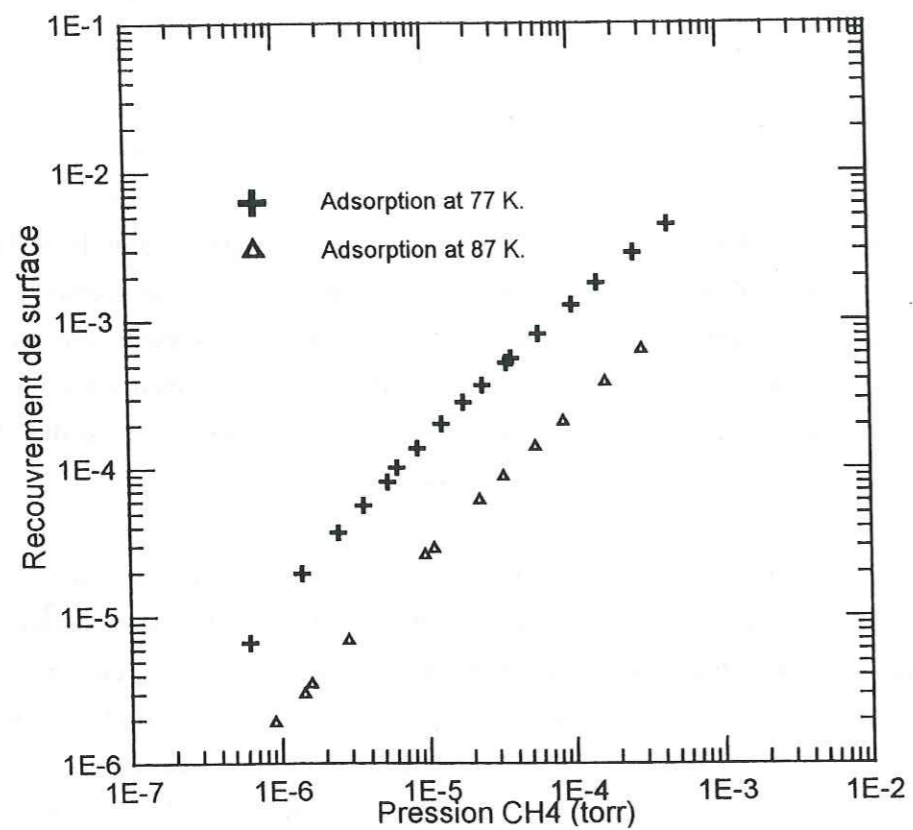


Figure IV.45: Isothermes d'adsorption du méthane à 87,1K à faibles recouvrements de surface mesurées sur des échantillons de neige naturelle.

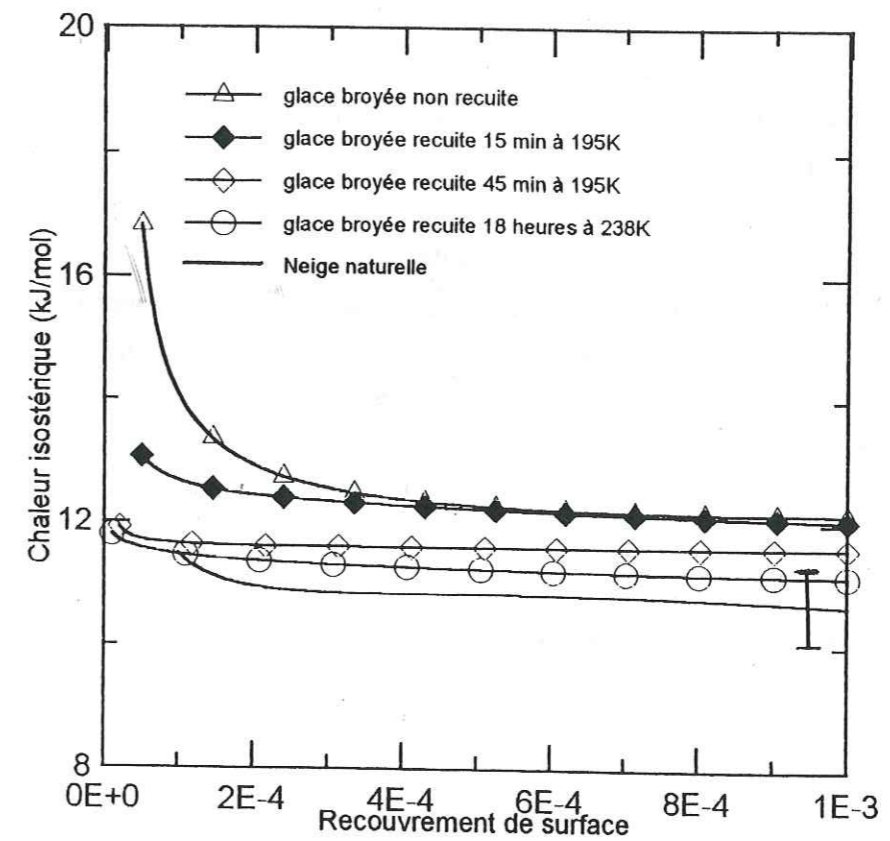


Figure IV.46: chaleurs isostériques d'adsorption du méthane calculées entre 77,15K et 87,1K à faibles recouvrements sur l'ensemble des échantillons de glaces étudiés.

Nos mesures montrent que les surfaces des échantillons de neige que nous avons utilisés n'ont pas pu atteindre cet état car les isothermes réduites sont du type II, et les chaleurs nettes d'adsorption sont comparables à celles des autres glaces que nous déjà avons étudiées.

Comme nous l'avons vu précédemment (§I), le fait de travailler avec un solide dont la surface est inférieure à  $1,5 \text{ m}^2$  produit une erreur qui conduit à sous-estimer la valeur de la constante BET C. Les mesures d'adsorption de l'azote à 77,15K effectuées par Adamson, l'ont été sur des échantillons de neige dont la surface totale ne dépassait pas  $1,3 \text{ m}^2$ . Il est donc possible que leurs mesures aient été affectées par ce type d'artefact, et que leurs estimations de  $\Delta Q$  soient inférieures aux valeurs réelles, ce qui permettrait d'expliquer que les isothermes soient de type III.

D'autre part comme nous l'avons déjà remarqué, les isothermes d'Adamson et Dormant sont sommaires et utilisent peu de points (entre 3 et 6) pour le calcul des paramètres de la droite BET, d'où un important risque d'erreur.

La comparaison des conditions dans lesquelles ont été effectuées notre étude de l'adsorption de gaz sur la neige naturelle et celle d'Adamson et Dormant (1969) confirme la possibilité que la perte du pouvoir d'adsorption à forts recouvrements soit due à un artefact expérimental. D'après nos résultats, la neige possède une capacité d'adsorption identique à celle de l'ensemble des autres glaces qui ont déjà été étudiées à hautes pressions et à forts recouvrements.

#### IV.5.2. Adsorption à faibles recouvrements.

A faibles recouvrements, les isothermes d'adsorption mesurées sur la neige naturelle et sur les glaces synthétisées au laboratoire (recuites ou non recuites) sont différentes (figure IV.47 et IV.48). La neige naturelle et la glace broyée non recuite présentent des capacités d'adsorption à peu près similaires. Par contre, l'adsorption mesurée sur les glaces aérosols et sur les glaces broyées recuites est moins importante. Pour une pression de méthane d'environ  $10^{-5}$  torr, la glace broyée recuite 15 min à 195K, adsorbe 3 fois moins que la neige, et la glace broyée recuite à  $-35^\circ\text{C}$  10 fois moins. La capacité d'adsorption de la glace aérosol fraîche quant à elle est 1,4 fois plus faible que celle de la neige.

L'évolution de la chaleur isostérique d'adsorption de  $\text{CH}_4$  sur la neige naturelle a été calculée à partir des isothermes d'adsorption obtenues à 77,15K et 87,1K. Ce calcul indique des valeurs de  $q^{\text{st}}$  inférieures à celles de la glace broyée recuite à 238K.

Ces valeurs doivent cependant être interprétées avec précautions, car comme les barres d'erreurs l'indiquent (figure IV.47), l'incertitude sur  $q^{\text{st}}$  est importante sur l'ensemble de la gamme de recouvrements de surface étudiés. Le calcul des chaleurs isostériques nécessite donc une grande précision par rapport aux mesures des quantités de gaz adsorbées, ce qui est difficile lorsque les surfaces sont faibles. Malgré l'utilisation d'une quantité importante de neige, nous n'avons pas pu obtenir une précision suffisante pour interpréter correctement nos calculs de  $q^{\text{st}}$ .

Pour étudier l'aspect énergétique de l'adsorption de  $\text{CH}_4$  sur la neige naturelle, nous nous sommes donc limité à une comparaison de la forme des isothermes réduites. Malgré les nombreuses incertitudes qui persistent, nous dire que l'adsorption du méthane sur la neige naturelle semble comparable, à 77,15K (et 87,15K), à celle qui est mesurée sur la glace broyée non recuite.

#### IV.6. La surface de la neige.

Cette étude comparative des isothermes d'adsorption réduites indique que le comportement de la neige par rapport à l'adsorption est proche de celui des glaces broyées non recuites. Ce résultat est surprenant car il indique que la surface des cristaux de neige possède une forte hétérogénéité énergétique comparable à celle que l'on trouve sur une surface de glace créé par un traitement mécanique brutal. Pour tenter d'expliquer cette similitude, nous avons recherché quels pouvaient être les types de défauts de surface présent sur la neige.

##### IV.6.1. Les dislocations émergentes.

De nombreuses études indiquent que la neige ne peut pas posséder une forte concentration de dislocations. Les mesures par topographie X, réalisées par McKnight et Hallet (1968), ont montré que des cristaux de glace formés par condensation de vapeur d'eau entre  $-1,5^\circ\text{C}$  et  $-15^\circ\text{C}$ , dans des conditions proches de la sursaturation, possèdent généralement peu de défauts. Mizuno (1968) a réalisé, avec la topographie X et la méthode de Laue, le même type d'étude sans détecter d'importantes densités de défauts. Une glace obtenue par condensation lente de vapeur d'eau peut donc être assimilées à un cristal parfait.

Ces mesures permettent donc d'exclure les fortes densités de dislocations pour les glaces formées par condensation de vapeur d'eau, donc la neige ne possède probablement pas une forte densité de dislocations.

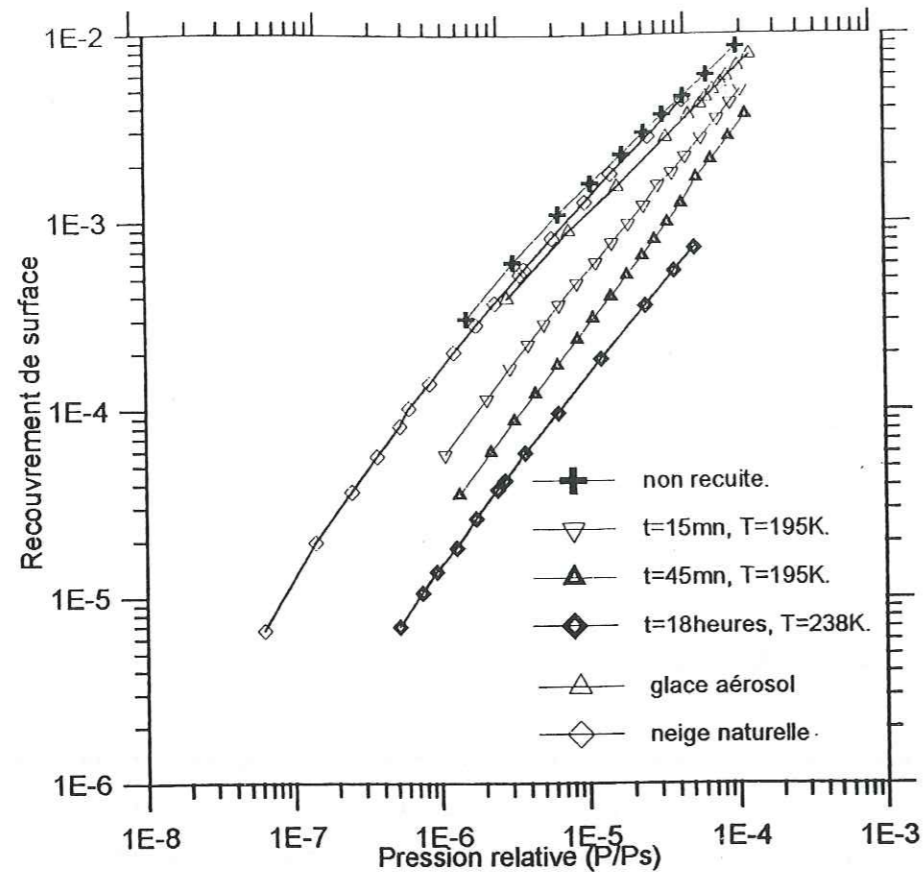


Figure IV.47: Isothermes réduites du méthane mesurées à 77,15K sur l'ensemble des types de glaces étudiées.

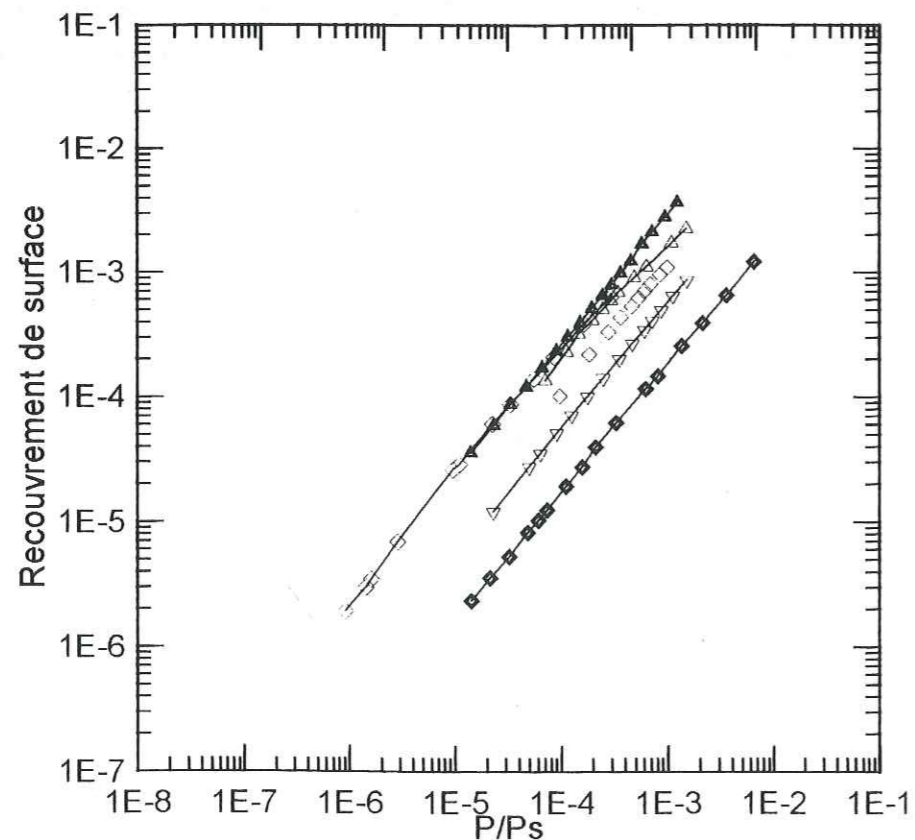


Figure IV.48: Isothermes réduites du méthane mesurées à 87,15K sur l'ensemble des types de glaces étudiées.

Les dislocations ne permettent donc pas expliquer le fait que la glace broyée et la neige naturelle conduisent à des isothermes d'adsorption réduites similaires. De plus, les températures proches de 0°C dans lesquelles séjournent les cristaux de neige font que même si les dislocations sont présentes au départ, elles vont disparaître très rapidement.

#### IV.6.2. Présence de groupements hydroxyles non compensés.

Dans les paragraphes précédents, nous avons également supposé que des groupements hydroxyles libres pouvaient être présents en surface. Cette hypothèse a été écartée car les fortes températures que rencontre la neige au cours de son histoire thermique (elle a été collectée à 271K), lui impose une telle dynamique de surface que la présence de ce type de défauts est à exclure (Chapitre I). De plus nous avons déjà vu lors de l'étude de la surface des glaces fabriquées au laboratoire, les groupements hydroxyles non compensés ne permettaient pas d'expliquer les hausses de l'adsorption observées à faibles recouvrements car le méthane est une molécule apolaire.

#### IV.6.3. Présence d'irrégularités géométriques de surface.

Le degré d'irrégularités de surface peut être caractérisé par une dimension fractale [Mandelbrot, 1982; Avnir et al., 1984]. Les cristaux de neige dendritiques font partie des matériaux pouvant posséder de telles surfaces. Cette structure fractale rend possible la présence de fortes densités de marches et d'autres irrégularités de surfaces et permet de supposer l'existence de faces cristallographiques à indices de Miller-Bravais élevés. Ce type de faces ne serait présentes qu'en faibles proportions, et n'affecterait ainsi que les propriétés d'adsorption de la glace mises en jeu lors de la formation des faibles recouvrements.

#### IV.6.4. Effet de l'incorporation d'impuretés atmosphériques.

La présence d'impuretés atmosphériques [Barrie, 1992; Valdez et al., 1989; Sigg et al., 1992; Silvente et Legrand, 1995] peut également être invoquée. Au cours de leur croissance ou de leur chute, les cristaux de neige peuvent piéger un certain nombre de composés atmosphériques sous la forme de gaz ou d'aérosols. Ces impuretés sont incorporées dans la neige grâce à différents processus physico-chimiques tels que la co-condensation de la

vapeur d'eau et du gaz, l'incorporation en surface, la diffusion en volume ou encore la capture lors d'impacts avec des aérosols.

Ces composés en se localisant en surface vont créer des zones où l'adsorption sera modifiée car les interactions ne se feront plus entre le gaz et la surface, mais entre la molécule de gaz et une impureté incorporée.

Nos échantillons de neige n'ont pas été analysés pour déterminer le degré de cette contamination, cependant des analyses par chromatographie ionique ont déjà été effectuées dans notre laboratoire sur d'autres échantillons de neige prélevés sur différents sites dans les Alpes. Ces analyses ont révélé la présence d'impuretés avec des fractions molaires comprises entre  $5.10^{-7}$  et  $5.10^{-6}$  [Delmas, 1989]. Des composés minéraux insolubles, indécélabes par chromatographie ionique, sont également présents avec des fractions de l'ordre de  $10^{-6}$  [De Angelis et Gaudichet, 1990]. Les composés organiques sont probablement incorporés mais très peu de données sont disponibles à l'heure actuelle. Nous pouvons donc raisonnablement envisager la présence de telles impuretés dans nos échantillons.

#### IV.6.5.conclusion.

Cette étude nous a principalement montrée que la surface de la neige naturelle possédait à 77,15K et 87,1K une capacité d'adsorption comparable à celle de la glace broyée non recuite. Nous avons pu constater également que ces échantillons de neige étaient plus adsorbants à 77,15K que les glaces formées par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues, ainsi que les différentes glaces broyées recuites. Ce résultat est surprenant car nous nous attendions à ce que la neige, vu les températures élevées (proche de 0°C) qu'elle a pu rencontrer, possède des propriétés de surface plus proches de celles des glaces recuites précédemment étudiées.

De la comparaison des isothermes d'adsorption de  $CH_4$  obtenues sur la neige avec celles des autres glaces (§ II et § III), nous avons déduit que les dislocations émergentes en surface et les groupements hydroxyles libres ne pouvaient pas expliquer la capacité d'adsorption de la neige. Par contre la présence d'irrégularités géométriques de surface, et la contamination des cristaux de neige par des impuretés atmosphériques peuvent être à l'origine de cette forte adsorption. Cependant pour plus de certitudes, et si l'on veut connaître de façon plus précise la relation potentielle qui existe entre la présence des impuretés incorporées dans la neige et ses propriétés de surface, il est nécessaire de réaliser des mesures précises de cette contamination.

## V.LA SURFACE DE LA GLACE.

Au cours de ce travail nous avons voulu déterminer l'influence de la méthode de préparation et des recuits thermiques de la glace sur ses propriétés d'adsorption. Pour cela nous avons sondé à basses températures (77,15K et 87,1K) les surfaces de différentes glaces, fabriquées au laboratoire et naturelles. La méthode utilisée consiste à mesurer l'adsorption du méthane à 77,15K et 87,1K. Les glaces qui ont été étudiées sont des glaces broyées mécaniquement à 77,15K, obtenues par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues et des échantillons de neige naturelle.

A forts recouvrements, les mesures d'adsorption du méthane sont comparables quel que soit le type de glace utilisé. Cette similitude s'est traduite par une valeur de la chaleur nette d'adsorption DQ invariable.

La surface de la glace fraîchement broyée est probablement composée d'une distribution aléatoire de faces cristallographiques, alors que la surface de la neige naturelle est principalement constituée de plans de base (0001). De la similitude des isothermes réduites d'adsorption, nous avons conclu que la plupart des faces cristallographiques de surface de la glace adsorbait, à 77,15K et 87,1K, le méthane avec une énergie similaire. L'existence de faces cristallographiques adsorbant le gaz de façon plus intense n'est pas à exclure, mais leurs densités seraient si faibles, que l'adsorption à forts recouvrements ne s'en trouverait pas affectée.

Par contre, à faibles recouvrements, des différences apparaissent indiquant que la méthode de fabrication de la glace affecte ses propriétés d'adsorption. La glace broyée non recuite et la neige naturelle ont une capacité d'adsorption semblable, alors que la capacité d'adsorption de la glace obtenue par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues est 4 fois plus faible. Les recuits thermiques à 195K et 238K réduisent également le pouvoir adsorbant de la glace.

Ces différences constatées à faibles recouvrements ont été attribuées à l'existence de différentes densités de défauts de surfaces qui ont pu être générés lors de la formation de la glace. Les défauts de surface permettant d'expliquer ces différences sont probablement des émergences de joints de grains pour les glaces aérosols, des marches et autres irrégularités de surface, pouvant se regrouper en faces cristallographiques à indices de Miller-Bravais élevés pour la glace broyée. Des microfissures et une amorphisation superficielle de la glace ont également été évoquées.

La structure fractale des cristaux de neige permet de supposer également la présence de faces cristallographiques à indice de Miller-Bravais élevés. Mais c'est surtout la présence

atmosphériques incorporées à la surface des cristaux de neige qui semble contribuer à la forte adsorption de CH<sub>4</sub> par la neige.

Le principal effet des recuits thermiques est d'augmenter la mobilité des molécules en surface, et de favoriser les réarrangements moléculaires. De plus le métamorphisme de la glace peut produire des cycles de sublimation-recristallisation par diffusion de vapeur, qui tendent à lisser la surface des grains. Ces phénomènes provoquent une diminution, voire une disparition, des défauts de surface qui sont énergétiquement instables en surface. La diminution de la capacité d'adsorption de la glace broyée à faibles recouvrements lors des recuits thermiques à 195K et 238K, a donc été attribuée à la disparition de ces défauts de surface.

Des études structurales détaillées sont nécessaires pour déterminer le type de défauts de surface réellement responsable des différentes propriétés de surface des glaces étudiées ici. Cependant, cette étude a montré que la méthode de préparation de la glace et son histoire thermique influent sur ses propriétés d'adsorption des gaz à 77,15K et 87,1K. Avec les mesures d'adsorption réalisées sur les échantillons de neige naturelle, nous avons montré qu'à basses températures la glace formée naturellement dans l'atmosphère pouvait dans certains cas posséder des propriétés d'adsorption qui varient selon son mode de formation et son origine.

Lorsque ces glaces sont placées à des températures plus élevées d'intérêts atmosphériques, elles conservent probablement ces différences d'adsorption. En effet, en dessous de 235K, la surface de la glace est encore relativement stable et ne possède pas encore des propriétés de couche quasi-liquide. Au-dessus de cette température la surface devient très désorganisée, mais des mesures ellipsométriques ont permis de montrer que les faces cristallographiques prismatiques et de base pouvaient encore être distinguées.

On peut donc supposer que, même à des températures d'intérêts atmosphériques (188K-273K), l'adsorption du gaz par la glace peut dépendre de son mode de formation et des températures qu'elle a rencontrées au cours de son histoire.

## VI. IMPLICATIONS ATMOSPHERIQUES.

Cette étude de la surface de la glace nous a permis de montrer que la méthode de préparation et son histoire thermique influent sur les propriétés d'adsorption de la glace à 77,15K et 87,1K.

La connaissance actuelle des propriétés de surface de la glace suggère que des différences d'adsorption doivent également se produire (§V) aux températures d'intérêts atmosphériques, entre 188K et 273K. Nos déductions semblent indiquer que les glaces qui se

forment dans l'atmosphère par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues (givrage) ou par croissance depuis la phase gazeuse [Lamb et Scott, 1974; Colbeck, 1983] pourraient donc avoir des propriétés d'adsorption différentes. Il est donc nécessaire de connaître les modes de formation de la glace dans l'atmosphère.

### VI.1. La formation de la glace troposphérique.

La formation de cristaux de glace dans la troposphère peut se faire par condensation de vapeur d'eau [Isono, 1959]. Pour cela, la présence de noyaux de condensation autour desquels la glace peut croître [Mossop et Ono, 1969; Mossop et Heffernan, 1967] est nécessaire (noyaux glaçogènes) Comme nous l'avons vu lors de la description des cristaux de neige, un cristal peut grandir dans un nuage s'il est dans une situation de sursaturation par rapport à la glace [Masson, 1953; Nakaya, 1954; Kuroiwa, 1955;]

Les cristaux de neige dendritiques [Magono, 1953; Mason, 1953; Sei, 1989] ne se forment qu'à des températures supérieures à -20°C. Ils peuvent subir des collisions et fusionner localement pour devenir des flocons de neige composés de multiples cristaux. Ils peuvent également tomber à travers un nuage et heurter des gouttes d'eau qui vont immédiatement geler à leur contact (givrage) [Nakaya et Terada, 1935; Isono, 1959; Fletcher, 1962; Brownscome et Hallett, 1967].

En dessous de -20°C, la formation des cristaux dendritiques n'a pas lieu. On trouvera plutôt des cristaux de glace individuels [Marshall et Langleben, 1954; Colbeck, 1983; Sei, 1989]. Les surfaces de ces cristaux de glace sont alors parfaitement développés, ce qui indique une croissance lente à partir de la phase vapeur. Ce type de cristaux se rencontre principalement dans les nuages troposphériques et se forme à des altitudes relativement élevées.

Ainsi, les cirrus [Heymsfield et Knollenberg, 1972; Heymsfield, 1977; Platt et al., 1989], sont observés à des altitudes comprises entre 8 km et 15 km, ce qui correspond à des températures variant entre -45°C et -60°C. Dans ces nuages, les monocristaux de glace ont des tailles comprises entre 100 µm à 500 µm. Les dimensions et les formes de ces cristaux (figure IV.40) dépendent principalement de la température et des conditions de sursaturation [Marshall et LanNakaya, 1954; Lamb et Scott, 1974; Sei, 1989]. En général on trouve:

-Des plaquettes, qui se forment lorsque l'humidité relative est élevée. Elles constituent environ 25% des particules des cirrus [Heymsfield et Knollenberg, 1972]. Leur épaisseur

est comprise entre 10 mm et 20 mm et leurs diamètres sont de l'ordre de quelques centaines de micromètres. La majorité des faces cristallographiques exposées par ces cristaux correspond au plan de base (0001).

-Les colonnes et les prismes, constituent environ 75% des particules des cirrus [Heymsfield et Knollenberg, 1972]. Ils se forment dans des conditions de sursaturation en vapeur d'eau plus faibles. Ce sont généralement des prismes creux d'environ 100mm de diamètre, qui se sont allongés selon l'axe c. Leur longueur peut atteindre 500mm. Les plans exposés sont plutôt des plans prismatiques.

-On trouve également des polycristaux pouvant aller jusqu'à 1 mm. Ils sont obtenus suite à l'assemblage de plaquettes et de colonnes.

Les concentrations de cristaux de glace qui ont été mesurées pour des cirrus [Heymsfield et Knollenberg, 1972; Gayet et al., 1996] sont de l'ordre de  $10^4/m^3$  et les teneurs en glaces, comprises entre 50 et 200  $mg/m^3$ , varient selon les conditions de formation du nuage [Heymsfield et Knollenberg, 1972].

Si les cristaux de glace tombent au travers d'un nuage contenant une grosse quantité d'eau, le phénomène de coagulation peut être très important et des particules beaucoup plus grandes [Nakaya et Terada, 1935; Reynolds, 1952; Magono, 1953], comme les particules de grêle, peuvent se former.

La glace peut donc se former dans la troposphère selon deux principaux modes de croissance: la condensation à partir de la phase vapeur et le givrage. La contribution de chacun de ces modes dépend des conditions de température et de sursaturation lors de sa croissance. Elle dépend également des turbulences et des vents ascendants qui peuvent déplacer la glace à l'intérieur du nuage [Podzimek, 1965]. Dans l'atmosphère, les conditions de formation de la glace peuvent donc être extrêmement variés.

### VI.1.2. La formation de la glace dans la stratosphère.

Des nuages peuvent se former à des altitudes correspondant à la stratosphère, notamment au-dessus de chacun des deux pôles [Stanford et Davis, 1974]. Ils ont été récemment observés par satellites (système SAM II à bord du satellite Nimbus 7). Ils se forment grâce aux conditions de température qui règnent dans la stratosphère: ils n'apparaissent que lorsque la température est inférieure à 195K [McCormick et al., 1982].

On a pu les observer à une vingtaine de kilomètres d'altitude le plus fréquemment au-dessus du continent antarctique [McCormick et al., 1982; McCormick et Trepte, 1986]. Ils

mesurent généralement 10 à 100 km de long et peuvent atteindre plusieurs kilomètres d'épaisseur. On distingue principalement deux types de nuages:

-Les nuages stratosphériques polaires qui se forment au cours du lent refroidissement de la stratosphère durant l'hiver polaire. Les particules qui les composent sont de deux types: un type composé de mélanges liquide ou solide d' $H_2O$  et d' $HNO_3$  (PSC de type I) [Fahey et al., 1989; Hanson et Mauersberger, 1988; McKenzie et al., 1995] l'autre de glace (PSCs de type II) [Toon et al., 1986; Turco et al., 1989; Goodman et al., 1989].

-Les nuages de nacre [Toon et Turco, 1996] qui se forment entre 15 et 30 km d'altitude. Ce sont des nuages de type orographique qui peuvent se former à toutes les latitudes au-dessus des régions montagneuses, mais qui ont également été observés au-dessus des régions polaires.

### -a- Les nuages stratosphériques polaires (PSCs).

#### -Conditions de refroidissement-

La stratosphère polaire est caractérisée par de très faibles températures et de très faibles pressions de vapeur d'eau. Cette sécheresse de l'atmosphère fait que les nuages stratosphériques polaires ne vont apparaître que lorsque la température de l'air est suffisamment basse (inférieure en moyenne à 193K). De telles températures sont atteintes parfois au cours de l'hiver antarctique et arctique.

En hiver durant la nuit polaire, l'absence de rayonnement solaire fait subir aux masses d'air de la stratosphère antarctique un important refroidissement qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 188K. A cette absence de rayonnement solaire s'ajoute la formation d'un tourbillon polaire, appelé vortex polaire, qui confine les masses d'air froides au-dessus de l'antarctique. Ce tourbillon est provoqué par la différence de température entre les régions tempérées des moyennes latitudes et la région polaire. Il se forme une sorte de barrière dynamique qui piège les masses d'air froides à l'intérieur du tourbillon et les empêche de se réchauffer par échange convectif.

#### -Formation des particules de glace des PSCs de type II-

Le mécanisme de formation de ces nuages consiste en une condensation des constituants gazeux sur des particules d'aérosols en suspension dans la stratosphère. Ainsi lorsque la température atteint 195K à l'intérieur du vortex polaire, les particules des PSCs de type I se forment par co-condensation d'acide nitrique et d'eau sur des aérosols sulfatés. Ces aérosols sont d'origine biologique ou humaine [Steele et al., 1983; Turco et al., 1989]. Ils sont

transportés de la troposphère vers la stratosphère, et peuvent également provenir des rejets d'éruptions volcaniques.

Les particules de type I peuvent être à l'état liquides ou solides [Hanson et Mauersberger, 1988; Tolbert et Middelbrook, 1990; Ji et Petit, 1993] et composées de trihydrate d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ ) ou de dihydrate d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Les cristaux de glace composant les PSCs de type II se forment par condensation de vapeur d'eau sur les particules de types I à des températures plus basses inférieures à 188K.

Ils ont généralement des formes de colonnes d'environ 8 mm de largeur et 20mm de longueur [Goodman et al., 1989]. Les particules de PSCs de type I sont par contre plus nombreuses mais de taille inférieure [Turco et al., 1989] avec des diamètres de l'ordre de 0,3mm.

Les quantités de particules de type II présentes dans la stratosphère sont beaucoup moins importantes que celles des PSCs de type I. La densité peut atteindre  $2 \cdot 10^{-4}/\text{cm}^{-3}$  alors qu'elle est seulement de  $2,2/\text{cm}^{-3}$  pour les particules de type I [Turco, 1989]. Cette différence provient du fait que les très basses températures nécessaires à la formation des particules de type II sont difficiles à atteindre, ainsi qu'à la faible sursaturation en vapeur d'eau qui rend la croissance de ces cristaux lente. Ainsi seul un petit nombre de particules peuvent se former et vont grossir plus.

#### **-b-Les nuages de nacrés.**

Ces nuages, plus anciennement connus, sont observés dans la stratosphère à des altitudes comprises entre 15 et 30 km. Contrairement au PSCs de type I et II, ils se forment lors du refroidissement rapide des masses d'air, suite à l'injection dans la stratosphère de masses d'air troposphériques des régions montagneuses et ventées. Quand les vents soufflent au-dessus des montagnes, celles-ci créent un réseau d'ondes stationnaires qui injecte les masses d'air troposphériques dans la stratosphère. La détente et le refroidissement rapide des masses d'air (jusqu'à 188K) permettent aux nuages de glace de se former au sommet des ondes [Toon et Turco, 1996].

Etant créé par un réseau d'ondes stationnaires, les nuages de nacre sont immobiles. Ils présentent ainsi la particularité d'être alimentés en permanence en vapeur d'eau par les vents qui les traversent. Celle-ci se condense sur les particules de glace en suspension jusqu'à ce que leurs diamètres atteignent une taille suffisante pour précipiter.

#### **V.1.4. Traînés de condensation des avions.**

##### **-a-Les traînés de condensations des avions.**

L'impact du trafic aérien sur la chimie atmosphérique n'est pas négligeable. Ce problème a été soulevé dans les années 70 [Harrison, 1970; Widhop et al., 1977] à propos des conséquences de l'utilisation de l'avion supersonique Concorde sur l'ozone stratosphérique. Depuis il a été relancé [Schumann, 1994] avec la découverte de la disparition saisonnière de l'ozone stratosphérique et les récents projets de construction d'avions supersoniques.

Les effluents des moteurs d'avions sont des rejets post-combustion émis par les réacteurs [Ramaroson, 1991]; ils comportent plusieurs types de composés:

- des *composés majoritaires* de l'air tel que  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  et Ar.
- des *produits de la combustion complète* tels que  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ .
- des *produits de la combustion incomplète* (comme les hydrocarbures,  $\text{H}_2$  et CO ou des particules de suie).
- des métaux et des molécules telles que  $\text{SO}_2$ .
- des *oxydes d'azote*  $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ .

Ces composés ont des impacts potentiels divers sur l'atmosphère. Certains peuvent provoquer une formation accrue de nuages de hautes altitudes dont l'impact sur la chimie et le bilan radiatif de l'atmosphère, et donc sur le climat, peut être important.

En favorisant la formation des nuages de glace, ces rejets peuvent modifier l'équilibre chimique de l'ozone stratosphérique [Douglass et al., 1991; Johnston et al., 1989; Crutzen, 1988].

##### **-b-Impact sur la formation des nuages.**

Parmi tous les rejets post-combustion qui ont été présentés, la vapeur d'eau est sans aucun doute celui dont les conséquences sont les plus importantes sur l'atmosphère. La vapeur d'eau contribue fortement à l'effet de serre [Grabl, 1990] sous la forme de particules de glace [Ackerman et al., 1988; Liou, 1986; Stephens et al., 1990; Liou et al., 1990]. Les traînés de condensation des avions contribuent [Schumann et Wendling, 1990] à une augmentation significative (environ 0,4% au-dessus de l'Europe centrale [Schumann et Wendling, 1990]) de la couverture nuageuse:

Il est admis actuellement [Schumann, 1994] que ce sont principalement les émissions de vapeur d'eau et de particules de suie qui sont à l'origine de la formation de ces nuages anthropiques. Les particules de suie sont d'abord rendues hydrophyles par nucléation hétérogène de l'acide sulfurique; elles constituent ainsi des noyaux de condensation. Les traînées étant produites à très hautes altitudes (dans la région de la haute troposphère), la plupart des gouttelettes d'eau gèlent très rapidement [Pruppacher et Klett, 1980; Schumann, 1994].

Les particules de traînées de condensation, formées à des altitudes d'environ 8 à 12 km et à des températures de l'ordre de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $-60^{\circ}\text{C}$ , ont tout d'abord été caractérisées *in situ* par Weickmann (1945): il a ainsi montré que les tailles de ces particules étaient situées aux alentours de 1 mm.

D'autres études [Strauss, 1994; Gayet et al., 1996] réalisées sur des traînées de condensation nouvellement formées ( $t < 1$  mn) ont montré la présence de particules de glaces sphériques d'environ 3 à 20 mm de diamètre.

Les traînées plus âgées sont composées de cristaux similaires à ceux que l'on rencontre dans les cirrus, ce sont des cristaux de glace en forme de colonnes ou de plaquettes, mais de tailles moins importantes [Gayet et al., 1996; Poellot et al., 1996].

## V.2. Conclusions et implications atmosphériques.

Au cours de ce travail, nous avons donc étudié les propriétés d'adsorption de différentes surfaces de glaces. L'adsorption du méthane a été mesurée à 77,15K et 87,1K lors de la formation de forts et de faibles recouvrements.

Plusieurs séries de mesures ont été effectuées pour déterminer l'influence du mode de formation de la glace sur les propriétés d'adsorption. Nous avons comparé les isothermes d'adsorption obtenues avec différentes glaces synthétisées au laboratoire (par broyage mécanique de monocristaux et par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues) Les mêmes mesures effectuées sur ces échantillons recuits à différentes températures ont ensuite permis de déterminer l'influence de l'histoire thermique des glaces. Enfin une comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur des échantillons de neige naturelle a permis d'appliquer ces résultats aux glaces qui se forment naturellement dans l'atmosphère.

Lorsque l'adsorption est mesurée pour des pressions de méthane relativement élevées, la phase adsorbée représente entre 0,05 et plusieurs monocouches. Quel que soit le type de glace étudiée et l'importance de son recuit thermique, les isothermes d'adsorption réduites sont

essentiellement comparables, ce qui indique des capacités d'adsorption très proches. Ceci est confirmé par les valeurs des chaleurs nettes d'adsorption BET  $\Delta Q$  et des chaleurs isostériques  $q^{\text{st}}$ . Ces deux grandeurs thermodynamiques montrent que lors de la formation d'une monocouche de la phase adsorbée, la chaleur d'adsorption moyenne est d'environ 1932J/mol. Les quelques mesures que nous avons réalisées avec l'azote ( $\text{N}_2$ ) montrent qu'il en est de même pour l'adsorption de ce gaz à 77,15K (avec  $\Delta Q=2692\text{J/mol}$ ), et que l'invariabilité de la valeur de  $\Delta Q$  avec le type de glace n'est pas une particularité du méthane.

La surface des glaces possédant des distributions de faces cristallographiques différentes, il est probable que l'adsorption du méthane soit similaire sur la plupart des faces cristallographiques que peut présenter la surface de la glace.

Lorsque l'adsorption est mesurée pour des pressions plus faibles, elle conduit à la formation de faibles recouvrements de surface. D'importantes différences apparaissent dans les isothermes d'adsorption. La neige naturelle et la glace broyée non recuite semblent posséder des capacités d'adsorption comparables, alors que les isothermes obtenues avec des glaces formées par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues révèlent une surface un peu moins adsorbante. L'étude de ces glaces recuites permet de montrer donc que le réchauffement a pour effet de réduire fortement la capacité d'adsorption.

Ces différences ont été attribuées à la présence de défauts de surface qui peuvent constituer des sites énergétiquement favorables à l'adsorption. Il s'agit principalement de faces cristallographiques à indice de Miller Bravais élevés pour les glaces broyées. Une étude bibliographique a permis de montrer que les défauts de surface qui pouvaient prédominer sur les glaces de types aérosols étaient principalement sous la forme de joints de grains intersectant en surface. Pour la neige, il s'agit probablement d'impuretés atmosphériques incorporées au cristal qui modifient localement la capacité d'adsorption de la glace. Les diminutions de capacités d'adsorption des glaces lors des recuits thermiques sont liées à une diminution du nombre de ces défauts de surface.

Le type de sites d'adsorption observé par Buch et al. (1996) peut également être présent sur nos échantillons. Cette étude montre donc que le mode de formation et l'histoire thermique déterminent en partie les propriétés d'adsorption des glaces à basses températures.

Cependant la plupart des processus atmosphériques se produisent à des températures supérieures à 77,15K (188-273K). Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, des changements de propriétés de la surface de la glace se produisent aux températures proches du point de fusion ( $T > 235\text{-}240\text{K}$ ) et conduisent à la formation d'une couche de transition extrêmement désordonnée appelée "couche-quasi-liquide" [Hobbs, 1974; Petrenko, 1994] (chapitre I). Il faut donc rester prudent car certaines études indiquent que cette couche de



transition peut faire disparaître irréversiblement la plupart des défauts de surface de la neige dont nous nous sommes servis pour expliquer la forte adsorption de la neige [Petrenko, 1993].

Comme nous l'avons dit dans le premier chapitre, ce désordre n'est cependant pas clairement défini. En fait diverses techniques [Petrenko, 1994] mettent en évidence l'existence d'une couche désordonnée, mais chaque technique donne une épaisseur et surtout une gamme de températures de formation différente: la RMN la détecte à 180K alors que l'adsorption de gaz ne ressent plus ces effets en dessous de 238K. A la suite de certains travaux [Hobbs, 1974; Dash, 1989], cette région de la surface a été abusivement assimilée à une région quasi-liquide voire liquide. Cette interprétation est très controversée [Knight, 1996]: la surface de la glace, près du point de fusion, est plutôt une simple zone de transition où, à une température donnée, certaines propriétés de surface sont plus proches de celles de l'eau que de celle de la glace.

On peut cependant envisager que la neige conserve certaines propriétés de surface caractéristiques de la glace lorsqu'elle séjourne à 271K. La connaissance actuelle des propriétés de surface de la glace, notamment près du point de fusion avec la formation de la couche quasi-liquide, suggèrent donc que ces différences d'adsorption peuvent également se produire à des températures supérieures à 235K.

La présentation succincte du mode de formation des différentes glaces dans l'atmosphère (§ IV.1), démontre qu'une importante variété de conditions existe. De plus ces glaces, une fois formées, peuvent rencontrer un grand nombre de conditions thermiques.

Deux principaux modes de croissance existent: il peut y avoir nucléation homogène de gouttelettes d'eau surfondues (dans les traînées de condensation des avions par exemple) ou croissance par condensation de vapeur d'eau (comme le mécanisme de croissance de type Bergeron qui est à l'origine de la plupart des précipitations). A très basses températures ( $T < -40^{\circ}\text{C}$ ) la vapeur d'eau peut se condenser directement sur des noyaux glaçogènes sans passer par la phase liquide (ce qui est le cas des cristaux composant les PSCs et certains Cirrus). La croissance peut également se faire par agrégation de particules gelées [Hosler et Hallgren, 1961]: ceci peut aboutir à la formation de flocons de neige. On peut encore citer la croissance cristalline par givrage où des gouttelettes d'eau surfondues gèlent instantanément en heurtant d'autres particules gelées. Les particules de certains nuages comme les cumulonimbus sont complètement formées par givrage.

De plus, ces différentes glaces naturelles vont rencontrer au cours de leur séjour dans l'atmosphère des conditions de températures différentes. Les mouvements nuageux peuvent conduire les cristaux de glace à rencontrer différentes températures selon l'altitude à laquelle ils se trouvent.

Des études effectuées en laboratoire [Nakaya, 1954] ont démontré que la forme des cristaux dépend à la fois de la température de formation et des conditions de sursaturation en

vapeur d'eau. Les études que nous avons effectuées ont également montré que les densités et la nature des défauts de surface dépendaient des conditions de croissance de la glace.

Les modes de formation des glaces atmosphériques et les températures qu'elles vont rencontrer dans l'atmosphère vont donc affecter leurs propriétés de surface. La glace atmosphérique possédera donc des propriétés d'adsorption qui pourront varier avec l'importance du givrage. Ainsi la capacité d'adsorption des particules de glace constituant les cumulonimbus, et formées à 80% par coalescence de gouttelettes d'eau liquide ou solide, est probablement différente de celle des cristaux de neige formées uniquement par condensation de vapeur d'eau. Les surfaces des glaces préparées au laboratoire et utilisées pour reproduire en laboratoire les processus physico-chimiques pouvant se produire dans l'atmosphère, posséderont par conséquent des propriétés différentes de celles des glaces naturelles.

Les différentes capacités d'adsorption constatées entre les échantillons de glace recuites et non recuites indiquent donc que des mesures réalisées en laboratoire sur des surfaces de glaces artificielles ne peuvent pas être directement extrapolées à l'atmosphère. Il faut tenir compte du type d'échantillon de glace qui est utilisé pour réaliser les mesures, et de la glace naturelle que l'on veut simuler.

Au vue des différents modes de formation de la glace que l'on peut rencontrer naturellement, il faut vérifier cette hypothèse. Elle permettra de dire si l'on peut extrapoler à l'atmosphère des données expérimentales obtenues en laboratoire. Une étude détaillée de l'effet du mode de préparation et de l'histoire thermique de la glace sur ses propriétés d'adsorption est donc nécessaire pour connaître les corrections éventuelles à apporter lors de l'utilisation de résultats de laboratoire dans des modèles atmosphériques. Des études structurales détaillées supplémentaires doivent également être réalisées pour déterminer le type de défauts de surface responsables des différentes propriétés de surface des glaces étudiées.

## Chapitre V

# Adsorption de HCl sur la glace à 195K

### I. GENERALITES.

L'importance de la diminution de l'ozone stratosphérique polaire observée depuis quelques années au-dessus de l'antarctique est telle qu'elle suscite de nos jours un intérêt croissant. De nombreuses études ont été menées pour en comprendre le mécanisme. Elles ont permis d'établir clairement que des espèces chlorées (et également bromées) d'origines anthropiques, comme les chlorofluorocarbures, sont en partie responsables de ce phénomène.

Lorsqu'ils sont rejetés dans la stratosphère, ils provoquent un accroissement de la présence des atomes de chlore et ont ainsi un impact considérable sur la chimie et sur les équilibres stratosphériques.

La chimie en phase gazeuse ne permet pas à elle seule d'expliquer l'ampleur de la disparition de l'ozone en basse stratosphère. Pour cela, l'importance de la chimie hétérogène a été particulièrement mise en évidence. Elle fait référence à des processus qui n'ont pas lieu uniquement en phase gazeuse, mais qui impliquent des interactions entre le gaz et des phases condensées (particules composant les nuages stratosphériques polaires de type I ou II).

Après avoir brièvement rappelé les principes de la chimie de l'ozone stratosphérique non perturbée (§ II), nous présenterons les grandes lignes du mécanisme chimique qui est

responsable de la destruction de l'ozone stratosphérique polaire. Au cours de ce rappel, l'importance et le rôle de la chimie hétérogène qui se produit sur les PSCs seront particulièrement traités.

Dans le domaine des sciences de l'atmosphère, la recherche s'oriente autour de trois axes principaux: les mesures in-situ, les mesures en laboratoire et la conception de modèles mathématiques permettant de reproduire les observations effectuées. Ce travail rentre dans le cadre des mesures en laboratoires, et est destiné à étudier la réaction du HCl en phase gazeuse avec une surface de glace que l'on suppose équivalente à celles des particules de glace atmosphérique.

La finalité de ce travail est donc de fournir aux modélisateurs des données fiables concernant les quantités de chlorure d'hydrogène disponible à la surface des particules des PSCs pour les réactions chimiques hétérogènes impliquées dans le mécanisme de destruction de l'ozone. L'adsorption de HCl par la glace sera donc mesurée dans des conditions proches de celles de la stratosphère polaire,

La méthode expérimentale employée pour effectuer cette étude est similaire à celle qui a été utilisée pour l'étude de la surface de la glace. Un certain nombre de difficultés expérimentales sont apparues lors de cette étude (§ IV). Elles ont rendu nécessaire de nombreuses corrections par rapport aux résultats brutes; il a fallu également effectuer certaines modifications techniques du système expérimental (§ III et IV). Les résultats sont ensuite présentés (§ V) suivie d'une discussion sur nos premiers résultats et sur les perspectives intéressantes qu'ils suggèrent quant à la suite de cette étude.

## II.LA DISPARITION SAISONNIERE DE L'OZONE STRATOSPHERIQUE POLAIRE.

### II.1.L'ozone stratosphérique.

L'ozone ( $O_3$ ) est un constituant mineur de l'atmosphère terrestre. Si on compare la distribution verticale de la concentration absolue de l'ozone avec celles des autres constituants de l'atmosphère (figure V.1), comme le méthane ou le dioxyde de carbone, on constate qu'elle ne présente pas de concentrations maximales au niveau du sol ni de décroissance régulière avec l'altitude. La concentration maximale d'ozone a été mesurée dans la stratosphère entre 25 et 37 km d'altitude (environ 8 ppm ou  $10^{12}$  molécules/cm<sup>3</sup>). Ce profil (figure V.2) traduit la présence d'une source de  $O_3$  dans la stratosphère. Si l'on ramène la quantité d'ozone aux conditions normales de pression et de température qui règnent à la surface de la terre, elle ne représente qu'une couche très fine d'environ 3mm d'épaisseur, d'où l'emploi du terme de "couche d'ozone".

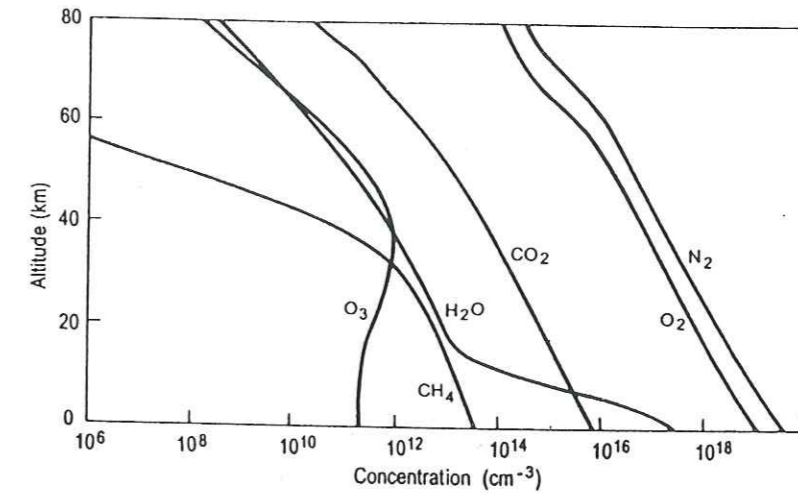


Figure V.1: Distributions verticales en fonction de l'altitude (en km) des concentrations absolues (exprimées en molécules/cm<sup>2</sup>) des principaux constituants atmosphériques.

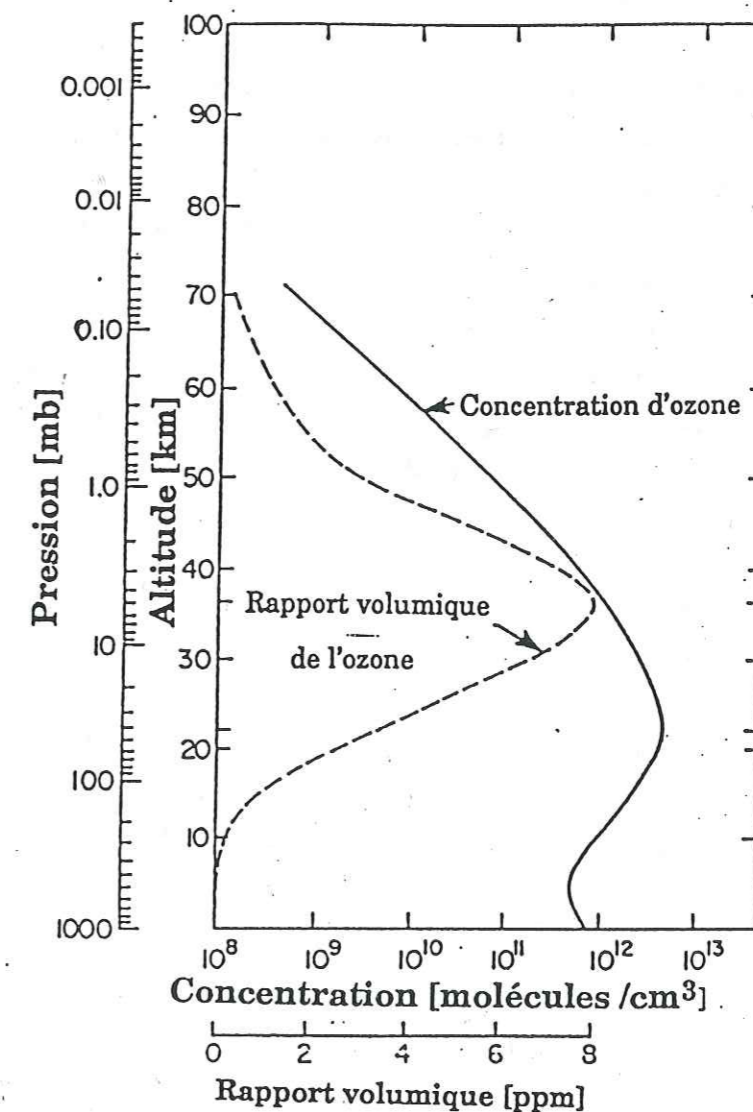


Figure V.2: Profil typique de l'ozone (échelle logarithmique) en fonction de l'altitude.

Même si elle est minoritaire, cette molécule est essentielle pour l'environnement terrestre car elle possède la propriété d'absorber une partie du rayonnement solaire. Elle empêche ainsi ce rayonnement solaire de pénétrer jusqu'au sol où il pourrait détruire les cellules de la matière vivante. Cette absorption a également pour effet de réchauffer la stratosphère (§ I.2) et de refroidir la troposphère.

L'O<sub>3</sub> influence donc l'équilibre radiatif et thermique de l'atmosphère terrestre. Elle a par conséquent un impact important sur l'environnement terrestre et sur les grands équilibres climatiques.

## II.2. Rappel sur la chimie de l'ozone dans la stratosphère non perturbée.

La molécule d'ozone est une molécule peu stable, capable de réagir exothermiquement avec de nombreuses espèces chimiques. Cette instabilité fait que de grandes quantités d'ozone sont détruites et produites chaque jour.

La formation de la molécule d'ozone (§ II.2.1) est principalement initiée par la photodissociation de l'oxygène moléculaire dans la stratosphère vers 30 km d'altitude. Son équilibre est assuré en même temps par la formation et la destruction de l'ozone. Cette destruction se fait principalement en deux étapes: il s'agit de la recombinaison d'un oxygène moléculaire avec un oxygène atomique (§ II.2.1), suivit de l'attaque par des composés gazeux hydrogénés, azotés, bromés et chlorés (§ II.2.2).

### II.2.1. Le mécanisme de Chapman.

En 1930, *Chapman* a proposé un mécanisme de base permettant de rendre compte des concentrations d'ozone présentes dans la stratosphère (**figure V.3**). Ce mécanisme, qui ne fait intervenir que des composés de l'oxygène, suppose que le taux de destruction de l'ozone et le taux de formation sont identiques. Le cycle de Chapman est décrit par les réactions suivantes:

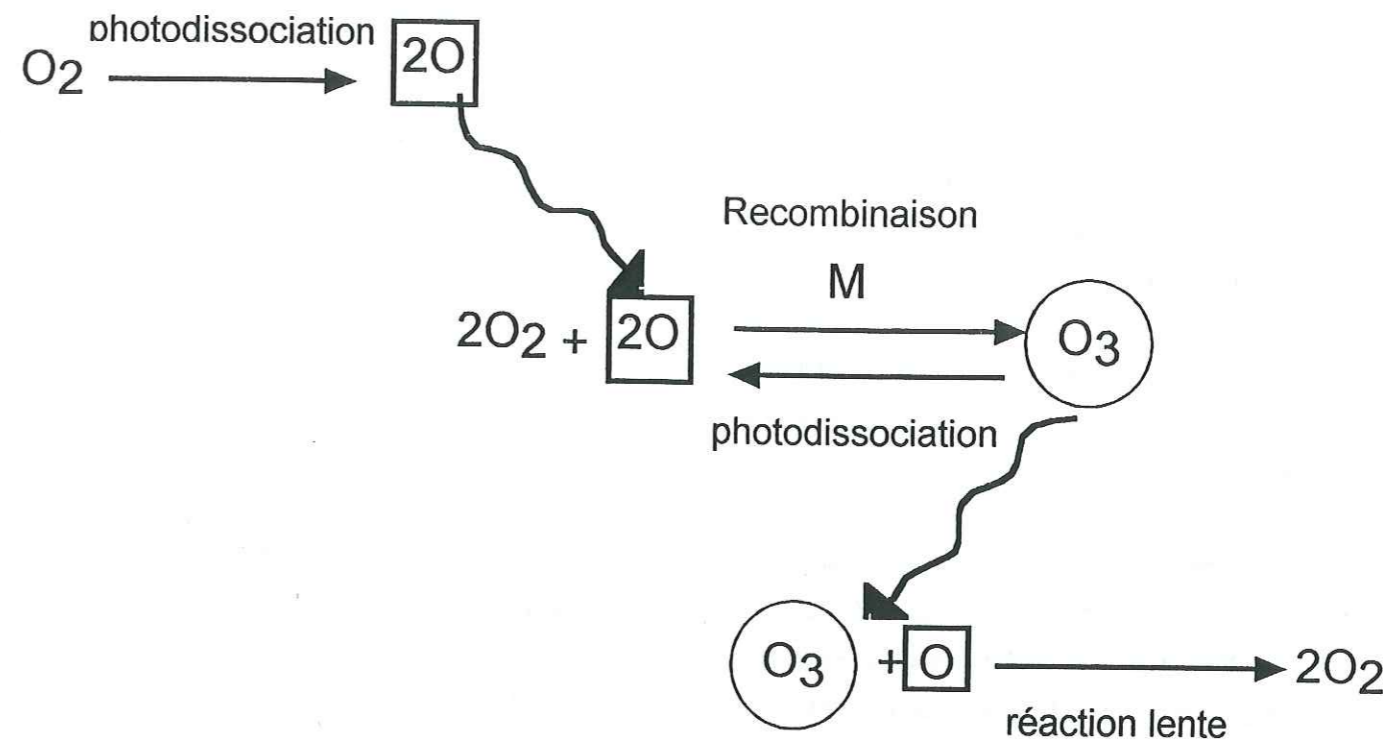
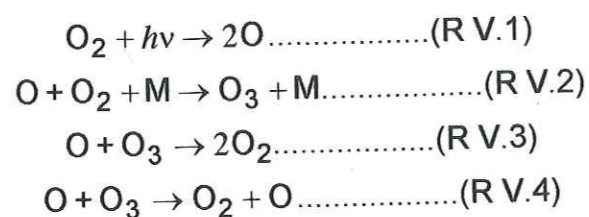


Figure V.3: Le mécanisme de Chapman.

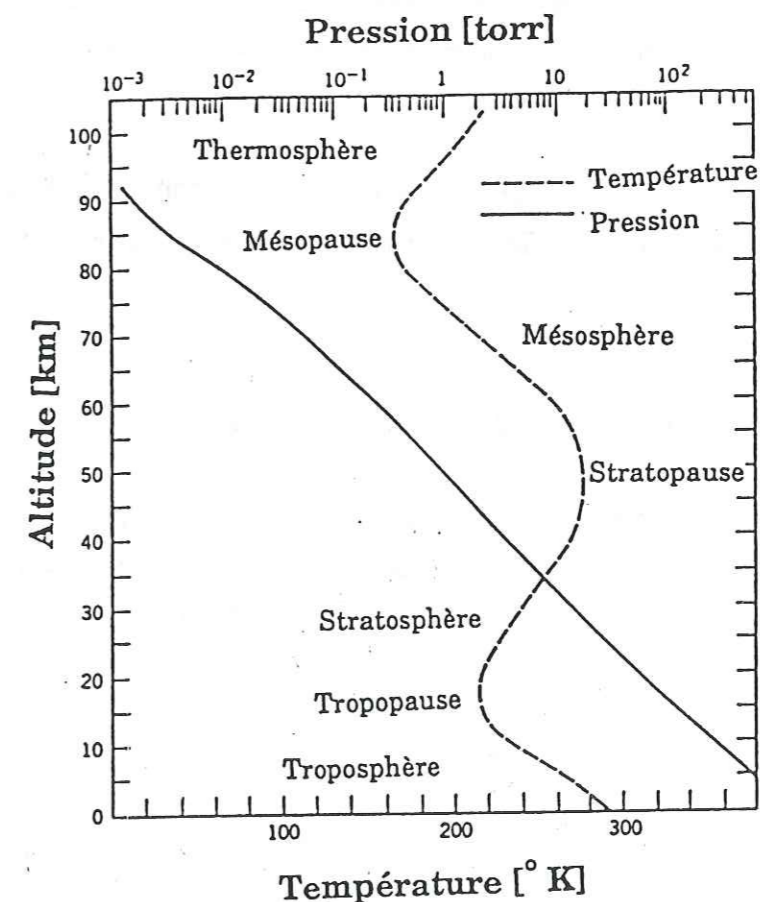


Figure V.4: Variation de la température en fonction de l'altitude.

Ce modèle suggère que la formation de l'ozone nécessite deux étapes. La molécule d'oxygène photo-dissociée par un rayonnement  $\lambda < 220\text{nm}$  libère dans un premier temps deux atomes d'oxygène. La recombinaison d'un de ces atomes libres avec une autre molécule d'oxygène, en présence d'un autre composé M (généralement de l'azote ou de l'oxygène), permet ensuite de former une molécule d'ozone (R V.2). Cette réaction est exothermique et nécessite la présence d'une molécule supplémentaire M pour stabiliser les produits de la réaction et évacuer l'énergie de liaison (23 kcal/mol). Ce caractère exothermique est à l'origine d'un gradient positif de température (figure V.4) dans la stratosphère à l'altitude où l'ozone se forme.

Les molécules d'ozone peuvent ensuite être détruite par photodissociation (R V.3) (dans la bande UV type Hartley et Huggins ( $220 < \lambda < 350\text{nm}$ ) ou dans la bande visible type Chappuis ( $450 < \lambda < 800\text{nm}$ )). Les molécules d'ozone peuvent également se recombinaison directement avec un oxygène atomique (R V.4) pour reformer de l'oxygène moléculaire (R V.4).

A travers ce mécanisme (figure V.3), des quantités importantes d'ozone sont détruites et produites chaque jour (environ 350.000 tonnes/jours). Jusqu'en 1950, on pensait que ce cycle était équilibré, les réactions de destruction compensant la production d'ozone stratosphérique. Cependant des mesures de terrain ont montrées que les concentrations d' $\text{O}_3$  présentes dans l'atmosphère sont en réalité cinq fois plus faibles que celle qui sont prévue par le modèle de Chapman.

Il s'est donc avéré que ce mécanisme ne permet pas en fait d'équilibrer le bilan de l'ozone dans la stratosphère. Il a donc fallu faire intervenir d'autres processus de destruction de l'ozone.

### II.2.2. Les cycles catalytiques de destruction de l'ozone.

Des expériences réalisées en laboratoire ont montré qu'en plus des réactions de destruction décrite par le mécanisme de Chapman, s'ajoutent des cycles catalytiques qui se produisent en phase homogène gazeuse. Ces cycles sont du type:

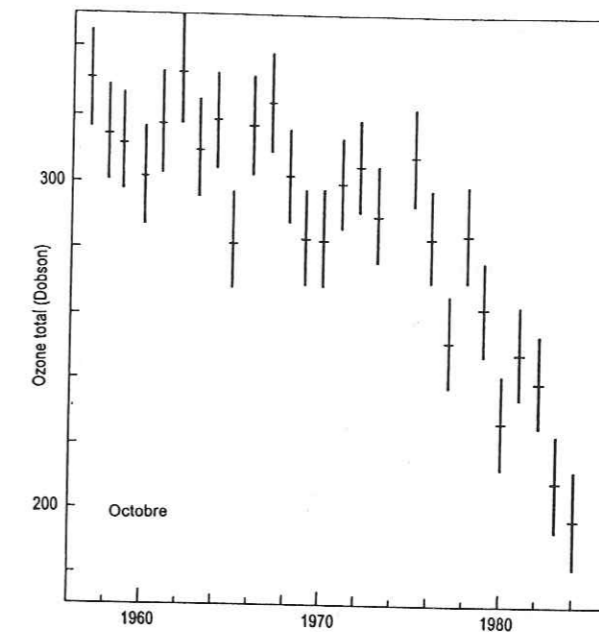
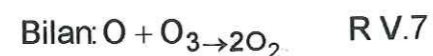
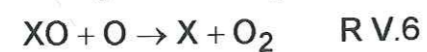
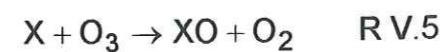


Figure V.5: Diminution de la concentration totale d'ozone au-dessus de la station de Halley Bay, au cours des mois d'octobre 1957 à 1989 (d'après Farman et al., 1985)

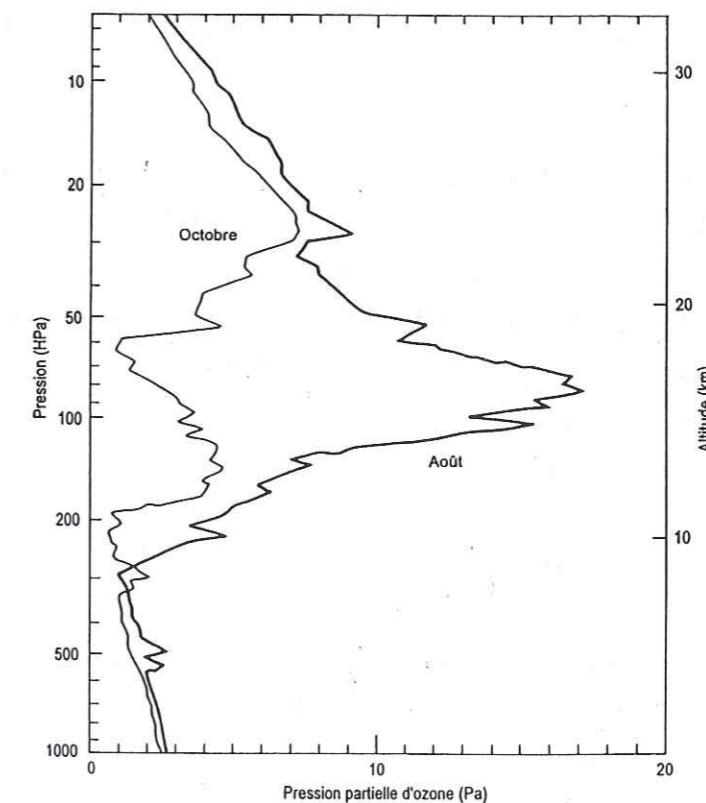
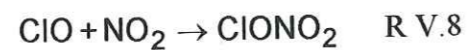


Figure V.6: Distribution verticale de la pression partielle d'ozone, mesurée par sondage ballon en août et en octobre 1986 au-dessus de la station de Halley Bay (Antarctique), d'après Hoffmann et al. (1987).

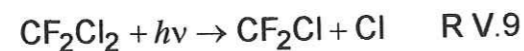
On parle de cycles catalytiques, car l'agent de destruction X n'est pas affecté par le processus. Les espèces X sont des radicaux libres parmi lesquels on trouve H, OH, NO, Cl ou Br [Bates et Nicolet, 1950; Crutzen, 1971; Molina et Rowland, 1974].

Ces cycles de destruction peuvent se répéter des milliers de fois avant que le catalyseur se convertisse en une forme non réactive vis à vis de l'ozone. Les espèces non réactives qui désactivent et bloquent les cycles catalytiques sont appelées "espèces réservoirs". Le ClONO<sub>2</sub> est par exemple une des espèces réservoirs qui rend ClO inerte par rapport à la destruction de l'ozone:



L'efficacité de ces différents cycles catalytiques est dépendante de la concentration du catalyseur. Cette concentration change avec l'altitude: à 30 km c'est le cycle catalytique impliquant NO/NO<sub>2</sub> qui prédomine. A une altitude plus élevée, le rôle joué par le cycle catalytique H/OH devient plus important car l'hydrogène atomique est présente en concentration suffisante (principalement en raison de l'absence de la réaction rapide H+O<sub>2</sub>→HO<sub>2</sub>).

L'origine des catalyseurs X est liée à l'émission dans l'atmosphère de composés naturels (tel que le méthane ou l'oxyde nitreux N<sub>2</sub>O), mais également à des émissions anthropiques. Une partie des atomes de chlore libres Cl présent dans la stratosphère provient des chlorofluorocarbures (ou CFC) comme CF<sub>2</sub>Cl. Les CFC ont une inertie chimique dans la troposphère qui leur accorde un temps de vie de plusieurs dizaines d'années. Ces temps de vie leur permet d'atteindre la stratosphère au bout de 7 ou 10 ans. A ces altitudes, ils sont photodissociés par le rayonnement ultraviolet selon:



L'équilibre entre les processus de formation et de destruction, conduit à un état stationnaire pour la concentration en ozone. Sa distribution verticale présente alors un maximum d'environ 5.10<sup>12</sup> molécules/cm<sup>3</sup> entre 20 et 25 km d'altitude (figure V.2).

## II.3. La disparition saisonnière de l'ozone stratosphérique polaire.

### I.3.1. Découverte de la formation du trou d'ozone.

La destruction saisonnière de l'ozone stratosphérique polaire est un phénomène récent. Les données obtenues par Farman et al. (1985), représentées sur la figure V.5, montrent l'enregistrement de la quantité totale d'ozone effectuée chaque printemps (octobre) au-dessus de l'Antarctique depuis 1957.

Ces enregistrements, réalisés à l'aide de l'appareil mise au point par Dobson dans les années trente, révèlent que l'O<sub>3</sub> stratosphérique polaire diminue de façon anormalement grande au-dessus de l'Antarctique depuis le début des années 1980. Ils montrent que la quantité totale d'ozone mesurée au-dessus de Halley Bay au mois d'octobre (printemps austral) a régulièrement diminué (-40%) de 1979 à 1985.

Ces mesures au sol ont ensuite été confirmées par des mesures satellitaires [Krueger et al., 1987]. Une mesure de la distribution verticale de la pression partielle d'ozone réalisée en août et octobre 1986 par Hofmann et al. (1987) au-dessus de la station de Halley Bay, montre que cette diminution se produit principalement à des altitudes comprises entre 16 et 21km (figure V.6).

L'ensemble de ces mesures révèle donc sans ambiguïtés qu'une importante diminution de la quantité globale d'ozone se produit au-dessus de l'Antarctique durant une période d'environ deux mois (pendant le printemps dans l'hémisphère sud (septembre et octobre)).

Plusieurs théories ont été avancées pour comprendre et expliquer ces variations. Tout d'abord une théorie liée au cycle solaire [Callis et Natarajan, 1986], qui se fonde sur la possibilité, lorsque le soleil est particulièrement actif, d'une dissociation intense entre 45 et 60 km d'altitude de la molécule d'azote. L'azote atomique ainsi formée pourrait s'oxyder rapidement en présence d'oxygène moléculaire. Ce mécanisme pourrait induire dans la mésosphère une source d'oxydes d'azote NO<sub>x</sub> (principalement NO et NO<sub>2</sub>) qui détruirait l'ozone selon les cycles catalytiques déjà présentés.

Cette hypothèse a été abandonnée à la suite d'observations montrant que les concentrations des NO<sub>x</sub> étaient extrêmement faibles dans le vortex antarctique, par rapport aux concentrations observées aux moyennes latitudes et en Arctique [Mc Kenzie et Jonston, 1984; Fahey et al., 1989].

Des théories dynamiques [Tung et al., 1986; Mahlman et Fehls, 1986] ont également été avancées. Elles sont basées sur l'idée que la diminution de l'ozone au-dessus du pôle sud pourrait résulter d'une redistribution des masses d'air entre la troposphère et la stratosphère. Les masses d'air chaud d'origine troposphérique (donc appauvrie en O<sub>3</sub>) remonteraient vers la stratosphère à la fin de la nuit polaire et tendraient à diluer l'ozone stratosphérique.

Cependant si cette théorie était exacte, on devrait observer au printemps dans la stratosphère polaire, tous les composés présents en concentrations élevées dans la troposphère. De telles augmentations n'ont jamais été constatées, ce qui rend improbable un tel phénomène.

Enfin, une *théorie de la chimie des composés chlorés* a été avancée. Jusqu'à présent, c'est cette théorie qui rend le mieux compte des diverses observations, et qui reçoit l'accord de la communauté scientifique. Cette théorie fait intervenir des molécules chlorées provenant essentiellement des chlorofluorocarbures, et suppose l'existence de processus de chimie hétérogène se produisant à la surface des nuages stratosphériques polaires (chapitre IV).

Nous allons présenter les grandes lignes de ce mécanisme.

### II.3.2. La chimie hétérogène dans la stratosphère polaire.

Il a rapidement été constaté [Solomon et al., 1986] que la diminution de l'ozone stratosphérique polaire était fortement corrélée avec la présence des nuages stratosphériques polaires (PSCs). Ces nuages se forment très rarement car ils nécessitent des températures très basses (inférieures à -85°C) [Mc Cormick et al., 1982]. La formation du vortex polaire au-dessus de l'Antarctique permet à de telles températures de régner dans la stratosphère polaire pendant l'hiver polaire (juillet et août). Pendant cette période, les masses d'air situées au-dessus du continent Antarctique sont piégées à l'intérieur du vortex polaire [Schoeberl et Hartmann, 1991], empêchant ainsi tout mélange avec les masses d'air environnantes, ce qui leur permet de subir d'importants refroidissements.

L'existence de ce vortex est donc déterminante par rapport à la formation du trou d'ozone antarctique, car il est en partie responsable de la formation des PSCs. Ces nuages vont initier des mécanismes de chimie hétérogène, et vont conduire à la destruction de l'ozone stratosphérique. De plus en isolant complètement une énorme masse d'air pendant plusieurs mois, il devient une sorte de réacteur chimique géant à l'intérieur duquel les mécanismes chimiques vont se produire et être amplifiés, sans que l'atmosphère extérieure puisse rétablir les équilibres.

#### -a- Les chlorofluorocarbures.

Cette théorie met en jeu des espèces chlorées et bromées. Une grande partie des produits chlorés sont relâchés à la surface de la terre, mais n'ont pas le temps d'atteindre la stratosphère car ils sont dissous dans l'eau. C'est le cas du chlore provenant des océans sous forme de sel

(chlorure de sodium), ou de l'eau de javel utilisée dans les piscines. Les volcans peuvent également émettre de grandes quantités de chlorure d'hydrogène, mais ce gaz est rapidement converti en acide hydrochloridrique dans les pluies acides. Les quantités qui atteignent la stratosphère sont donc négligeables, et la contribution des composés biogéniques est d'environ 20%.

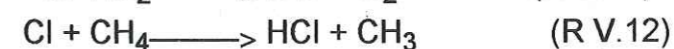
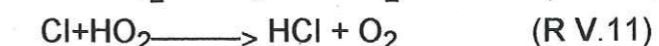
La majorité du chlore présent dans la stratosphère provient en fait des chlorofluorocarbures (CFC). Les chlorofluorocarbures sont des organohalogénés d'origines industrielles qui sont utilisés comme fluides réfrigérants dans les réfrigérateurs et les appareils de climatisation, d'agents moussant dans les mousses isolantes ou encore de gaz propulseurs dans les bombes aérosols.

Les composés bromés interviennent également dans les processus de destruction de l'ozone. Le bromure de méthyle est probablement le réservoir de brome le plus abondant dans l'atmosphère. Il provient de sources naturelles comme les océans, mais également de sources d'origines anthropiques avec les automobiles, et la combustion de la biomasse.

Ces composés ne sont pas solubles dans l'eau et ne réagissent pas avec la neige ou d'autres surfaces naturelles. Ils sont donc inertes chimiquement dans la troposphère et possèdent un temps de vie suffisamment long pour atteindre la stratosphère. A ces altitudes le rayonnement solaire ultraviolet provoque la photodissociation des molécules. Elles libèrent ainsi des espèces chlorées ou bromées qui peuvent ensuite être impliquées dans la destruction de l'ozone stratosphérique polaire.

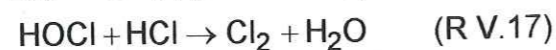
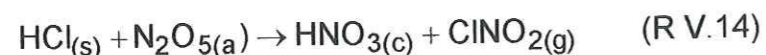
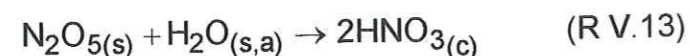
#### -b- La chimie hétérogène polaire.

Pendant l'hiver polaire, alors que le vortex n'est pas encore formé, une partie des espèces X (X=ClO, Cl ou Br) impliquées dans la destruction de l'ozone, est stockée sous la forme de molécules réservoirs. Pour le chlore atomique, les espèces réservoirs sont principalement le chlorure d'hydrogène HCl et le nitrate de chlore ClONO<sub>2</sub>:

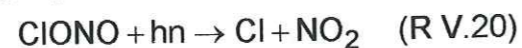
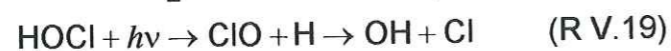


Le chlore est ainsi stocké sous la forme d'espèces stables qui ne peuvent plus intervenir dans les cycles de destruction de l'O<sub>3</sub>. Lorsque le vortex polaire se forme, les masses d'air sont isolées, la température diminue, et les nuages stratosphériques polaires apparaissent. Les conditions sont alors rassemblées pour initier les processus de chimie hétérogène [Solomon et al., 1986] entre les espèces réservoirs en phase gazeuse et la phase condensée des particules

des nuages. Pour les composés chlorés, cinq réactions hétérogènes jouant un rôle important dans le bilan de l'ozone ont été identifiées:



Ces processus hétérogènes permettent la conversion d'une grande partie des molécules réservoirs en molécules actives ( $\text{Cl}_2$ , HOCl,  $\text{ClONO}_2$ ). Ces molécules sont photolytiquement instables et peuvent libérer en phase gazeuse des atomes de chlore :



Elles contribuent également à la dénitrification de la stratosphère [Fahey et al., 1990], car le  $\text{HNO}_3$  formé est immédiatement incorporé dans la phase condensée. La conséquence est alors un appauvrissement de la phase gazeuse en  $\text{NO}_x$ , phénomène qui tend à diminuer la probabilité de formation des espèces réservoirs comme  $\text{ClONO}_2$  (R V.8). Cette dénitrification augmente indirectement les concentrations de ClO.

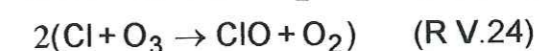
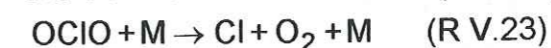
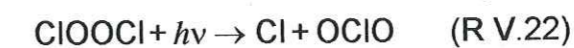
La chimie hétérogène favorise donc, à l'intérieur du vortex polaire, la formation des espèces chlorées actives dans les processus de destruction de l' $\text{O}_3$ . Cette accumulation est amplifiée par l'isolement des masses d'air à l'intérieur du vortex polaire qui empêche l'atmosphère avoisinante, plus riche en ozone, de rétablir l'équilibre avec un mélange des masses d'air. L'ensemble de ces conditions extrêmes conduit à une surconcentration d'espèces, à l'intérieur du vortex polaire, qui sont directement impliquées dans les cycles catalytiques de destruction de l'ozone stratosphérique polaire.

Le vortex reste actif au-delà de l'équinoxe de printemps et se désintègre progressivement. Lorsqu'il disparaît (en décembre), les échanges reprennent avec le reste de la stratosphère et l'apport extérieur d'air enrichi en ozone vient combler le déficit.

### -c- Les cycles catalytiques spécifiques aux régions polaires.

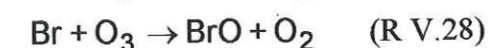
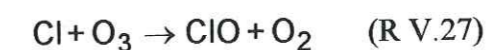
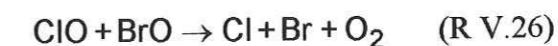
En raison de la faible inclinaison du rayonnement solaire au début du printemps en Antarctique, la production d'oxygène atomique dans la stratosphère polaire demeure relativement faible. Les cycles catalytiques classiques impliquant l'oxygène atomique, ne peuvent pas à eux seuls expliquer les fortes diminutions observées pour l'ozone. Des cycles catalytiques spécifiques aux régions polaires ont donc été envisagés:

Le premier [Molina et Molina, 1987] fait intervenir deux molécules de ClO. Elles réagissent entre-elles pour former le dimère  $\text{ClOOCI}$ , dont la photodissociation conduit à la formation de chlore atomique Cl:



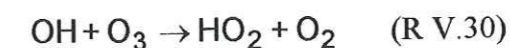
Ce cycle contribue à environ 70% de la disparition de l'ozone Antarctique [Anderson et al., 1989; Barret et al., 1989; Rodriguez et al., 1989].

Le second cycle catalytique [Mc Elroy et al., 1986] fait intervenir un couplage des oxydes de chlore et de brome. D'importantes quantités de monoxyde de brome ( $\text{BrO}$ ) d'origines anthropiques (comme les halons utilisés dans les extincteurs) ont été détecté dans la stratosphère polaire antarctique. Ce couplage libère du chlore et du brome atomique, très réactifs par rapport à la destruction de  $\text{O}_3$ .

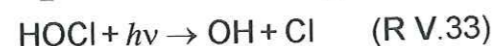
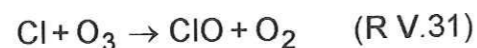


Ce cycle catalytique, comme le précédent, est initié par une réaction où intervient des radicaux libres. Il contribue à environ 20% de la destruction de l'ozone antarctique polaire.

Enfin, Solomon et al. (1986) ont proposé un cycle faisant intervenir la photolyse de HOCl:







Les molécules actives ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClNO}_2$  et  $\text{HOCl}$ ), produites par les réactions chimiques hétérogènes, constituent les précurseurs des cycles catalytiques spécifiques aux régions polaires.

#### *-d-Verification expérimentale de la théorie des cycles catalytiques.*

L'oxyde de chlore a été identifié dans les laboratoires comme l'un des participants de la chaîne de destruction de l'ozone. Les mécanismes de destruction de l'ozone stratosphériques polaire ont également fait l'objet de mesures *in situ* [Airbone Antarctic Ozone Experiment (AAOE), 1989a; 1989b; Anderson et al., 1989].

Une des plus représentatives est celle présentée par Anderson et al. (1987) et Proffitt et al. (1987). Entre le mois d'août 1987 et le mois de septembre 1987 (figure V.7), à la fin de l'hiver et au début du printemps dans l'hémisphère sud, des avions équipés de nombreux instruments ont survolé régulièrement l'Antarctique pour mesurer les concentrations en ozone et en oxyde de chlore. Les premiers vols dans le sud de l'Amérique du sud ont révélé, à toutes les latitudes, de fortes concentrations d'ozones.

A la mi-septembre, les instruments ont enregistré des concentrations d'ozone extrêmement faibles spécialement aux endroits où les concentrations en oxydes de chlores étaient importantes, et réciproquement.

Des vols plus tardifs vers la fin du mois de septembre ont montré que la concentration en ozone diminuait encore, comme si le chlore continuait de réagir avec l'ozone stratosphérique.

Une anticorrelation très nette apparaît donc entre les concentrations de  $\text{ClO}$  et celles de  $\text{O}_3$ . elle indique une amplification de la destruction de l'ozone stratosphérique en présence du radical  $\text{ClO}$ .

Il faut cependant noter que le  $\text{ClO}$  est présent bien avant la formation du trou d'ozone, mais qu'il n'affecte pas les concentrations d' $\text{O}_3$ . Ceci indique que même si le rayonnement solaire est suffisant pour dissocier les espèces précurseurs comme  $\text{Cl}_2$  ou  $\text{ClOH}$ , la réaction catalytique de destruction de l'ozone n'a pas eu le temps de se produire.

#### *-e-Conclusions.*

La formation du "trou d'ozone" résulte donc de la convergence d'un ensemble de facteurs dont les principaux sont des températures extrêmement basses au-dessus de l'Antarctique et l'apparition du vortex polaire qui permet aux nuages stratosphériques polaires de se former.

Les nuages stratosphériques permettent à une chimie hétérogène d'avoir lieu. Cette chimie hétérogène conduit à la conversion des espèces réservoirs ( $\text{HCl}$  et  $\text{ClONO}_2$ ) en composés chlorés chimiquement actifs ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClONO}$  et  $\text{HOCl}$ ) dans la destruction de l'ozone stratosphérique.

Il a été montré expérimentalement que ces réactions possèdent des cinétiques suffisantes pour expliquer la conversion presque complète des espèces réservoirs ( $\text{HCl}$ ,  $\text{ClONO}_2$ ) en espèces actives [Molina et al., 1987; Tolbert et al., 1989; Leu, 1988]. Mais leur efficacité dépend beaucoup des propriétés chimiques des PSCs.

Le détail des mécanismes est encore mal connu. On sait par exemple que la réaction hétérogène (R V.15) qui est responsable de la conversion de l'espèce réservoir  $\text{ClONO}_2$  en chlore moléculaire, nécessite la présence du chlorure d'hydrogène à la surface des particules de PSCs.

Si l'on veut détailler certains mécanismes de formation des molécules réservoirs de chlore et de brome, il est donc nécessaire de connaître la concentration en  $\text{HCl}$  à la surface des particules des nuages stratosphériques polaires. Cette valeur représenterait alors la quantité de  $\text{HCl}$  disponible pour la réaction.

Le chlorure d'hydrogène est un gaz qui peut être adsorbé à la surface des particules ou incorporé dans le volume. Cette étude s'intéresse plus particulièrement à l'adsorption de  $\text{HCl}$ .

## **II.4.Mesures d'adsorption de HCl sur la glace.**

### **II.4.1.Etudes de l'adsorption.**

Actuellement la concentration en  $\text{HCl}$  sur la surface des cristaux de glace des PSCs de type II n'est pas quantifiable par des mesures *in situ*, mais a fait l'objet de nombreuses expérimentations en laboratoire. Plusieurs groupes ont étudié l'interaction entre  $\text{HCl}$  en phase gazeuse et la surface de la glace (table V.1) :

Table V.1 : Adsorption de HCl sur la glace hexagonale.

Auteurs	Recouvrement en molécules/cm <sup>2</sup>	Recouvrement $\Theta$ en monocouche	conditions expérimentales
Kroes et Clary (1992)	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	(1,6 < P <sub>HCl</sub> < 16) · 10 <sup>-8</sup>	Calcul théorique
Marti et al. (1991)	10 <sup>14</sup>	0,16	(10 <sup>-7</sup> < P <sub>HCl</sub> < 10 <sup>-6</sup> ) torr T=185K et 200K
Abbatt et al. (1992)	(1-3) · 10 <sup>15</sup>	$\Theta > 1$	(10 <sup>-6</sup> < P <sub>HCl</sub> < 4 · 10 <sup>-6</sup> ) torr T=201K
Hanson et Ravinshankara (1992)	5 · 10 <sup>14</sup>	$\Theta \sim 1$	(7 · 10 <sup>-8</sup> < P <sub>HCl</sub> < 2 · 10 <sup>-6</sup> ) torr T=191K
Chu et Leu (1993)	(8,7-180) · 10 <sup>13</sup>	0,145 < $\Theta$ < 3	(7 · 10 <sup>-8</sup> < P <sub>HCl</sub> < 6 · 10 <sup>-6</sup> ) torr T=188 et 193K

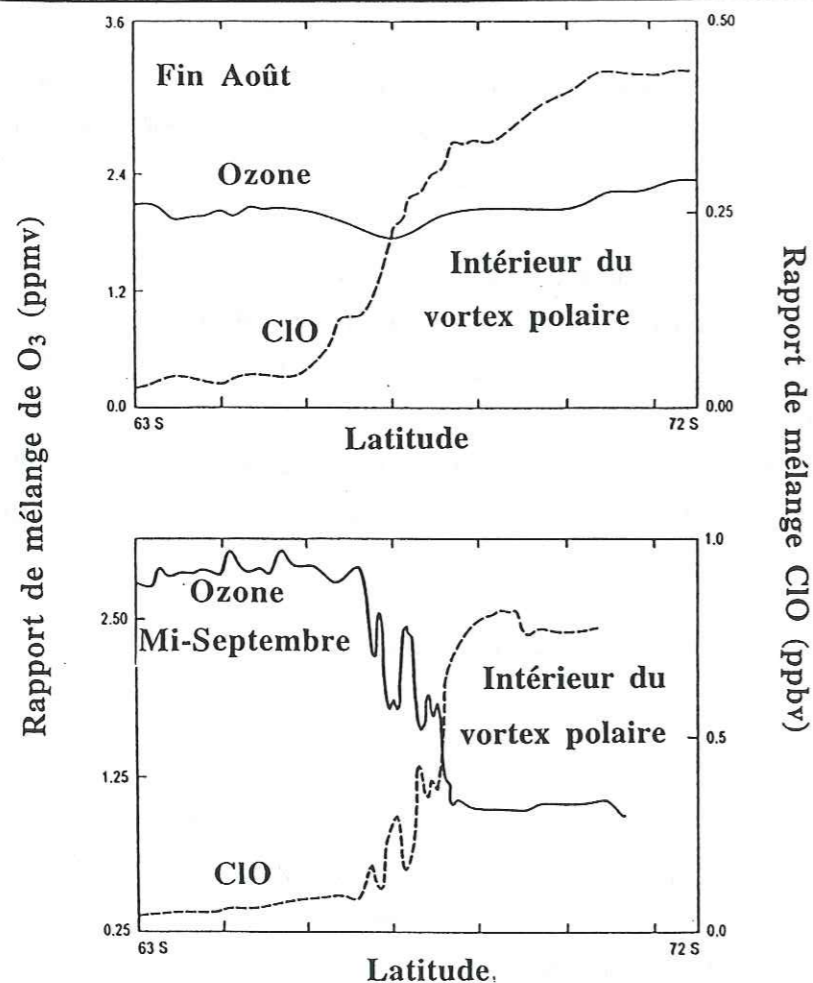


Figure V.7: Observations simultanées à 18 km d'altitude à bord de l'avion ER-2, des concentrations relatives de monoxyde de chlore et d'ozone en fonction de la latitude. Au mois d'aout, on constate une augmentation en ClO au-delà de 70° de latitude sud (interieur du vortex polaire), l'ozone n'est pas encore affectée. En septembre, les réactions catalytiques de destruction de l'ozone ont eu le temps de détruire l'ozone (d'après Anderson et al. (1987)).

-Marti et al. (1991) ont effectué des mesures d'adsorption de HCl sur des glaces polycristallines à 200K. Une pression de HCl de l'ordre de 10<sup>-6</sup> torr conduit d'après ces travaux à des recouvrements de l'ordre de 0,1 monocouche. L'adsorption s'effectue très rapidement lors des 30 premières secondes, mais lorsque le temps d'exposition se prolonge, on constate une forte augmentation des quantités de HCl adsorbées est constatée. Cette hausse est probablement liée à une importante diffusion de HCl dans le volume polycristallin ou dans la texture poreuse de la glace.

-Hanson et Ravinshankara (1992) ont réalisé des mesures d'adsorption de HCl sur des échantillons de glace condensée à partir de la vapeur d'eau à environ 195K. Les mesures sont effectuées à l'aide d'une méthode dynamique utilisant un tube à écoulement. Elles ont permis de mesurer à 191K, la formation de recouvrements de surface de l'ordre de 5 · 10<sup>14</sup> molécules/cm<sup>2</sup> (soit environ 1 monocouche). L'adsorption est indépendante de la pression partielle de HCl entre 7 · 10<sup>-8</sup> et 2 · 10<sup>-6</sup> torr et semble se faire selon un isotherme du type Langmuir (chapitre I). La valeur limite du recouvrement de surface correspond à la formation d'une monocouche.

-Une étude semblable a été menée par Abbatt et al. (1992) sur le même type de glace condensée. L'adsorption de HCl a été mesurée à 201K pour des pressions de HCl comprises entre 10<sup>-6</sup> et 4 · 10<sup>-6</sup> torr.

Cette expérience indique une dépendance des quantités de HCl adsorbée avec l'épaisseur de la glace. Le recouvrement est d'environ 10<sup>15</sup> molécules/cm<sup>2</sup> pour un film de 5 μm d'épaisseur, et de 3 · 10<sup>15</sup> molécules/cm<sup>2</sup> pour 35 μm. Ces résultats indiquent une probable influence de la porosité des échantillons sur l'adsorption.

-Plus récemment, Chu et al. (1993) ont mesuré l'adsorption de HCl sur de la glace condensée à 188K à partir de la phase vapeur. Les mesures ont été effectuées à 188K et 193K pour des pressions comprises entre 7 · 10<sup>-8</sup> et 6 · 10<sup>-6</sup> torr. Les recouvrements de surface varient entre 8,7 · 10<sup>13</sup> et 1,8 · 10<sup>15</sup> molécules/cm<sup>2</sup>. La pente des isothermes indique qu'il y a dissociation des molécules de HCl lors de l'adsorption. L'adsorption est favorisée par une baisse de température. Au-delà de 10<sup>-5</sup> torr l'adsorption augmente de façon considérable : cet effet est attribué à la formation d'un hydrate de HCl ou à la fusion de la glace [Hanson et Mauersberger, 1988]. Pour interpréter leurs mesures et calculer la surface recouverte par les molécules de HCl adsorbées, Chu et al. (1993) ont considéré que les glaces qu'ils utilisent étaient poreuses. Ils ont tenu compte de cette porosité, et ont calculé la valeur des recouvrements à partir de la surface géométrique de la glace (correspondant à la surface interne du tube à écoulement sur lequel la glace est condensée), et en tenant compte de la surface interne des pores pouvant être accessible au gaz.

-Des mesures réalisées par *Abbatt et Molina (1992)* et *Molina et al. (1993)* semblent indiquer la probable formation d'une couche quasi-liquide de HCl à la surface de la glace pour des pressions supérieures à  $10^{-5}$  torr. Cette couche aurait pour conséquence de solvater et ioniser les molécules de HCl au cours de leur interaction avec la surface.

-L'étude théorique de *Kroes et Clary (1992)* traite de l'adsorption de HCl sur un plan cristallographique basal (0001) de la glace hexagonale. Le recouvrement de surface calculé à 200K pour une pression  $P_{HCl}=10^{-6}$  torr est d'environ  $1,5 \cdot 10^{-6}$  monocouche. Cette valeur est largement plus faible que la plupart des résultats obtenus expérimentalement. Elle correspond à une physisorption non dissociative de la molécule de HCl. Cette étude prédit, pour des conditions proches de la stratosphère polaire, un recouvrement maximal de la surface de la glace par HCl de l'ordre de  $10^{-7}$  monocouche.

*Kroes et Clary* expliquent que les écarts constatés entre leurs résultats et les différentes autres études expérimentales, sont principalement dus au fait que l'adsorption de HCl par la glace ne peut pas être seulement une physisorption, mais implique également des interactions supplémentaires de nature chimiques.

#### II.4.2. Motivations de nos mesures.

Comme nous l'avons vu précédemment (**table V.1**), les études réalisées pour mesurer l'adsorption du chlorure d'hydrogène présentent d'importantes disparités. Les valeurs qui ont été obtenues et converties en recouvrement de surface (exprimée en nombre de molécules adsorbées par unité de surface) diffèrent fortement selon les auteurs. Des incertitudes subsistent également par rapport à l'état de la phase adsorbée (couche quasi-liquide, molécules adsorbées à l'état dissocié ou moléculaire).

Ces disparités sont probablement liées à une mauvaise connaissance de la glace qui est utilisée comme adsorbat. La plupart des échantillons sont formés par condensation de vapeur d'eau sur une surface refroidie à des températures proches de 200K. De nombreuses études [*Keyser et Leu, 1993; Schmitt, 1986*] ont démontré que de tels échantillons possédaient une texture poreuse.

Pour interpréter leurs résultats, la plupart des auteurs considèrent que la surface de la glace est équivalente à la surface géométrique du substrat sur lequel la glace est condensée; ils négligent donc la présence d'espaces interstitiels sur le solide. Cette approximation peut fortement modifier les valeurs du recouvrement de surface

**Table V.1 :** Adsorption de HCl sur la glace hexagonale.

Auteurs	Recouvrement en molécules/cm <sup>2</sup>	Recouvrement $\Theta$ en monocouche	conditions expérimentales
<i>Kroes et Clary (1992)</i>	$10^7-10^8$	$(1,6 < P_{HCl} < 16) \cdot 10^{-8}$	Calcul théorique
<i>Marti et al. (1991)</i>	$10^{14}$	0,16	$(10^{-7} < P_{HCl} < 10^{-6})$ torr T=185K et 200K
<i>Abbatt et al. (1992)</i>	$(1-3) \cdot 10^{15}$	$\Theta > 1$	$(10^{-6} < P_{HCl} < 4 \cdot 10^{-6})$ torr T=201K
<i>Hanson et Ravinshankara (1992)</i>	$5 \cdot 10^{14}$	$\Theta \sim 1$	$(7 \cdot 10^{-8} < P_{HCl} < 2 \cdot 10^{-6})$ torr T=191K
<i>Chu et Leu (1993)</i>	$(8,7-180) \cdot 10^{13}$	$0,145 < \Theta < 3$	$(7 \cdot 10^{-8} < P_{HCl} < 6 \cdot 10^{-6})$ torr T=188 et 193K

de HCl calculées d'après les mesures. Il a en effet été montré que la surface de glace réellement accessible pour un gaz comme l'azote pouvait être 10 à 100 fois plus grande que la surface dite géométrique [Schmitt, 1986].

De même en négligeant la porosité de la glace, l'effet de la morphologie de la glace sur la nature de l'adsorption n'est pas pris en compte. On néglige donc les phénomènes liés à la porosité (comme la condensation capillaire). La diffusion du chlorure d'hydrogène dans le volume de la glace peut également contribuer à augmenter les quantités de HCl perdues par la phase gazeuse.

Le principal but de ce travail est de mettre au point une technique d'étude de l'adsorption qui va permettre de connaître avant chaque mesure l'état réel de la surface de la glace (morphologie, surface réellement accessible au chlorure d'hydrogène). Il va également s'avérer nécessaire de déterminer des quantités de HCl qui ont quittées la phase gazeuse par un phénomène autre que l'adsorption, comme la diffusion dans le volume ou dans la texture poreuse de la glace. Les systèmes volumétriques employés lors de l'étude de la surface de la glace avec le méthane semblent répondre à nos exigences.

Nous avons donc mesuré l'adsorption de HCl dans des conditions de pressions et de températures proches de celles qui règnent dans la stratosphère. Les expériences seront réalisées à 195K pour une gamme de pression partielle de HCl comprises entre  $5 \cdot 10^{-7}$  torr et  $10^{-5}$  torr. Le travail que nous présentons ici consiste donc à mettre au point la technique destinée à l'étude expérimentale de l'adsorption de HCl sur la glace à 195K. Les premiers résultats que nous présentons constituent des résultats préliminaires à cette étude.

### III. MISE AU POINT DE LA METHODE EXPERIMENTALE.

#### III.1. Introduction.

Pour cette étude, nous avons utilisé le même type de dispositif expérimental volumétrique que celui qui a été employé pour lors des études précédentes de la surface de la glace (chapitre IV). Ce dispositif va permettre de mesurer avec une bonne précision l'adsorption de gaz pour des pressions d'équilibre inférieures à  $10^{-3}$  torr. L'emploi du chlorure d'hydrogène comme adsorbant risque cependant de générer un certain nombre de contraintes expérimentales. Ces problèmes seront liés à la nature du gaz et aux conditions de pressions et de températures dans lesquelles nous avons choisi de travailler.

Le chlorure d'hydrogène est un gaz corrosif qui peut interagir fortement avec de nombreux matériaux. Des problèmes d'adsorption d'HCl sur les parois internes du système

expérimental, susceptible de modifier les pressions partielles de gaz au cours des mesures vont se poser.

De même, le chlorure d'hydrogène peut diffuser dans le volume de la glace [Thibert, 1996] et à l'intérieur de son éventuelle texture poreuse. Ces phénomènes contribuent avec l'adsorption à la baisse de pression à l'intérieur du système.

Enfin, un important problème va provenir de la forte tension de vapeur de la glace aux températures auxquelles nous allons travailler. A 200K, la pression d'équilibre de la glace est en effet supérieure aux pressions partielles de HCl que nous allons mesurer. Dans ces conditions, pour atteindre la surface de la glace, le chlorure d'hydrogène devra diffuser dans la vapeur d'eau. Ce phénomène de diffusion de HCl dans la vapeur d'eau de la glace risque de rallonger fortement les temps d'équilibre.

L'ensemble de ces phénomènes va fortement compliquer la réalisation de nos mesures d'adsorption de HCl sur la glace. Pour les minimiser ou corriger leurs effets nous avons dû modifier certaines parties de notre dispositif expérimental. Des études précises de chacun de ces phénomènes ont été entreprises afin de définir ces corrections et les modifications à apporter au système.

#### III.2.-Interactions avec les parois du système.

##### III.2.1.Adsorption de HCl sur l'inox.

Les mesures d'adsorption de HCl réalisées sur les parois internes des systèmes en inox ont montré que l'utilisation de matériaux métalliques dans notre dispositif rendrait complexe les mesures de HCl sur la glace. En effet, lorsque le chlorure d'hydrogène est en contact avec l'inox, les quantités de gaz qui interagissent avec les parois sont très grandes, de l'ordre de plusieurs monocouches. De plus, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout d'un temps très long, de l'ordre de plusieurs heures (à  $10^{-3}$  torr, le temps d'équilibre est d'environ 4 heures, et la quantité adsorbée équivalente à environ 5 monocouches).

Il est donc préférable d'utiliser les systèmes volumétriques non métalliques en verre (correspondant aux systèmes n°4 et n°5 décrits dans le chapitre III). Quelques parties du dispositif, comme les éléments flexibles ou le système de prélèvement du gaz (chapitre III), n'ont pas pu être remplacé par du verre. Nous avons donc recouvert (chapitre III) les parties qui restent composées d'inox d'une fine couche d'or (environ  $6 \mu\text{m}$ ) déposée par une méthode électrolytique. Ce traitement est nécessaire car l'utilisation d'une ligne de prélèvement non recouverte par une fine couche d'or, ne permet pas de détecter des pressions de HCl inférieures à  $10^{-3}$  torr.

Le dispositif de prélèvement du gaz qui est une des parties composée d'inox, est recouvert d'une mince couche d'or. C'est essentiellement le cas de la ligne d'accès permettant au gaz de transiter du volume d'introduction vers le spectromètre de masse, et du diaphragme nécessaire à la formation du jet gazeux.

Malgré ce traitement, les signaux  $I=f(t)$  obtenus avec le chlorure d'hydrogène sont fortement modifiés par les interactions du gaz avec ses parois (figure V.8). La comparaison du signal obtenu avec le méthane et celui obtenu avec HCl à une même pression, montre que le temps nécessaire pour atteindre la valeur de référence  $I_{max}$  est différent.

Cet effet indique que d'importantes interactions se produisant entre le gaz et les parois internes de la ligne d'accès au spectromètre de masse. Malgré le revêtement en or, une partie du gaz prélevé dans le système est adsorbée, et n'est plus disponible pour l'analyse. Ce conditionnement de la ligne de prélèvement se traduit par la diminution des quantités de gaz analysées jusqu'à ce que ses parois internes soient saturées en HCl.

Ce phénomène influence également la forme de la courbe d'étalonnage du spectromètre de masse. Lorsque l'on calibre le signal du spectromètre de masse sur la pression de  $CH_4$ , la courbe que l'on obtient est linéaire. La perte de linéarité correspond à la limite de détection du système (le signal mesuré est équivalent au bruit de fond), l'étalonnage de HCl conduit par contre à une courbe dont la forme est plus complexe. Deux domaines distincts (figure V.9) la caractérise:

-Dans le premier (pour  $P > 10^{-4}$  torr), la réponse du spectromètre de masse est linéaire par rapport à la pression. On retrouve donc une courbe d'étalonnage "classique" comparable à celle du méthane. La sensibilité est plus importante car la présence de la pression de vapeur saturante de la glace (chapitre III) modifie, comme nous l'avons vu dans le chapitre III, la nature du jet et augmente sa densité.

-Pour des pressions inférieures à  $10^{-4}$  torr (domaine (B)) la réponse n'est plus linéaire, bien que la limite de détection ne soit pas atteinte. Le conditionnement de la ligne de prélèvement détériore et perturbe le signal.

Même après avoir recouvert les parties du système en inox d'une fine couche d'or, les interactions avec le chlorure d'hydrogène persistent. La principale conséquence de ces interactions est d'influer sur la réponse du spectromètre de masse pour des pressions inférieures à  $10^{-4}$  torr.

Nous devons réaliser avant chaque expérience les étalonnages de façon minutieuse, en étudiant plus particulièrement la réponse du spectromètre de masse dans le domaine où celle-ci est non linéaire.

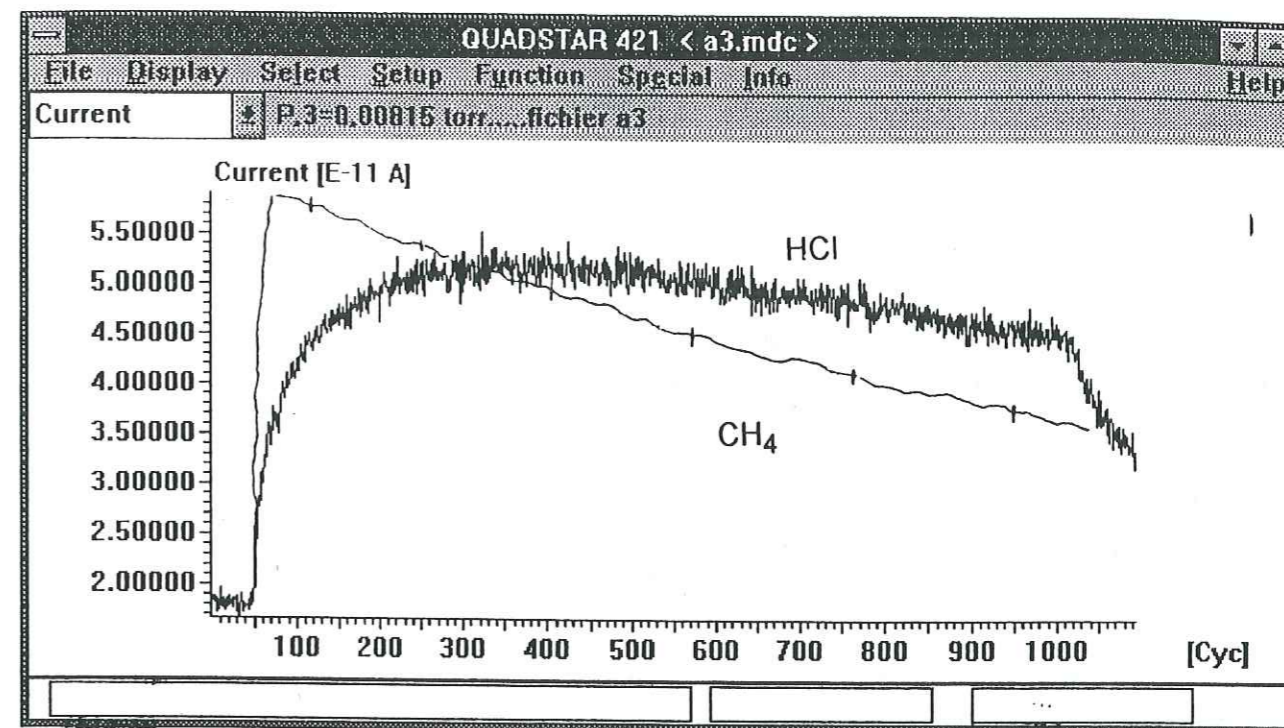


Figure V.8: Enregistrements de l'évolution des intensités des pics caractéristique du méthane ( $m/e=15$  amu) et de HCl ( $m/e=37$  amu) en fonction du temps au cours de la mesure d'une pression d'environ  $10^{-5}$  torr. Un cycle de mesure représente 100ms.

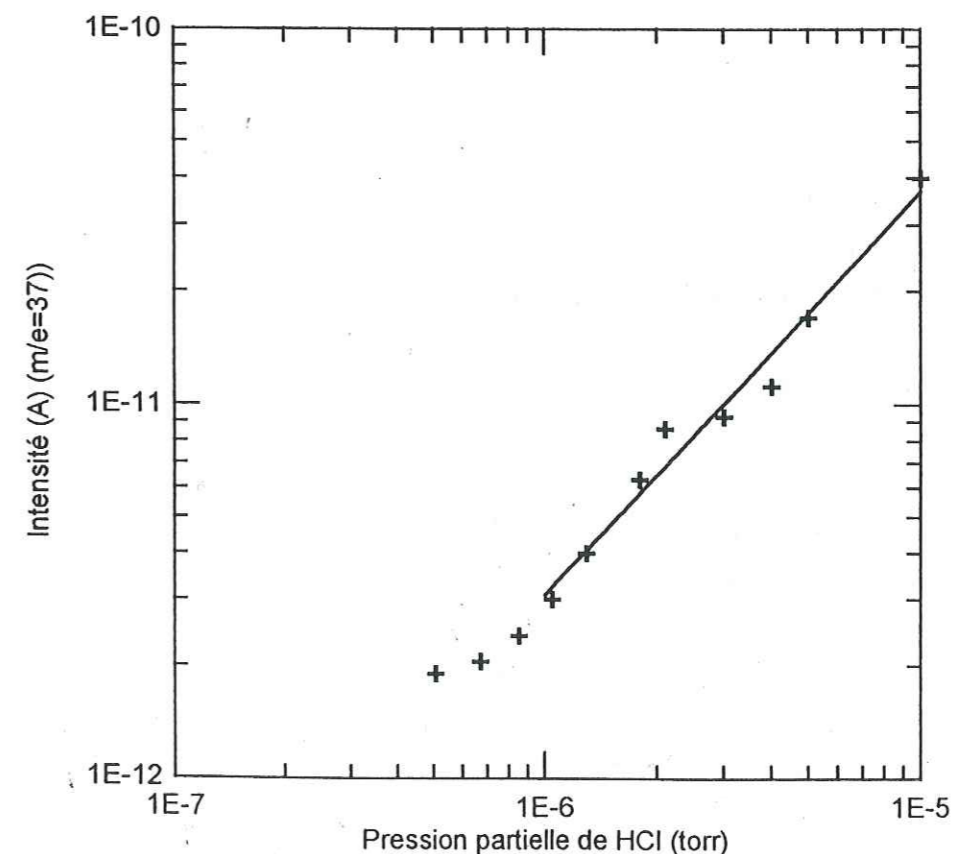


Figure V.9: Courbe d'étalonnage du HCl à basses pression. Mise en évidence de la perte de linéarité du signal pour des pressions inférieures à  $10^{-6}$  torr.

### III.2.2. Adsorption de HCl sur le verre.

L'adsorption de HCl a été mesurée sur les parois internes en verre de notre nouveau système. Comme le montre la configuration typique de nos systèmes de mesures (**figure V.10**), cette adsorption peut se produire à température ambiante sur les parois internes des volumes d'introduction, ou à la température d'adsorption sur les parois du volume porte-échantillon  $V_d$ .

#### -a- Adsorption à la température d'adsorption.

Les isothermes à blanc de HCl ont été mesurées à 195K pour des pressions de HCl comprises entre  $10^{-6}$  torr et  $10^{-3}$  torr. Ces mesures ont permis de détecter, comme le montre la **figure V.11**, une adsorption beaucoup plus faible que celle que l'on mesurait auparavant sur l'inox. Cependant les quantités de gaz adsorbées demeurent importantes: à  $10^{-3}$  torr environ 1 monocouche de HCl s'adsorbe sur le verre.

Cette adsorption risque de gêner la précision de nos mesures, il faudra donc tenir compte du chlorure d'hydrogène adsorbé sur le verre à 195K dans le bilan molaire.

#### -b- Adsorption à température ambiante.

Le même type de mesure a été réalisé pour évaluer l'adsorption de HCl sur les parois du système en verre maintenues à température ambiante. L'isotherme d'adsorption montre que les quantités adsorbées sont plus faibles qu'à 195K (**figure V.12**). Elles demeurent cependant importantes, et il est nécessaire d'en tenir compte lors de la réalisation des bilans molaires.

Le fait de remplacer l'inox par le verre réduit fortement l'adsorption de HCl sur les parois du système, mais ne l'élimine pas totalement.

Lors de l'introduction du gaz dans le volume d'introduction, une fraction  $N'_g$  reste en phase gazeuse et peut être déduite de la pression, et une quantité  $N'_p$  du gaz s'adsorbe sur les parois du système. Cette dernière valeur est dépendante de la pression et peut être déduite de l'isotherme d'adsorption à blanc

que l'on a mesuré (**figure V.11**). La quantité de chlorure d'hydrogène présente dans le système, avant une première détente, est donc répartie entre la phase gazeuse ( $N'_g$ ) et la phase adsorbée sur les parois internes du système ( $N'_p(P')$ ), soit:

$$N' = N'_g + N'_p(P') = \frac{P' \cdot V_{intro}}{R \cdot T_{amb}} + N'_p(P') \quad (E V.1)$$

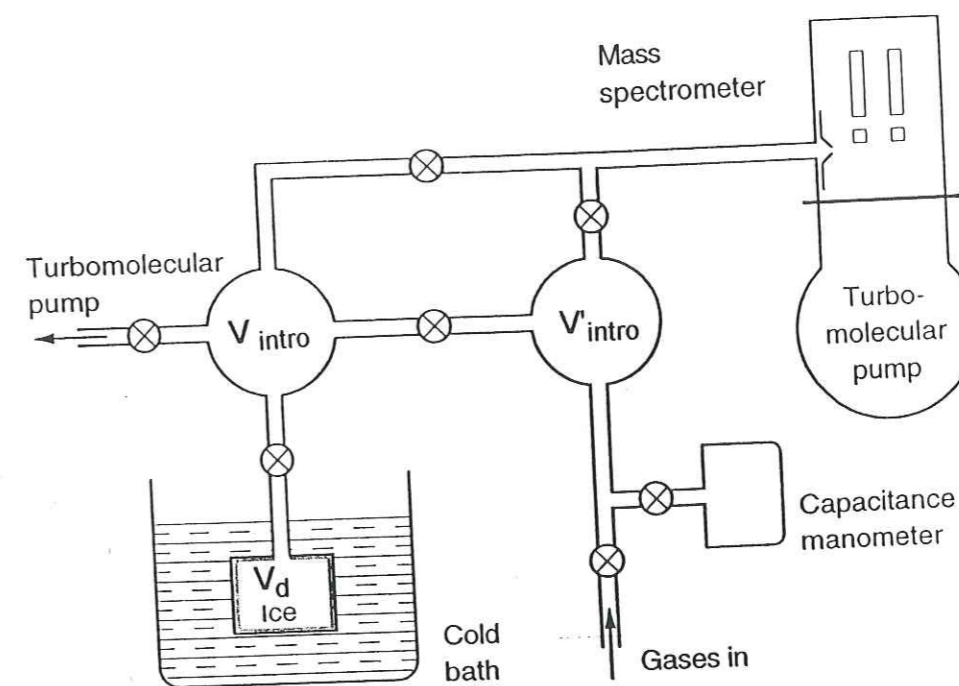


Figure V.10: représentation simplifiée du dispositif expérimental type utilisé pour mesurer l'adsorption de HCl à 195K sur la glace.

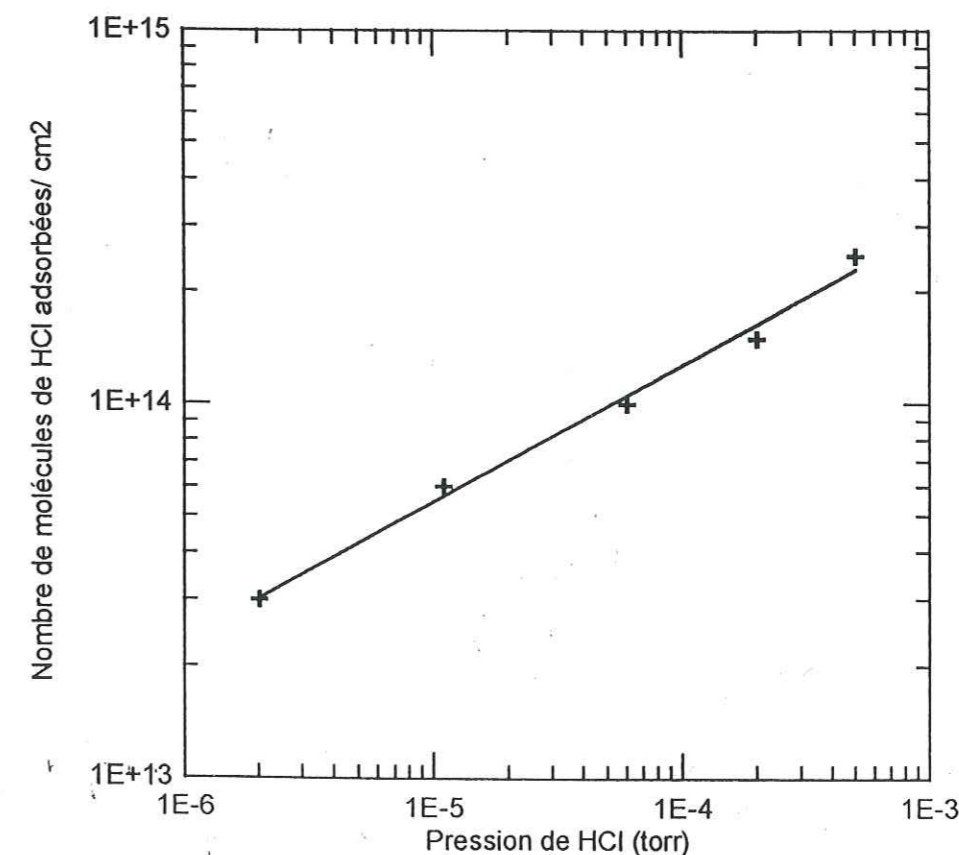


Figure V.11: Isotherme d'adsorption de HCl sur les parois internes du système en verre n°5 mesurée à environ 195 K.

Lorsque la détente est réalisée, une quantité de gaz  $N_{ads}$  s'adsorbe sur la glace, alors qu'une quantité  $N_v$  de HCl quitte la phase gazeuse et s'adsorbe sur les parois internes du volume de détente  $V_d$  ( $N_v$ ). La valeur de  $N_v$  est dépendante de la pression d'équilibre  $P''$  et peut être déduite de l'isotherme d'adsorption à blanc de HCl sur le verre à la température d'adsorption (figure V.12).

Lors de cette détente une partie des molécules qui se sont adsorbées sur les parois à température ambiante se désorbe et retourne dans la phase gazeuse. Il demeure donc à l'équilibre  $N_p(P'')$  molécules de HCl adsorbées sur les parois internes du volume d'introduction. Le bilan molaire après la première détente s'écrit donc:

$$N' = N_g'' + N_{ads} + N_p(P'') + N_v(P'') \quad (E V.2)$$

En combinant les équations (E V.1) et (EV.2) on peut calculer le nombre de molécules de gaz adsorbées sur la glace lors de la première détente de gaz, en tenant compte des diverses interactions avec le système:

$$N_{ads} = \frac{V_{intro}}{R \cdot T_{amb}} \cdot (P' - P'') - \frac{V_d}{R \cdot T_{ads}} \cdot P'' + (N_p(P') - N_p(P'')) - N_v(P'') \quad (E V.3)$$

En généralisant le bilan molaire à n détentes de gaz successives, on obtient:

$$(N_{ads})_n = \frac{V_{intro}}{R \cdot T_{amb}} \sum_{i=1}^n (P_i' - P_i'') - \frac{V_d}{R \cdot T_{ads}} \cdot P_n'' + \sum_{i=1}^n (N_p(P_i') - N_p(P_i'')) - N_v(P_n'') \quad (E V.4)$$

Pour mesurer convenablement l'adsorption de HCl par la glace, il faut tenir compte des diverses interactions qui se produisent entre le gaz et les parois internes du système. Pour cela, nous utiliserons le bilan molaire modifié (E V.4) où les quantités de HCl adsorbées par les parois sont directement lues les isothermes d'adsorption à blanc précédemment mesurées.

### III.3. Interaction avec la glace.

L'objectif de nos expériences est de mesurer les quantités de gaz qui s'adsorbent sur la glace lorsque les pressions d'équilibres varient entre  $10^{-7}$  et  $10^{-5}$  torr. Connaissant la surface de l'échantillon, il sera ensuite possible de convertir ces résultats en molécules adsorbées/cm<sup>2</sup>. Deux problèmes compliquent nos mesures:

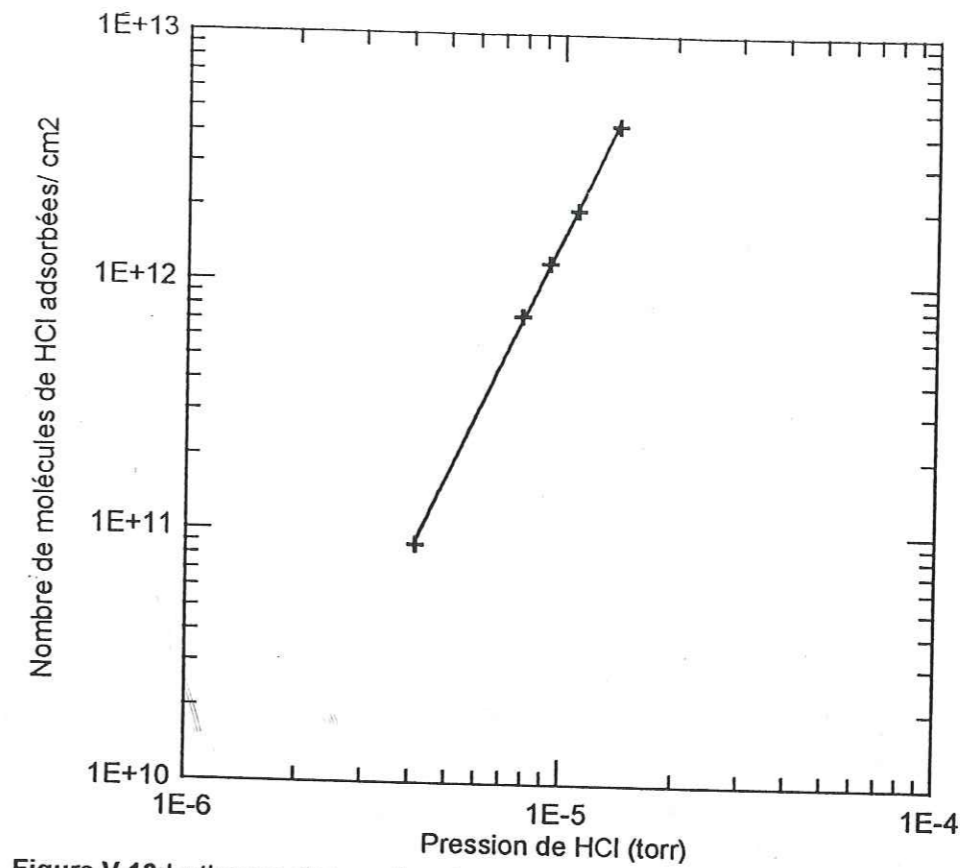


Figure V.12: Isotherme d'adsorption de HCl sur les parois internes du système en verre n°5 mesurée à environ 298 K.

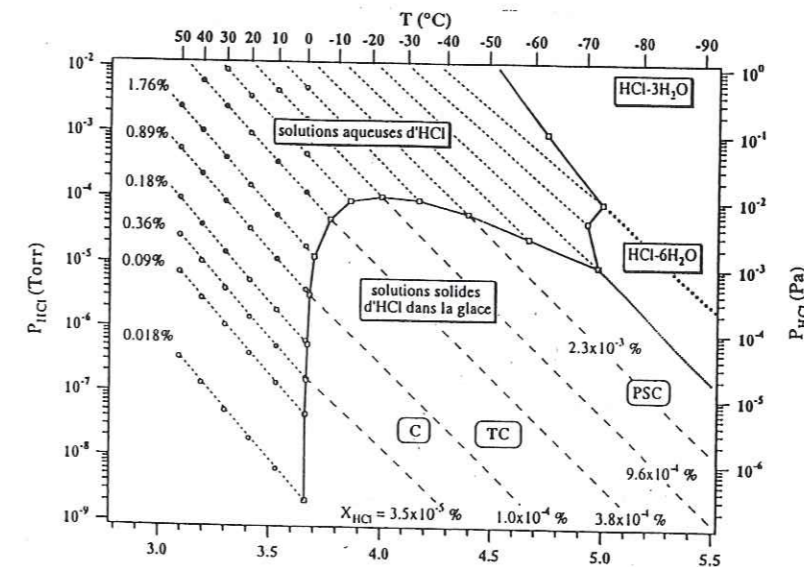


Figure V.13: Diagramme de phase température-Pression partielle du système HCl-H<sub>2</sub>O. Les lettres PSC représentent les conditions de température et de pression partielle rencontrées dans les nuages stratosphériques polaires.

-Nous rencontrerons tout d'abord un problème lié à la *diffusion du chlorure d'hydrogène dans la glace* (§ II.3.1). Une partie du HCl qui interagit avec la glace peut diffuser et s'incorporer au sein du solide. Le principe des expériences volumétriques consiste à mesurer les pertes de la phase gazeuse provoquées par l'adsorption. Nous devons donc discerner les molécules qui quittent la phase gazeuse pour s'adsorber sur la glace de celles qui diffusent dans son volume.

-Pour déterminer la quantité de gaz adsorbée par unité de surface, nous devons connaître la surface de la glace qui interagit avec la phase gazeuse. Ceci pose alors le problème de l'influence de la *morphologie des glaces utilisées par rapport à la surface réellement accessible au gaz* (§ II.3.2).

### III.3.1. Diffusion de HCl dans la glace.

Le chlorure d'hydrogène peut donc s'adsorber à la surface de la glace mais également diffuser dans le volume. La méthode volumétrique permet seulement de calculer les quantités de gaz qui interagissent avec la glace, sans distinguer les phénomènes impliquant la surface de ceux liés au volume de la glace. Il est donc nécessaire d'estimer les quantités de HCl qui diffusent dans la glace.

L'importance de la diffusion en volume est conditionnée par la solubilité  $X_{HCl}$  du chlorure d'hydrogène dans la glace. Cette solubilité est donnée à l'état d'équilibre par le diagramme de phase pression de vapeur-température pour HCl au-dessus de la phase solide (**figure V.13**). La solubilité  $X_{HCl}$ , la température et la pression du gaz sont reliés par la relation [Thibert, 1987]:

$$X_{HCl} = 3,8 \cdot 10^{-9} \cdot e^{\frac{2845}{T}} \cdot P_{HCl}^{1/2,65} \quad (E V.5)$$

où  $X_{HCl}$  est la solubilité,  $P_{HCl}$  est la pression de HCl en torr et T la température en °K.

La cinétique de ce stockage est déterminée par la constante de diffusion  $D_{HCl}$  (en  $cm^2/s$ ). Cette constante de diffusion a été mesurée expérimentalement par Dominé et al. (1994). Ils mesurent à 258K sur un même monocristal de glace un coefficient de diffusion  $D_{HCl}$  d'environ  $10^{-12} cm^2/s$ . A 195K, cette constante est difficilement mesurable: si on suppose que l'énergie d'activation de la diffusion est comprise entre 45 et 70 kJ/mol [Hobbs, 1974; Thibert, 1996],

on peut prédire une valeur de  $D_{HCl}$  comprise entre  $8,5 \cdot 10^{-18}$  et  $5,4 \cdot 10^{-16} cm^2/s$  à 190K. Cette valeur est seulement valable pour une glace monocristalline sans défauts ni microfissures.

A partir de la valeur de  $D_{HCl}$  et de la solubilité de HCl dans la glace à 195K, il est possible de calculer les quantités de HCl qui diffusent à l'équilibre dans le volume de la glace:

$$X_{HCl} = X_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{HCl} \cdot t}}\right) \quad (E V.6)$$

$X_{HCl}$  est la fraction molaire incorporée dans la glace par diffusion à une distance x de la surface, après un temps d'exposition t (en seconde) à une pression  $P_{HCl}$ .  $X_0$  est la solubilité à l'équilibre. La zone de diffusion de la glace représente une épaisseur x, dont l'expression dépend de la valeur de t et de  $D_{HCl}$  selon:

$$x = 4 \cdot (D_{HCl} \cdot t)^{1/2} \quad (E V.7)$$

L'expression (E V.6) peut donc être utilisée pour calculer lors de chaque détente les quantités de gaz qui se sont incorporées dans la glace par diffusion. Ces valeurs permettront, lors des bilans molaires, de soustraire les quantités de gaz perdues par la phase gazeuse par diffusion. Cette expression permet donc de corriger nos données par rapport à la diffusion. Elle montre que la diffusion dépend du temps pendant lequel la glace est exposée à la phase gazeuse. Les quantités de HCl ayant diffusées dans la glace ont été dans certains cas, mesurées par analyse de la glace, après fusion, en chromatographie ionique.

Il est donc nécessaire de réduire le plus possible la durée de nos expériences, en veillant à respecter à chaque mesure le temps nécessaire pour que l'état d'équilibre soit atteint.

### III.3.2. Effet de la morphologie de la glace.

La morphologie est un paramètre important dont nous devons tenir compte lors de nos mesures. De plus, les mesures étant effectuées avec des systèmes en verre, nous avons été obligés de transférer les poudres de glace de l'enceinte où elles sont stockées (ou synthétisées) au volume  $V_d$  via l'azote liquide (chapitre III). Ce mode de transvasement provoque un tassement de la poudre au fond de la cellule porte échantillon et favorise la formation d'espaces intersticiels. Cela pose alors le problème de la diffusion du gaz à l'intérieur d'un solide finement divisé, et de la surface de glace auquel le gaz peut réellement accéder au gaz.



Pour un gaz s'adsorbant faiblement sur la glace, comme le CH<sub>4</sub> à 77,15K (chapitre IV), le temps de résidence  $t$  des molécules à l'état adsorbée est très faible, comme le montre l'expression (E V.8) qui relie  $t$  au potentiel énergétique  $U$  lié à l'adsorption [Kroes et Clary, 1992]:

$$\tau = \tau_v \cdot \exp\left(\frac{U}{k \cdot T}\right) \quad (\text{E V.8})$$

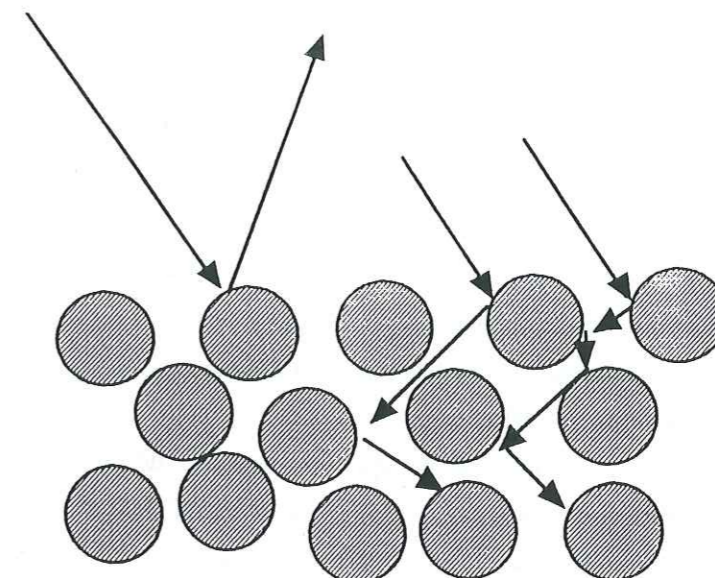
Où  $\tau_v$  correspond à la période des vibrations que subissent les molécules à la surface de la glace, et  $k$  la constante de Boltzmann

Ainsi quand une molécule de méthane heurte la glace elle s'adsorbe à la surface et y demeure un temps très court. Au bout d'un temps  $t$  elle se désorbe et retourne dans la phase gazeuse. Comme le montre la **figure V.14** elle peut, dans ces conditions, facilement "diffuser" à l'intérieur du volume poreux de la poudre et interagir avec la "surface interne" de l'échantillon.

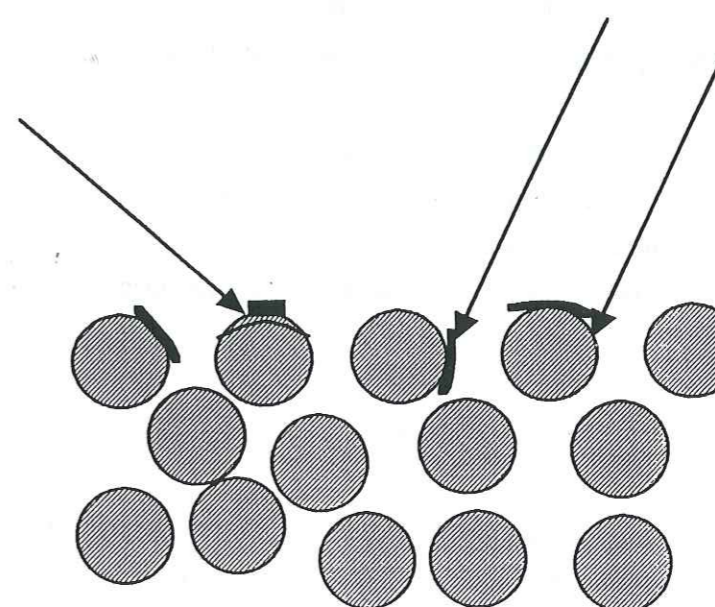
Par contre pour une molécule comme HCl qui se lie fortement avec la surface de la glace (le coefficient de collage du chlorure d'hydrogène a été mesuré entre 0,2 et 0,3 [Hanson et Ravinshankara, 1992]), les molécules vont demeurer un temps beaucoup plus long à l'état adsorbé. Dans ces conditions, le gaz va accéder très difficilement à la surface interne du solide. Ce phénomène a déjà été observé avec le chlorure d'hydrogène sur des poudres de NaCl [Caloz et al., 1995] où l'adsorption s'est révélée être indépendante de la porosité de l'échantillon.

De plus, dans le cas de l'interaction entre HCl et la surface de la glace, la plupart des études qui ont été réalisées précédemment suggèrent que les molécules de HCl se dissocient au cours de l'adsorption et se chimisorbent de façon quasi-irréversible à la surface de la glace. Une molécule de HCl qui s'est adsorbée sur la glace ne peut donc que diffuser en surface sur une distance très courte. Elle ne possède ainsi qu'une probabilité très faible de retourner en phase gazeuse. De même, les molécules incidentes provenant de la phase gazeuse ne pourront pas heurter la surface à l'intérieur du réseau poreux.

Les molécules de HCl n'auront donc probablement pas accès à la surface interne de la poudre de glace. L'adsorption se limitera donc seulement à une partie de la surface développée par l'échantillon de glace soit environ 50 cm<sup>2</sup>. Pour limiter les incertitudes, il est donc préférable d'éviter de travailler des échantillons de glaces qui possèdent une texture poreuse inter ou intra-particulaire.



(a)



(b)

**Figure V.14:** effet de la morphologie (porosité) de la glace sur l'adsorption. Ce schéma représente les particules qui composent une poudre de glace, et la texture poreuse interparticulaire qui peut se former. Deux cas extrêmes peuvent se présenter: (a) la molécule de gaz interagit faiblement avec la surface du solide et peut ainsi pénétrer dans le réseau poreux pour accéder à la surface interne. (b) la molécule établit des liaisons très fortes (comme dans le cas d'une chimisorption), les molécules de la phase gazeuse n'ont alors pas accès à la surface interne. Les liaisons se produisent uniquement avec la surface externe.

### III.4. Problème lié à l'écoulement des gaz dans le système volumétrique.

La possibilité d'une diffusion de HCl dans le volume de la glace a montré qu'il était nécessaire de réduire les temps pendant lesquels la glace est exposée au chlorure d'hydrogène. Les études qui ont été menées par d'autres auteurs indiquent que l'équilibre est assez rapide à 195K: *Marti et al (1991)* considèrent que l'équilibre d'adsorption est atteint dans les 30 premières secondes qui suivent l'exposition de la glace à HCl. La diffusion est un phénomène impliquant des temps très longs. Les constantes de diffusion étant très faibles (de l'ordre de  $10^{-18}$  cm<sup>2</sup>/s), elle ne va pas a priori affecter nos mesures.

Le problème provient du fait que lorsque l'on mesure l'adsorption, la pression qui règne dans le système volumétrique diminue, sous les effets combinés de la détente du gaz et de l'adsorption. Lors des expériences, l'adsorption est relativement forte, et la pression peut diminuer au cours d'une détente d'un facteur 100 à 1000. Les pressions d'équilibre de HCl résultant de l'équilibre sont donc très faibles: et peuvent être comprises entre  $10^{-7}$  et  $10^{-5}$  torr. Au cours d'une détente la quasi-totalité des molécules de HCl présentes en phase gazeuse vont donc transiter du volume d'introduction au volume de détente pour aller s'adsorber sur la glace.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre va dépendre du flux de molécules qui traverse la canalisation d'un volume à l'autre du système. Le nombre de molécule N qui traversent tout plan de la canalisation est proportionnel d'une part à la différence  $\Delta n$  des concentrations moléculaires de chaque côté de la canalisation, et d'autre part de sa conductance C (m<sup>3</sup>/s):

$$N=C.\Delta n \quad (\text{E V.9})$$

Lorsque la pression diminue, le libre parcours moyen devient plus grand que le diamètre de la canalisation, le régime d'écoulement des gaz devient moléculaire. Dans ces conditions, le gaz n'est plus considéré dans son ensemble, et les molécules se meuvent indépendamment les unes des autres. La conductance est alors indépendante de la pression et s'écrit:

$$C = \frac{16}{3} \cdot \sqrt{\frac{RT}{2 \cdot \pi \cdot M}} \cdot \frac{S^2}{a \cdot L} \cdot K \quad (\text{E V.10})$$

Où L(m) est la longueur de la canalisation, S(m<sup>2</sup>) sa section, a son périmètre et K est un facteur de correction dépendant de la forme de la canalisation (K=1 pour une section circulaire).

On s'aperçoit que la conductance est relativement faible, ce qui impose que si l'on veut travailler avec un débit important les canalisations doivent être courtes et posséder un grand diamètre. ainsi pour une canalisation de 1cm, la conductance est d'environ  $2,7 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/s.

L'application de l'équation (E V.10) permet de calculer la valeur du flux gazeux qui traverse tout plan d'une canalisation de 1 cm de diamètre à une pression d'équilibre de  $5 \cdot 10^{-7}$  torr. Ce flux est d'environ  $4 \cdot 10^{12}$  molécules/s. Si l'on considère que la pression de HCl introduite dans le volume d'introduction est de  $10^{-3}$  torr, environ  $1,6 \cdot 10^{16}$  molécules doivent transiter de  $V_{\text{intro}}$  à  $V_d$  pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Un simple calcul permet de déduire le temps qui est nécessaire pour atteindre cette pression d'équilibre, soit environ 66 min.

Si l'on veut augmenter le flux et ainsi réduire les temps d'équilibre, il est nécessaire d'augmenter le diamètre de la canalisation. Si le diamètre est de 5 cm, la valeur de la conductance n'est plus que de  $3,39 \cdot 10^{-2}$  m<sup>3</sup>/s; le flux gazeux augmente et devient équivalent à  $6,3 \cdot 10^{14}$  molécules/s. Le temps nécessaire à l'équilibre n'est alors plus que de 4 min.

Ainsi nous avons conçu deux systèmes volumétriques en verre pour réaliser des mesures d'adsorption de HCl sur la glace 195K. Le premier (système n°4) possède une canalisation de 1 cm de diamètre. Avec ce système, les temps d'équilibre sont relativement longs. Afin de minimiser les phénomènes autres que l'adsorption, nous avons utilisé la méthode des détentes indépendantes en utilisant à chaque mesure un nouvel échantillon de glace. Ceci nous a permis de limiter la durée de l'expérience à celle d'une seule détente.

Pour rendre possible la mesure d'une isotherme par la méthode des détentes successives, nous avons dû modifier le système volumétrique (système n°5) en augmentant fortement le diamètre de la canalisation (d=5 cm).

L'augmentation du diamètre de la canalisation reliant les deux volumes du système permet donc d'accroître les flux des échanges gazeux.

### II.4. Conclusion

Pour mesurer l'adsorption de HCl à 195K sur la glace nous disposons donc de deux systèmes de mesures volumétriques en verre (système n°4 et n°5), conçus de façon à utiliser le spectromètre de masse pour mesurer les pressions du gaz. Ces deux dispositifs se distinguent par les dimensions des canalisations qui relient le volume d'introduction au volume contenant la glace. Le système n°4, dont le diamètre est de 1 cm, est plutôt utilisé pour les mesures d'adsorption par détentes indépendantes. Le système n°5, qui possède une canalisation plus large (d=5cm), permet de réaliser des mesures par détentes successives.

Le bilan molaire (E V.4) qui permet de calculer les quantités de gaz  $N_{ads}$  qui se sont adsorbées sur la glace, tient compte des interactions de HCl avec les parois internes du système à 195K et à température ambiante.

A chaque mesure, nos résultats ont été corrigés par rapport au phénomène de diffusion de HCl. Pour cela, les quantités de gaz qui ont diffusé sont calculées théoriquement (E V.10) à partir du temps pendant lequel la glace a été exposée au gaz.

Une attention toute particulière est également apportée à la morphologie des glaces que nous avons utilisées. Pour réduire les erreurs liées à la porosité nous avons travaillé avec des glaces à texture non poreuses.

L'ensemble de ces précautions devrait nous permettre d'obtenir des résultats préliminaires concernant l'adsorption de HCl sur la glace à 195K.

## IV.RESULTATS.

### IV.1.Généralités.

Trois séries de mesures ont été réalisées pour cette étude. Les premières mesures ont été effectuées sur des échantillons de glaces poudreuses (glace broyée et neige naturelle) avec le système volumétrique n°4. Ces expériences doivent permettre de confirmer la nécessité qu'il y a à travailler avec des glaces à texture non poreuse.

Les deux autres expériences ont été réalisées sur des échantillons de glace non poreuse. Pour cela, nous avons "tapissé" de glace les parois du volume  $V_d$ .

Ce recouvrement peut être réalisé par condensation de vapeur d'eau à 195K suivie d'un fort recuit de la glace à  $-5^{\circ}\text{C}$  pour favoriser le lissage. Une fine pellicule de glace peut également être obtenue en gelant de l'eau liquide sur les parois de l'enceinte porte-échantillon.

Pour ces mesures, le système n°4 sera utilisé pour les mesures d'adsorption avec la méthode des détentes indépendantes, et le système volumétrique n°5 pour les mesures par détentes successives.

### IV.2.Mesures sur des échantillons de glace poudreuse.

Les premières mesures ont été effectuées sur des échantillons de poudres broyées (Ech n°19) et de neiges naturelles (Ech n°20) (table V.2). La glace broyée est fabriquée comme nous l'avons décrit précédemment dans un broyeur en inox, et transvasée dans le volume porte-échantillon en verre *via* l'azote liquide. La neige a la même origine que celle que nous avons étudiée dans le chapitre IV. Elle a été conservée dans l'azote liquide, et également transvasée dans le volume porte-échantillon par l'intermédiaire de l'azote liquide. L'azote est éliminée du système par pompage en maintenant l'échantillon à 195K. Ce mode de transvasement provoque un tassement de la poudre de glace au fond de la cellule porte-échantillon.

**Table V.2:** Caractéristiques de deux échantillons de poudres de glace utilisés pour effectuer les mesures préliminaires d'adsorption de HCl à 195K. Les surfaces sont déduites des valeurs de  $N_m$  calculées grâce à la théorie BET avec l'adsorption du méthane à 77,15K.

Echantillons	Masse (g)	$N_m$ (molécules)	Surface totale ( $\text{m}^2$ )
n°19	21,05	$1,1 \cdot 10^{20}$	21,1
n°20	5	$2,7 \cdot 10^{18}$	0,52

Nous avons effectué nos premières mesures sur une glace broyée dont la surface spécifique est de  $0,98 \text{ m}^2/\text{g}$ , et sur  $0,5 \text{ m}^2$  de neige naturelle. Les isothermes d'adsorption ont été mesurées avec la méthode dite des "détentes successives" sur un même échantillon de glace. Les surfaces BET de chacune des poudres ont été déterminées avant chaque mesure en utilisant l'adsorption du méthane à 77,15K.

Les isothermes d'adsorption de HCl à 195K mesurée sur ces deux poudres de glace sont reportées sur la figure V.15. Les quantités de HCl adsorbées ont été converties en nombre de molécules de HCl par  $\text{cm}^2$  de glace.

Si l'on considère la surface totale de la glace, les quantités de gaz adsorbées par unité de surface présentent d'importantes différences. Pour une pression d'équilibre de  $2 \cdot 10^{-6}$  torr, la neige adsorbe environ  $2 \cdot 10^{10}$  molécules/ $\text{cm}^2$ , alors que la glace broyée semble adsorber 20 fois moins de molécules (soit environ  $2 \cdot 10^9$  molécules/ $\text{cm}^2$ ). Cet écart est surprenant et peut difficilement être l'effet d'une différence de capacité d'adsorption entre la glace broyée et la neige naturelle.

Ces résultats confirment le fait que les molécules de HCl n'ont pas accès à la totalité de la surface de la glace. Les molécules de HCl ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur du réseau poreux. Si l'on ajoute à cela la possibilité qu'il se produise une condensation capillaire, HCl n'aura pas accès à la surface interne de la poudre de glace: l'adsorption se limitera donc à la surface géométrique de l'échantillon de glace soit environ  $50 \text{ cm}^2$ .

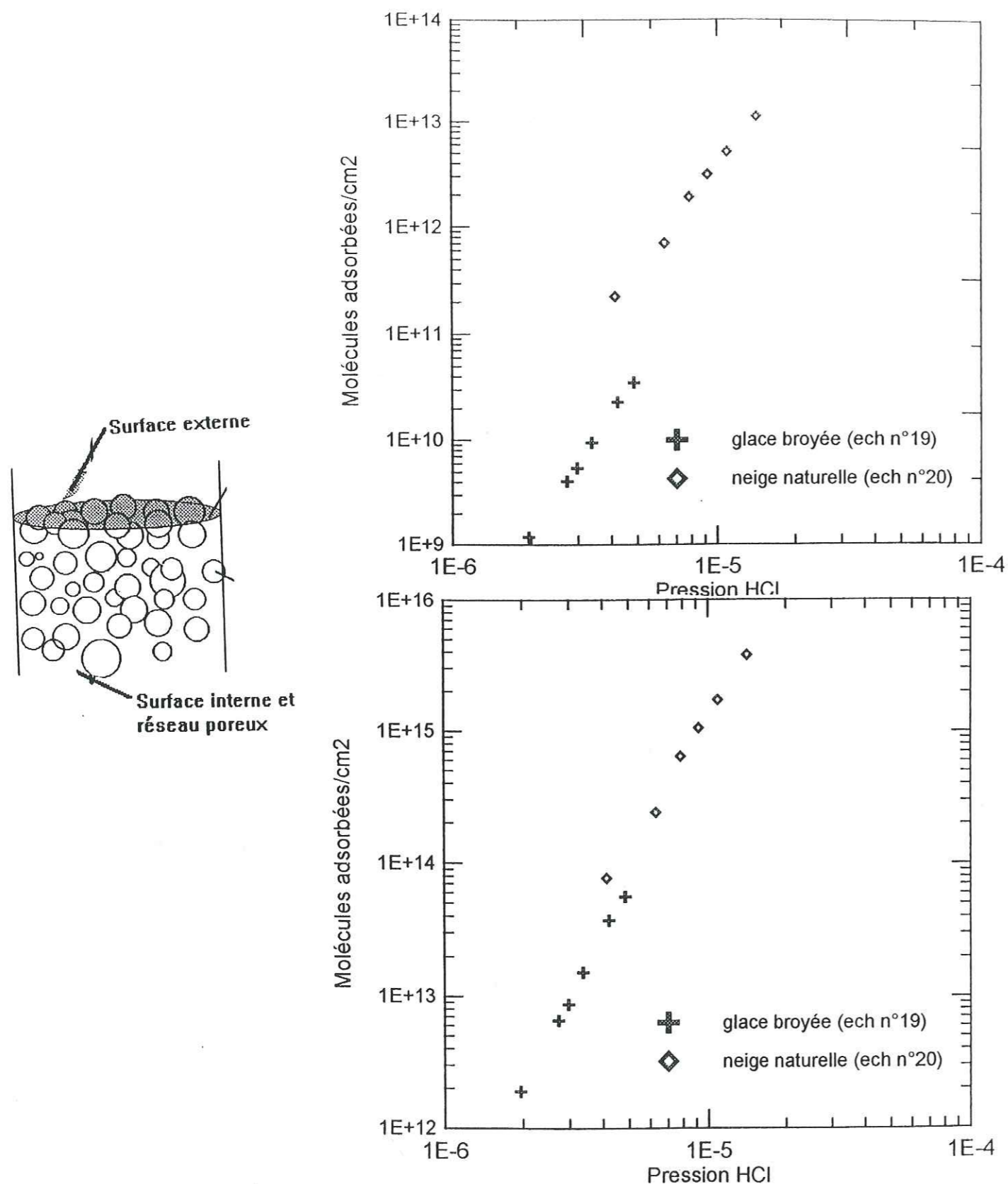


Figure V.15: Isothermes d'adsorption du HCl mesurées à 195K sur des échantillons de glaces broyées et de neige naturelle. Les quantités adsorbées sont exprimées en molécules de HCl adsorbées/cm<sup>2</sup> de glace. En (a) la surface de glace utilisée est la surface totale des échantillons; elle a été mesurée avec la méthode BET grâce à un isotherme d'adsorption de CH<sub>4</sub> à 77K. En (b) on estime simplement la surface externe des échantillons, c'est à dire que l'on ne tient pas compte de la surface interne au réseau interparticulaire.

Ainsi lorsque l'on calcule les recouvrements de HCl adsorbés en considérant seulement la surface supérieure de l'échantillon, les isothermes sont presque semblables. Ces mesures confirment donc que les molécules de HCl ne s'adsorbent pas sur la totalité de la glace. Pour interpréter correctement ce type de données, il est donc nécessaire de déterminer précisément la surface de glace qui est accessible au chlorure d'hydrogène. Ce travail ne sera pas entrepris durant cette étude, car nous allons simplifier le problème en nous limitant à l'étude de l'adsorption de HCl à 195K sur des échantillons de glaces non poreuses à surfaces lisses.

### IV.3. Adsorption de HCl à 195K sur des glaces à texture non poreuse.

#### IV.3.1. Introduction.

Pour réaliser ces mesures nous avons utilisé les dispositifs expérimentaux n°4 et n°5 (chapitre III). Ils sont principalement composés de verre afin de réduire les phénomènes d'adsorption sur les parois du système. Deux volumes d'introduction permettent de mesurer les pressions de gaz par spectrométrie de masse. C'est le diamètre de la canalisation reliant le volume d'introduction au volume contenant la glace qui distingue les deux systèmes.

L'intérêt de travailler avec des canalisations de dimensions plus grandes est, comme nous l'avons vu précédemment, de réduire les temps d'équilibre nécessaires à l'équilibrage des pressions.

Ainsi le système n°4 dont la tuyauterie est de 1 cm de diamètre a été utilisé pour mesurer l'adsorption avec la méthode des détentes indépendantes. Le système n°5, permettra grâce à sa canalisation de 5 cm de diamètre, de raccourcir ces temps d'équilibre et de permettre l'utilisation de la méthode des détentes successives.

Les corrections apportées aux résultats concernent la diffusion de HCl dans la glace, les différentes adsorptions qui se produisent sur les parois du système et les phénomènes de transpiration thermique. La précision des mesures est définie, comme pour les mesures déjà effectuées avec le méthane, à partir de l'incertitude liée à l'étalonnage du spectromètre de masse (chapitre IV).

Pour interpréter les isothermes d'adsorption, on supposera qu'elle suivent une loi de Langmuir (chapitre I), soit:

$$P_{\text{HCl}} = K \cdot N_{\text{ads}}^n$$

où  $n$  est le nombre d'entités générés par HCl adsorbés sur la glace; si  $n=1$  la molécule de HCl reste à l'état moléculaire et si  $n=2$  elle est dissociée.

### III.3.2. Type de glace utilisé.

L'utilisation d'échantillons poudreux ou poreux complique la détermination du nombre de molécules adsorbées par unité de surface de glace.

Contrairement aux mesures d'adsorption de CH<sub>4</sub> à 77K, il n'est pas nécessaire d'utiliser des échantillons de glace à surfaces spécifiques élevées pour permettre la détection de l'adsorption de HCl. L'adsorption de HCl par la glace est assez forte à 195K: une monocouche semble se former pour des pressions partielles de HCl comprises entre  $10^{-7}$  torr et  $10^{-5}$  torr.

Un simple calcul permet de vérifier que l'adsorption peut être mesurée sur des échantillons dont la surface correspond approximativement à celle des parois internes du volume de détente  $V_d$  (soit environ  $390 \text{ cm}^2$ ).

Si l'on considère qu'une monocouche de HCl adsorbée représente environ à  $6 \cdot 10^{14}$  molécules/cm<sup>2</sup> [Kroes et Clary, 1992], il faudra introduire au minimum  $1,7 \cdot 10^{17}$  molécules dans le volume d'introduction pour former une monocouche complète sur  $290 \text{ cm}^2$  de glace. Le volume d'introduction étant de  $500 \text{ cm}^3$ , ce nombre de molécules correspond à 298K à une pression d'environ  $10^{-2}$  torr. Si l'on suppose que la détente du gaz sur la glace conduit à la formation d'une monocouche de HCl à une pression d'équilibre d'environ  $10^{-5}$  torr, le rapport de détente  $R_{ads}$  lié à la chute de pression sera très grand ( $R_{ads} > 10^3$ ) (figure V.15).

Comme nous l'avons vu précédemment (chapitre III et IV), la précision des mesures est en partie définie par l'écart qui existe entre les rapports de détente  $R_{ads}$  et  $R_c$  (avec et sans adsorption). Cet écart étant très important, il semble possible de mesurer l'adsorption de HCl à 195K sur de faibles surfaces de glace. Nous pouvons donc utiliser comme un échantillon de glace dont la surface correspond à celle des parois internes du volume porte-échantillon (environ  $390 \text{ cm}^2$ ).

Nous avons travaillé avec des échantillons de glace fabriqués en gelant de l'eau liquide à  $-35^\circ\text{C}$  sur les parois de la cellule porte-échantillon  $V_d$ . On obtient ainsi, quel que soit le système expérimental utilisé, des surfaces de glace de  $390 \text{ cm}^2$  ( $\pm 20 \text{ cm}^2$ ). La quantité d'eau qui est gelée indique que l'épaisseur moyenne de cette pellicule est d'environ 1 mm.

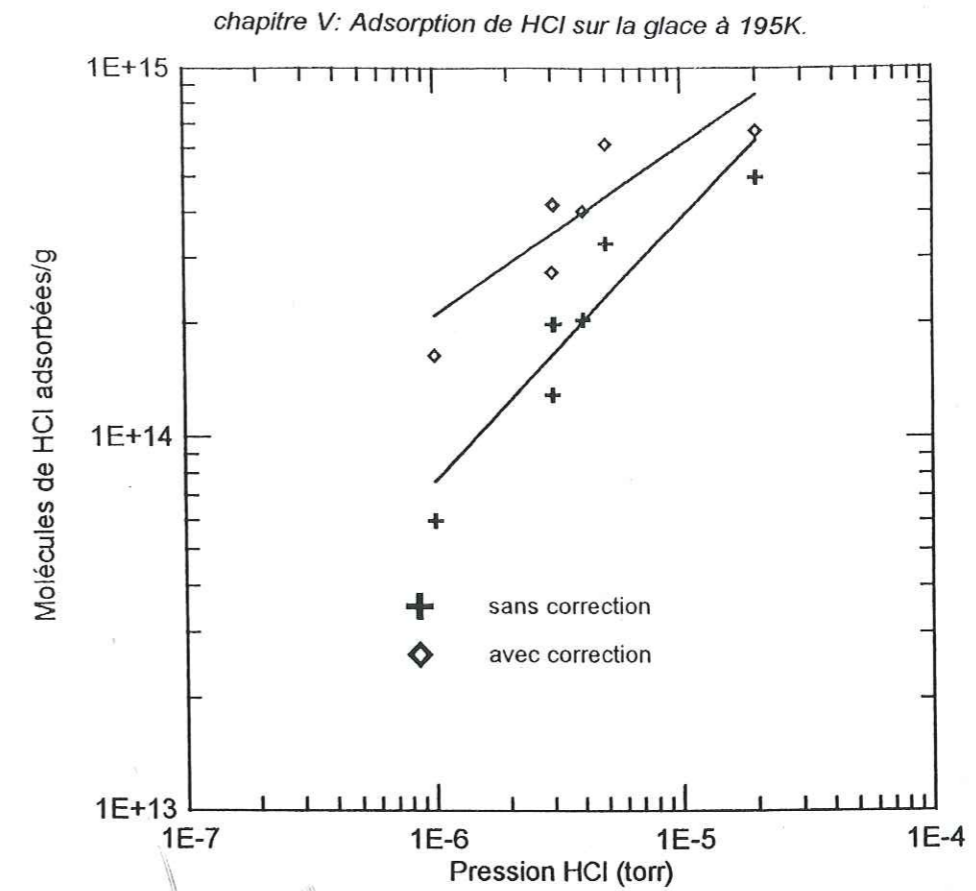


Figure V.16: Isothermes d'adsorption de HCl à 195K sur la glace avec et sans les corrections. La méthode employée est la méthode des détentes indépendantes.

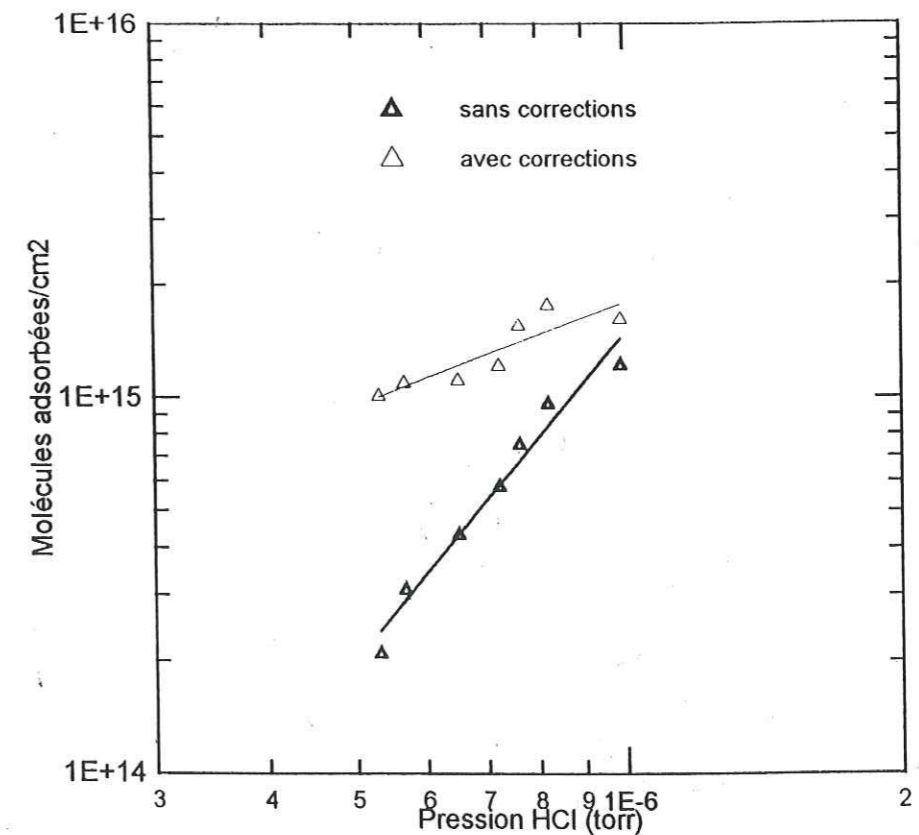


Figure V.17: Isothermes d'adsorption de HCl à 195K sur la glace avec et sans les corrections. La méthode employée est la méthode des détentes successives.

*-a-Isotherme obtenue par la méthode des détentez indépendantes.*

Avec cette méthode de mesure, chaque point de l'isotherme est mesuré de façon indépendante, et un échantillon de glace nouveau est utilisé pour chaque point de l'isotherme. Une seule détente de gaz étant réalisée sur chaque glace, les temps d'exposition sont limités à environ 30 min, ce qui permet ainsi de réduire les quantités de HCl adsorbées.

L'isotherme d'adsorption est reportée sur la **figure V.16**. Les quantités de HCl adsorbées sont exprimées en molécules adsorbées/cm<sup>2</sup> d'après la surface de la glace et en considérant qu'une monocouche de HCl correspond à 6.10<sup>14</sup> molécules/cm<sup>2</sup>. Les données reportées sur la **figure V.16** sont présentées avec et sans corrections.

Les quantités de gaz qui ont pu diffuser dans la glace lors de chaque mesure ont été calculées de façon théorique à partir des valeurs de la solubilité de HCl dans la glace, de la constante de diffusion D<sub>HCl</sub> à 190K, de la pression de HCl et du temps d'exposition de la glace au gaz. Les valeurs théoriques des quantités de HCl qui ont diffusé dans la glace sont reportées dans la **table V.2**.

A la fin de chacune des expériences, des analyses de la glace ont été réalisées par chromatographie ionique. Ces mesures ont permis de vérifier expérimentalement nos calculs de diffusion. Les résultats de ces analyses sont reportés dans la **table V.2**, et semblent être en accord avec les quantités calculées.

L'ensemble de ces résultats indique donc clairement que sur la totalité des molécules perdues par la phase gazeuse au cours d'une détente, 25% peuvent diffuser dans le volume de la glace. On peut donc supposer que les 90% restant sont adsorbés par la glace.

Une droite de régression linéaire de pente proche de 0,5 permet de relier les différents points expérimentaux. L'isotherme de HCl montre cependant une dispersion importante des résultats par rapport à droite de régression linéaire.

Cette forte dispersion est probablement une conséquence de l'erreur faite lors de l'estimation de la surface de la glace gelée. La pellicule de glace gelée présente en effet des irrégularités et des "paillettes" qui donne à la surface de la glace une valeur légèrement différentes de celle de la surface interne du volume V<sub>d</sub>. Cette surface n'est pas accessible par le biais de l'équation BET, car l'adsorption du méthane à 77,15K est trop faible pour être détectée de façon précise.

*-b-Isotherme obtenue par la méthode des détentez successives.*

L'isotherme d'adsorption mesurée avec la méthode des détentez successives est représentée sur la **figure V.17**. Comme précédemment, nous avons reporté les données de

l'adsorption avant et après que les corrections soient effectuées. Les quantités de HCl correspondant au calcul de la diffusion sont reportées dans la **table V.3**.

Le temps écoulé entre chaque point est d'environ 5 min. Ces résultats présentent une dispersion des points expérimentaux beaucoup plus faible que sur la courbe précédente. Ceci confirme que la forte dispersion est principalement liée à une incertitude concernant la surface de la glace. Si l'on suppose que l'adsorption suit une loi du type de Langmuir, l'isotherme possède en coordonnées logarithmiques une pente d'environ 0,5.

**III.4.Conclusion.**

Si l'on rassemble les deux séries de résultats sous la forme d'isothermes réduites, elles sont relativement confondues. Les pentes de chacune des isothermes sont proches de 0,5, ce qui indique une adsorption du HCl dissociative.

On retrouve ce type de résultats si l'on traite de la même façon les isothermes obtenues avec des poudres. Pour cela, on suppose que la surface accessible correspond à la surface géométrique externe de l'échantillon. Ceci semble indiquer que les molécules de HCl ne pénètrent pas dans le réseau poreux de la poudre, et que les interactions se limitent bien à la surface directement exposée à la phase gazeuse

**IV.CONCLUSIONS ET PROSPECTIVES.**

**IV.1.L'adsorption de HCl sur la glace.**

Cette étude nous a permis essentiellement de mettre au point le dispositif expérimental permettant d'étudier l'adsorption de HCl à 195K pour des pressions partielles faibles (mais supérieures à celles qui règnent dans la stratosphère polaire). Les résultats expérimentaux qui ont été obtenus à 195K, pour des pressions partielles de HCl comprises entre 10<sup>-5</sup> et 10<sup>-6</sup> torr, constituent des résultats préliminaires de cetype d'étude

L'isotherme mesurée sur les échantillons de glaces gelées par la méthode des détentez indépendantes présente, lorsque l'on relie les points expérimentaux avec une droite de régression linéaire, une pente proche de 0,5. Ces résultats supposent donc que la molécule de HCl est dissociée à la surface de la glace (Chapitre I).

Si l'on suppose que les différentes corrections qui ont été réalisées sur la glace non poreuse conduisent à des résultats qui sont débarrassés des principaux artefacts expérimentaux,

les isothermes d'adsorption de HCl sur la glace à 195K montre que la molécule d'HCl subit une dissociation complète lors de son adsorption, comme pour une dissolution en phase aqueuse [Lewis et Randale, 1961]. Cette hypothèse est en accord avec les isothermes obtenues par Marti et al. (1992) ( $f=0,4$ ), et Chu et Leu (1993) ( $f=0,53$ ).

Dans la stratosphère polaire, la pression partielle de HCl est d'environ  $1.10^{-7}$  torr et la température peut atteindre des minimas d'environ 185K. Une extrapolation des isothermes d'adsorption que nous avons obtenus à ces valeurs de  $P_{HCl}$  permet de prédire une adsorption de HCl par les cristaux de glace composant les PSCs de type II de l'ordre de  $5.10^{14}$  molécules/cm<sup>2</sup>.

Une étude réalisée par Turco et al. (1989) suppose que la surface développée par les cristaux de glace des PSCs de type II est d'environ  $10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> dans la stratosphère polaire. Ceci permet d'estimer la quantité de HCl adsorbée par les nuages stratosphériques polaires équivalente à  $10^6$  molécules/cm<sup>3</sup>, alors que la concentration de HCl en phase gazeuse est comprise entre  $10^9$  et  $10^{10}$  molécules/cm<sup>3</sup>.

Des mesures supplémentaires doivent cependant être réalisées. Il serait en effet préférable d'améliorer les performances de notre système afin de mesurer directement l'adsorption de HCl à  $10^{-7}$  torr pour confirmer l'extrapolation que nous avons effectuée. De plus ceci on augmenterait ainsi la gamme de pression sur laquelle est mesurée l'adsorption ce qui permettrait de définir avec plus de précision la pente des isothermes d'adsorption.

Il est souhaitable également de mesurer l'adsorption à d'autres températures proches de 195K pour calculer, grâce à la relation de Clausius-Clapeyron, la chaleur isostérique  $q^{st}$ . De cette façon, en déterminant les énergies mises en jeu au cours de l'adsorption, il serait possible de savoir avec certitude si l'adsorption est dissociative ou non dissociative, et s'il s'agit d'un phénomène de nature physique ou chimique.

#### IV.2. Influence de la surface de la glace.

Il semble évident que pour interpréter de façon satisfaisante des mesures d'adsorption de HCl sur la glace à 195K, il est nécessaire de connaître précisément la surface réellement accessible au solide. Les techniques expérimentales utilisées jusqu'à présent, ne permettent pas de caractériser les surfaces des échantillons de glace utilisés. Ceci a conduit la plupart des auteurs à considérer que la surface de leurs glaces étaient comparables à celle du substrat sur lequel elles étaient condensées.

Keyser et Leu (1993) ont étudié, grâce à une méthode volumétrique comparable à la notre, la structure des surfaces de glaces préparées dans des conditions comparables à celles

qu'ils avaient eux-mêmes utilisées pour mesurer l'adsorption de HCl [Keyser et al., 1991; Keyser et Leu, 1993a; Keyser et Leu, 1993b]. Ils ont ainsi démontré que des films de glaces obtenus par condensation de vapeur d'eau étaient poreux et possédaient une surface beaucoup plus importante que celle du substrat (encore appelée surface géométrique) sur lequel ils ont été déposés. Cet aspect des glaces obtenues directement par condensation de vapeur d'eau sur un substrat refroidi a également été étudiée par Schmitt (1986).

Suite à ces travaux, un modèle simple a été développé permettant d'interpréter les données d'adsorption, en corrigeant les effets de la porosité intraparticulaire [Keyser et al., 1991; Keyser et al., 1993]. Ce modèle prédit notamment que la correction est importante lorsque l'adsorption est faible et que le film de glace condensée est épais.

Le modèle et les corrections qu'il propose restent cependant très controversés [Keyser et al., 1993; Hanson et Ravinshankara, 1993; Kolb et al., 1994].

Au cours de ce travail, les mesures qui ont été réalisées sur des poudres de glace montrent que les quantités de gaz adsorbées dépendent très peu de la surface totale de l'échantillon. Ces expériences semblent donc indiquer que l'adsorption se produit essentiellement à la surface externe de la glace. Les molécules de HCl ne semblent donc pas pouvoir pénétrer à l'intérieur du réseau poreux de la poudre et n'ont pas accès à la totalité de la surface de la glace.

C'est pour cette raison que nous avons préféré mesurer l'adsorption de HCl sur des échantillons de glaces dont les surfaces sont le plus lisse possible. Avec ce type de substrat, nous pensons ainsi avoir pu calculer les vraies valeurs des quantités de HCl qui s'adsorbent par unité de surface, et la dépendance de l'adsorption avec la pression.

La méthode expérimentale que nous avons utilisée est cependant un outil qui pourrait être employé pour déterminer l'effet de la porosité de la glace sur sa capacité d'adsorption par rapport à HCl. Elle offre en effet la possibilité de caractériser, grâce à des isothermes d'adsorption de CH<sub>4</sub> ou de N<sub>2</sub> à 77,15K, la porosité d'une glace.

Un exemple d'isotherme d'adsorption utilisée pour mesurer la porosité d'une glace est reporté sur la figure V.18. L'hystérésis qui se forme durant la desorption indique la présence d'une texture mésoporeuse. En appliquant l'équation de Kelvin, présentée dans le chapitre I, il est possible de déduire de cette isotherme la surface externe de la glace, sa surface interne ainsi que le diamètre moyen des pores supposés cylindriques.

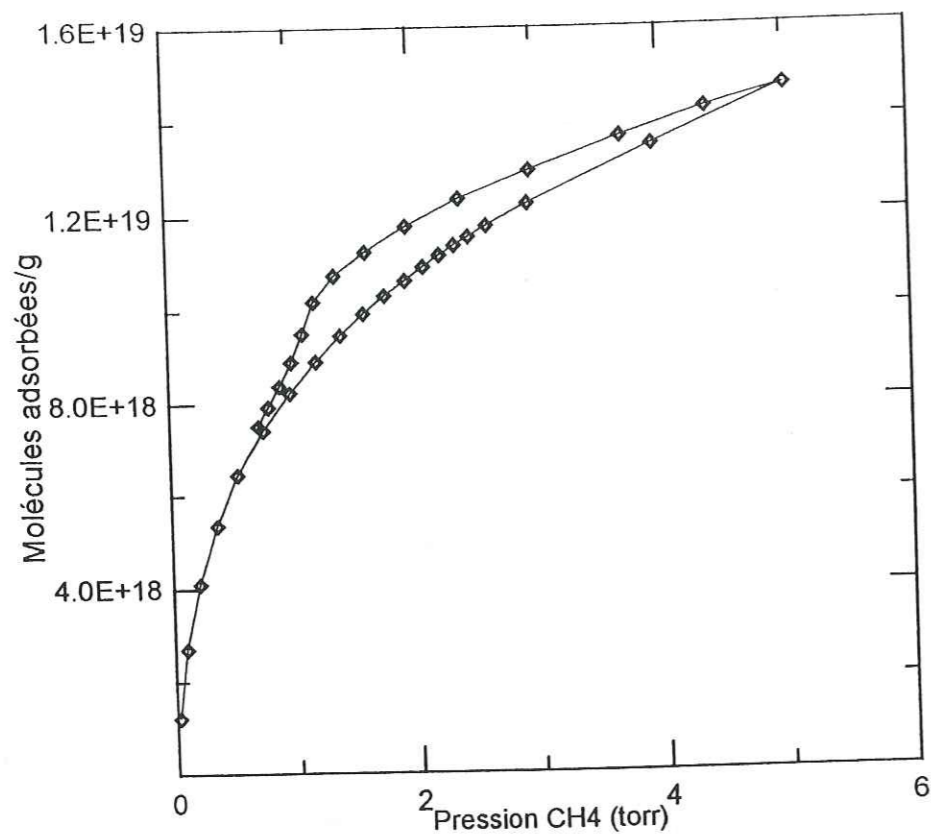


Figure V.18: Isothermes d'adsorption du méthane à 77K sur une glace possédant une texture poreuse. La boucle d'hysteresis met en évidence la texture poreuse de la glace.

L'isotherme représentée sur la **figure V.18**, présente une texture poreuse comme le montre l'hysteresis lors de la désorption. Alors que la surface géométrique du substrat est d'environ 390 cm<sup>2</sup>, la surface BET de la glace est d'environ 1,920 m<sup>2</sup> soit un rapport:

$$\frac{S_{\text{glace}}}{S_{\text{géom}}} = 5,8.$$

La technique expérimentale que nous avons conçu pour cette étude, doit donc permettre de réaliser une étude fiable de l'influence de la morphologie de la glace sur l'adsorption de HCl. Cette étude serait basée sur la comparaison des isothermes d'adsorption de HCl mesurées à 195K sur des glaces à porosités différentes. Elle devrait permettre de déterminer précisément la surface effective qui interagit avec le chlorure d'hydrogène. La connaissance de cette surface permettrait ainsi de contribuer à la compréhension des mesures qui ont été réalisés sur les glaces poreuses.



## **Conclusions et perspectives.**

L'objectif ultime du programme de recherche sur lequel ce travail a contribué est de comprendre l'impact de la surface de la glace dans la chimie atmosphérique. Une étape préliminaire indispensable a consisté à étudier la structure de surface de différentes formes de glaces (glaces synthétisées au laboratoire et neige naturelle), et plus particulièrement l'influence de cette structure sur les interactions avec la phase gazeuse.

Dans un premier temps, l'étude de l'influence du mode de formation de la glace sur ses propriétés d'adsorption et son évolution thermique a été entreprise. Ces connaissances permettent d'entreprendre et d'interpréter des expériences destinées à la chimie atmosphérique, avec des glaces dont les propriétés de surface se rapprochent le plus de celles des glaces naturelles qui sont impliquées.

La méthode d'étude expérimentale, mise au point pour l'étude de la surface, a ensuite été utilisée pour comprendre une réaction impliquée dans le mécanisme impliqué dans la destruction de l'ozone stratosphérique polaire: l'adsorption du chlorure d'hydrogène par la glace des nuages stratosphériques polaires de type II.

**-Le dispositif expérimental-**

Une grosse part de ce travail a été de concevoir et de mettre au point un dispositif expérimental permettant d'étudier l'adsorption de différents gaz par la surface de la glace. Ce dispositif utilise une méthode de mesure de type volumétrique.

Pour l'étude de la surface de la glace, nous avons utilisé une molécule sonde, le méthane, dont l'énergie d'adsorption nous renseigne sur la structure de la glace. Un spectromètre de masse a permis de mesurer les pressions d'équilibre du méthane au-dessus de sa phase adsorbée, comprise  $5 \cdot 10^{-7}$  et  $10^{-3}$  torr. Ces pressions d'équilibre correspondent à 77K à de très faibles recouvrements de surface  $\Theta$  ( $10^{-5} < \Theta < 10^{-5}$  monocouche).

Avec des manomètres capacitifs plus classiques nous avons mesuré une adsorption dont les pressions sont plus élevées, proches de la pression de vapeur saturante  $P_S$  du gaz, correspondant à un recouvrement de surface dont la valeur varie entre 0,05 et plusieurs monocouches.

La combinaison de ces deux méthodes expérimentales permet de mesurer l'adsorption du méthane sur un domaine étendu de  $\Theta$ , représentant entre 0,001% et 100% de la surface totale. Ce dispositif autorise donc, en principe, la mesure d'isothermes d'adsorption de différents gaz à n'importe quelle température, pour un domaine étendu de pression  $P$  et de recouvrement de surface  $\Theta$ .

**-La surface de la glace.**

Nous avons centré notre étude sur trois types de glace: les poudres obtenues par broyage de monocristaux, les particules de glace obtenues par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues et des cristaux de neige naturelle. L'étude comparative des propriétés de ces différentes glaces nous a permis de mesurer l'influence du mode de synthèse sur les propriétés adsorbantes. L'évolution thermique des propriétés de surfaces a également été étudiée.

Pour étudier les propriétés de surface des glaces qui nous intéressent, nous avons observé que l'énergie d'adsorption pouvait dépendre de façon significative de la structure de la glace. L'adsorption du méthane a ainsi été mesurée à 77,15K et 87,1K. A ces températures, ce gaz se physisorbe sur la surface de la glace. Nous avons pu vérifier par plusieurs mesures successives sur un même échantillon que la structure de la surface n'était pas modifiée par le caractère exothermique de l'adsorption. Nous avons considéré que le méthane permettait de sonder la surface de la glace.

Avec l'étude comparative des propriétés de ces différentes glaces, nous avons cherché à mesurer l'influence du mode de formation sur les propriétés adsorbantes. L'évolution thermique des propriétés de surface a également été étudiée.

L'adsorption du méthane, mesurée à 77,15K et 87,1K à forts recouvrements, sur l'ensemble des glaces fabriquées au laboratoire n'est pas affectée par les différentes méthodes de fabrication. Les isothermes réduites sont confondues, et les chaleurs nettes d'adsorption  $\Delta Q$  sont comparables, dans les limites de incertitude expérimentale. La même observation peut être faite pour les échantillons de neige naturelle.

La même indépendance énergétique de l'adsorption est constatée lorsque ces glaces sont soumises à différentes séries de recuits thermiques.

Les chaleurs d'adsorption calculées pour l'ensemble des glaces qui ont été étudiées sont donc comparables. La chaleur nette d'adsorption BET prend une valeur moyenne de 1932 J/mol. Il en est de même pour la valeur moyenne des chaleurs d'adsorption isostériques correspondant à la formation complète de la monocouche.

La similitude de l'adsorption à forts recouvrements pour tous les types de glaces, indique que le méthane s'adsorbe avec une énergie semblable sur la plupart des faces cristallographiques, car les différents échantillons possèdent différentes proportions de faces cristallographiques.

Cette constatation contredit certaines études [Adamson et al., 1969; Ocampo, 1987] où une baisse de l'énergie d'adsorption avec le recuit de la glace est observée. cependant d'autres plus récentes [Schmitt, 1986; Keyser et Leu, 1993a] confirment nos observations. D'après notre étude, ces différences peuvent s'expliquer par la présence d'un artefact expérimental lié à l'utilisation d'échantillon développant de faibles surface.

Les propriétés d'adsorption de ces glaces sont par contre fortement affectées par la méthode de préparation et par les recuits thermiques lorsque les recouvrements sont plus faibles. Les isothermes réduites montrent notamment que le pouvoir adsorbant de la glace diminue de façon significative sous l'effet des recuits.

La surface de la neige, quant à elle, présente contre toute attente des propriétés d'adsorption similaires à celles de la glace broyée non recuite.

La différence d'adsorption à faibles recouvrements peut être attribuée à différentes densités de défauts de surface. Pour la glace broyée, les principaux défauts envisageables incluent des marches et autres irrégularités géométriques de surface, qui peuvent être regroupées en faces cristallographiques à indices de Miller-Bravais élevés. En ce qui concerne la neige naturelle, la présence d'impuretés atmosphériques peut contribuer aux différentes propriétés d'adsorption. La capacité d'adsorption des particules de glace formées par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues, inférieure à celle de la neige et de la glace broyée, est plutôt liée à un effet des joints de grain en surface.

L'extrapolation de ces résultats aux différents modes de formation possibles de la glace dans l'atmosphère, indique que les propriétés de surface des glaces naturelles seront également affectées par leur origine (mode de synthèse et histoire thermique, importance du givrage) même aux températures régnant dans l'atmosphère (188-273K). Les températures étant plus élevées, on ne peut plus considérer la structure de la surface de la glace figée, mais les différents défauts de surface sont toujours présents. Il est donc probable que les densités de défauts continuent de dépendre en partie des conditions de formation. Malheureusement, aucune mesure directe des capacités d'adsorption de la glace à ces températures n'a été réalisée jusqu'à présent pour vérifier cette hypothèse.

Nous pouvons donc seulement conclure de façon hypothétique que les glaces à l'état naturel risquent également de présenter des différences d'adsorption. Cette étude demeure cependant très importante car elle peut permettre de définir les corrections éventuelles à apporter lors de l'utilisation de résultats de laboratoire dans des modèles atmosphériques.

#### **-Adsorption de HCl à 195K.**

Dans le cadre de la contribution à l'étude de l'impact des nuages de glace sur la chimie atmosphérique, nous avons étudié l'adsorption de HCl par la glace à 195K.

Un grand nombre de corrections a été apporté à nos mesures afin de pouvoir interpréter correctement nos données expérimentales. La principale correction provient de l'adsorption du chlorure d'hydrogène sur les parois internes du système expérimental.

Ce travail, qui se veut préliminaire, a permis de mesurer l'adsorption de HCl sur une fine pellicule de glace formée par congélation d'eau liquide, pour des pressions de HCl supérieures à  $5 \cdot 10^{-7}$  torr. Dans l'hypothèse où les corrections qui ont été réalisées sont valables, l'isotherme d'adsorption possède, en coordonnées logarithmiques, une pente d'environ 0,5. Cette valeur traduit une adsorption dissociative pour la molécule de HCl.

Au niveau des implications atmosphériques, une extrapolation de nos résultats à  $10^{-7}$  torr conduit à la formation d'environ .005 monocouche de gaz adsorbée. Cette extrapolation fournit une valeur du recouvrement des cristaux des PSCs par HCl de l'ordre de grandeur des données disponibles dans la littérature.

Il faut cependant rappeler que ces résultats ont un caractère essentiellement préliminaire, ils doivent donc être interprétés avec beaucoup de prudence. Le contrôle plus précis des phénomènes comme l'adsorption de HCl sur les parois de verre du système reste indispensable pour une interprétation plus fiable de nos résultats. Il sera alors possible de disposer d'un outil fiable permettant l'étude des interactions des gaz traces d'intérêts atmosphériques avec la surface de la glace.

#### **Prospectives.**

Les connaissances qui ont été acquises sur la surface de la glace grâce à cette étude doivent être complétées par de nouvelles approches. Nos travaux indiquent en fait deux domaines d'études distincts: d'une part la connaissance de la surface de la glace et d'autre part, l'étude de l'adsorption de gaz traces sur la glace dans le cadre de l'étude de la chimie hétérogène atmosphérique.

Pour le premier domaine, l'étude de l'effet de la méthode de préparation doit être élargi à d'autres types de glace comme des glaces condensées à partir de la phase vapeur à différentes températures. Il serait intéressant également d'étudier l'effet de la température de formation sur les propriétés de surface des glaces obtenues par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues. D'autres mesures de l'effet du recuit thermique pour chaque type de glace devraient être réalisées à différentes températures, afin de pouvoir déterminer l'énergie d'activation du processus qui est responsable de l'évolution des propriétés de surface (diffusion de molécules d'eau en surface, piégeage dans des sites fortement énergétiques,...).

En complément de cette étude, il serait souhaitable de réaliser des études structurales détaillées supplémentaires pour déterminer le type de défauts responsables des différentes propriétés de surface des glaces étudiées.

Pour les applications atmosphériques, nos mesures montrent que la méthode de préparation influe sur les propriétés d'adsorption des gaz d'intérêts atmosphériques à 77,15K et 87,1K. Aux températures d'intérêt atmosphérique (188-273K), la connaissance actuelle des propriétés de surface de la glace suggère que des différences d'adsorption doivent avoir également lieu. Cependant pour confirmer cela, des mesures d'adsorption à des températures plus élevées (jusqu'à 195K) doivent être envisagées.

Enfin les mesures d'adsorption réalisées sur la neige naturelle devraient être vérifiées en réduisant les incertitudes afin de confirmer la similitude de sa capacité d'adsorption avec celle de la glace broyée non recuite.

Pour l'étude de l'interaction des gaz-traces avec la glace, les résultats que l'on a obtenus doivent être vérifiés et confirmés. Une importante source d'erreur semble provenir de l'adsorption du gaz sur les parois du système. Cette adsorption perturbe la linéarité de la courbe d'étalonnage du spectromètre de masse, et rend nécessaire d'importantes corrections du bilan molaire. Il est donc nécessaire de réduire cette incertitude en traitant les parois du dispositif de façon à réduire ces interactions avec HCl. Pour cela, il est possible d'envisager de recouvrir les parois en verre d'une couche de Teflon moins adsorbante que le verre.

Il serait intéressant d'abaisser la limite de détection du système afin de mesurer directement l'adsorption de HCl pour des pressions de  $10^{-7}$  torr, et confirmer ainsi l'extrapolation que nous avons dû faire. Pour cela, nous pouvons envisager l'installation d'un piège à azote liquide autour de la source ionique, afin de réduire le bruit de fond. Il est également possible d'installer un deuxième étage de pompage dans l'enceinte du spectromètre, afin de pouvoir travailler avec un jet de type moléculaire.

Des mesures à d'autres températures proches de 195K devraient permettre de calculer les chaleurs isostériques de l'adsorption de HCl sur la glace. Ceci permettrait de comprendre en détail la nature des interactions se produisant entre HCl et la surface de la glace.

Enfin pour interpréter correctement les travaux qui ont été effectués précédemment par les autres auteurs, nous pourrions mesurer avec notre système l'adsorption de HCl sur des glaces possédant différentes porosités. La porosité de ces glaces, qui sont généralement obtenues par condensation de vapeur d'eau, peut être caractérisée avec notre dispositif grâce à l'adsorption de méthane ou d'azote à 77,15K. Si l'on parvient à comparer l'adsorption de HCl sur différentes glaces poreuses, nous pourrions déterminer de quelle façon la texture poreuse de la glace influence l'adsorption du chlorure d'hydrogène.

Enfin, toujours dans le cadre de ce programme, l'interaction de la surface de la glace avec d'autres gaz d'intérêt atmosphériques ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,...) peut être étudié afin de contribuer à une meilleure compréhension du rôle de la glace dans la chimie atmosphérique.

## Références bibliographique.

- Abbatt, J.P.D., Beyer, K.D., Fucaloro, A.F., Mc Mahon, J.R., Wooldridge, P.J., Zhang, R. et Molina, M.J., (1992), "Interaction of HCl vapor with water ice: Implications for the atmosphere", *J. Geophys. Res.* 97, p-15819.
- Abbatt, J.P.D. et Molina, M.J., (1992), "The heterogeneous reaction of HOCl+HCl→Cl<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O on ice and nitric trihydrate: reaction probabilities and stratospheric implications", *Geophys. Res. Lett.* 19, p-461.
- Adamson, A.W., (1966), "A text book of physical chemistry", 3rd ed., Academic New York.
- Adamson, A.W., (1991), "Physical chemistry of surfaces", John Wiley & sons ed., Academic New York.
- Adamson, A.W., Dormant, L.M. et Orem, M., (1967), "Physical adsorption of vapors on ice", *J. Colloid Interface Sci.* 25, p.206.
- Adamson, A.W. et Dormant, L.M., (1966), "Adsorption of nitrogen on ice at 78K", *J. Am. Chem. Soc.* 88, p.2055.
- Ahmad, S. et Whitworth, R.J., (1988), "Dislocation motion in ice: a study by synchrotron x-ray topography", *Phil. Mag.* A57, p-749.
- Airbone Antarctic Ozone Experiment (AAOE), special issue (1989), *J. Geophys. Res. D* 94(9) et (14).
- Anderson, J.G., Brune, W.H., Lloyd, S.A., Toohey, D.W., Sander, S.P., Starr, W.L., Loewenstein, M. et Podolske, J.R., (1989), "Kinetics of destruction by ClO and BrO within the antarctic vortex: an analysis based on in situ ER-2 data", *J. Geophys. Res.* 94, p.11480.
- Avnir, D., (1984), "The fractal approach to heterogeneous chemistry", Wiley, New York.
- Barer, S.S., Kvilividze, V.I., Kurzaev, A.B., Sobolev, V.D. et Churaev, N.V., (1977), "Thickness and viscosity of thin unfrozen layers between ice and quartz surfaces", *Doklady Akademii Nauk USSR* 235(3), p.601.
- Barnes, W.H., (1929), "The crystal structure of ice between 0°C and -183°C", *Proc. R. Soc.* A125, p.670.
- Barret, J.W., Solomon, M.P., DeZafra, R.L., Jaramillo, M., Emmons, L., et Parrish, A., (1988), "Antarctic ozone hole by the ClO dimer mechanism", *Nature* 336, p.455.
- Beaglehole, D. et Nason, D., (1980), "Transition layer on the surface of ice", *Surface Science* 96, p.357.

- Bernal, J.D. et Fowler, R.H., (1933), "A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions", J. Chem. Phys. 1, p.515.
- Bertie, J.E., Caivert, L.D. et Whalley, E., (1963), "Transformation of ice II, ice III, and ice V at atmospheric pressure", J. Chem. Phys. 38, p.840.
- Bertie, J.E. et Whalley, E., (1967), "Optical spectra of orientationally disordered crystal. II. infrared spectrum of ice Ih and ice Ic", J. Chem. Phys. 46, p.1271.
- Bjerrum, N., (1951), "Structure and properties of ice I. The position of hydrogen atoms and the zero-point entropy of ice", K. danske Vidensk. Selsk. Skr. 27, p.1.
- Bondot, P., (1967), "Etude du spectre de diffraction de rayon X par une glace vitreuse", C. R. Acad. Sci. Paris B 265, p.316.
- Bondot, P., (1969), "Etude de l'ordre à courte distance dans la glace vitreuse", C. R. Acad. Sci. Paris B 268, p.933.
- Bragg, W.H., (1922), "The crystal structure of ice", Proc. Phys. Soc. 34, p.98.
- Brownscombe, J.L. et Hallett, J., (1967), "Experimental and field studies of precipitation particles formed by the freezing of supercooled water", Q. Jl. R. met. Soc. 79, p-455.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S., et Teller, E., (1940), "Adsorption of gases in multimolecular layers", J. Am. Chem. Soc. 69, p 1723.
- Brunauer, S., Copeland, L.E. et Kantro, D.L., (1966), "The solid gaz interface", E.A. Flood, Ed., Marcel Dekker, New York.
- Brunauer, S., (1969), in *Surface area determination*, Proc. Int. Symp., Bristol, Butterworths, London.
- Buch, V. et Devlin, J.P., (1991), "Spectra of dangling OH bonds in amorphous ice: assignment to 2- and 3-coordinated surface molecules", J. Chem. Phys. 94, p.4091.
- Buch, V., (1992), "Growth and structure of amorphous ice condensates: a computational study. II", J. Chem. Phys. 96, p. 3814.
- Buch, V., Delzeit, L., Blackledge, C. et Devlin, J.P., (1996), "Structure of the ice nanocrystal surface from simulated versus experimental spectra of adsorbed CF<sub>4</sub>", J. Phys. Chem. 100, p.3732.
- Bullemer, B. et Riehl, N., (1968), "Hall effekt an protonen in Eis", Physik der Kondensierten Materie 7, p.248.
- Callis, L.B. et Natarajan, M., (1986), "The antarctic ozone minimum: Relationship to odd nitrogen, odd chlorine, the final warming and the 11- year solar cycle", J. Geophys. Res. 91, p.10771.

- Cerofolini, G., (1976), "The theory of physisorption on real solid surfaces", J. of Low Temp. Physics 23, p687.
- Cerofolini, G., (1981), "A unified theory for Freundlich, Dubinin-Radushkevich, and Temkin Behaviors", J. of Colloid and Interface Sci. 86, p204.
- Chapman, S., (1930), "A theory of upper atmosphere ozone", Mem. Roy. Meteo. Soc., 3, p. 103.
- Chu, L.T., Leu, M.T. et Keyser, L.F., (1993), "Uptake of HCl in water ice and nitric acid films", J. Phys. Chem. 97, p. 7779.
- Colbeck, S.C., (1989), "Snow cristal growth with varying surface temperatures and radiation penetration", J. Glaciol. 35, p-23.
- Coulson, C.A. et Eisinger, D., (1966), "Interaction of H<sub>2</sub>O molecules in ice II. The dipole moment of an H<sub>2</sub>O molecule in ice", Proc. Roy. Soc. A291, p.445.
- Cross, J.D., (1969a), "Scanning electron microscopy of evaporating ice", Science 164, p.174.
- Cross, J.D., (1969b), "Study of the surface of ice with a scanning electron microscope", Physics of ice, p.81.
- Cross, J.D., (1971), "The effect of impurities on the surface structure of evaporating ice", J. of Glaciol. 10, p.287.
- Davy, J.G. et Branton, D., (1970), "Subliming ice surfaces: freeze-etch electron microscopy", Science 168, p.1216.
- De Angelis, M. et Gaudichet, A., (1991), "Saharan dust deposition over Mont Blanc (French Alps) during the last 30 years", Tellus 43B, p-61.
- De Boer, J.H., (1953), "The dynamical character of adsorption", The Clarendon Press, Oxford.
- Defrain, A. et Linh, N.T., (1966), "Detection par diffraction des rayons X et par analyse thermique différentielle de la glace et du phénol amorphe", C. R. hebdo. Séanc. Acad. Sci. Paris 263, p.1336.
- Dennison, D.M., (1921), "The crystal structure of ice", Phys. Rev. 17, p.20.
- Derjaguin, B.V., Churaev, N.V. et Muller, V.M., (1967), "Surface forces", translation from Russian eds., Consultant Bureau, New York.
- Devlin, J.P., (1992), "Molecular interactions with icy surfaces: infrared spectra of CO<sub>2</sub> adsorbed in microporous amorphous ice", J. Phys. Chem. 96, p.6185.
- Devlin, J.P. et Buch, V., (1995), "Surface of ice viewed from combined spectroscopic and computer modeling studies", J. Phys. Chem 99, p. 16534.

- Dominé, F., Thibert, E., Van Landeghem, Silvente, E et Wagnon, P, (1994), Geophys. Res. Lett. 22, p. 251.
- Dowell, L.G. et Rinfret, A.P., (1960), "Low temperature forms of ice as studied by X-ray Diffraction", Nature 188, p.1144.
- Dubinin, M.M. et Timofeev, D.P., (1947), C.R. Acad. Sci. URSS 55, p.311.
- Dubinin, M.M., (1959), Quant. Rev. Chem. Soc. 9, p101.
- Dubinin, M.M., (1966), "Modern state of gaz and vapor adsorption by microporous solids", Ref. at the 20th Congr. of I.U.P.A.C., Butterworths, London.
- Eldrup, M., (1976), "Vacancy migration and void formation in g-irradiated ice", J. Chem. Phys. 64, p.5283.
- Everett, D.H. et Stone, S., (1958), "The structure and properties of porous materials", Butterworth, London.
- Ewald, P.P. et Juretschke, H., (1953), "Structure and properties of solid surfaces", University of Chicago Press, Chicago.
- Faraday, M., (1850), *Lecture given at the Royal Institution*, London, reported in Athenaeum 1850, p.640.
- Farman, J.C., Gardiner, B.G. et Shanklin, J.D., (1985), "Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction", Nature 315, p.207.
- Fenter, F, Caloz, F. et Rossi, M.J., (1996), "The heterogeneous kinetics of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> uptake on salt: the influence of the internal surface on the uptake of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(HNO<sub>3</sub>)", Atmos. Environm. 22, p.3365.
- Fletcher, N.H., (1963), "Surface structure of water and ice- A reply and correction", Philosophical Magazine 8, p.1425.
- Fletcher, N.H., (1973), "The surface of ice", in *Physics and Chemistry of ice*", Ottawa: Royal Society of Canada, p.132.
- Fowler, R. et Guggenheim, E.A., (1952), "Statistical thermodynamics", Cambridge University Press, Cambridge, England.
- François, D., Pineau, A et Zaoui, A., (1992), "Elasticité et plasticité", Hermès, Paris.
- Freundlich, I., (1932), H. Trans. Faraday Soc. 28, p195.
- Fukuta, N. et Higashi, A., (1969), "X-Ray diffraction topographical studies of dislocation in natural large ice single crystals", Jap. J. appl. Phys. 8, p.993.
- Furukarawa, Y., Yamamoto, M. et Kuroda, T., (1987), "Ellipsometric study of the transition layer on the surface of an ice crystal", J. of Crystal Growth 82, p.665.

- Ghormley, J.A., (1970), "Amorphous ice: density and reflectivity", Science 171, p.62.
- Gilpin, R.R., (1980), J. Colloid. Interface Sci. 77, p.435.
- Golecki, I. et Jaccard, C., (1978), "Intrinsic surface disorder in ice near the melting point", Journal of physics C: Solid state Physics 11, p.4229.
- Goto, K., Hondoh, T. et Higashi, A., (1986), "Determination of diffusion coefficients of self-interstitials in ice with a new method of observing climb of dislocations by X-ray topography", Jap. J. Applied Phys., 25(3), p.351.
- Gregg, S.J. et Sing, K.S.W., (1982), "Adsorption, surface area and porosity", Academic Press.
- Hallam, S.D., Duval, P et Ashby, M.F., (1987), "A study of crack in polycrystalline ice under uniaxial compression", J. Phys. 48, p. C1-303.
- Hangen, W., Tielens, A.G.G.M. et Greenberg, J.M., (1981), "The infrared spectra of amorphous solid water and ice Ic between 10 and 140K", Chem. Phys. 56, p.367.
- Hanson, D.R. et Ravishankara, A.R., (1992), "Investigation of the reactive and non reactive processes involving ClONO<sub>2</sub> and HCl on water and nitric acid doped ice", J. Phys. Chem. 96, p.2682.
- Hardin, A.H. et Harvey, K.B., (1973), "Temperature dependence of the ice I hydrogen bond spectral shifts. the vitreous to cubic ice I phase transformation", Spectrochim. Acta 29A, p.1139.
- Hardle, N. Weiss, G., Hunklinger, S. et Baumann, F., (1987), Z. Phys. B 65, p.291.
- Haynes, D.R., Tro, N.J. et Georges, S.M., (1992), "Condensation and evaporation of H<sub>2</sub>O on ice surfaces", J. Phys. Chem. 96, p-8502.
- Higashi, A., (1973), "Growth of ice single crystals from the melt with special reference to dislocation structure", J. of Cryst. Growth 3, p.728.
- Higashi, A., (1988), "Lattice defects in ice crystals", Hokkaido University Press, Sapporo, p.156.
- Hill, T.L., (1946), "Adsorption Thermodynamics and solution thermodynamics", J. Chem. Phys. 17, p762.
- Hobbs, P.V., (1974), "Ice physics", Clarendon Press, Oxford.
- Hoffman, D.J., Rosen, J.M. et Harder, J.W., (1988), "Balloon-borne measurement of aerosol, condensation nuclei and cloud particles in the stratosphere at McMurdo station, Antarctica, during the spring 1987", J. Geophys. Res. 94, p.11253.

- Honjo, G., Kitamura, N., Shimaoka, K. et Mihama, K., (1956), "Low temperature specimen method for electron diffraction and electron microscopy", *J. Phys. Soc. Japan* 11, p.527.
- Huebert, B.J., Fehsenfeld, F.C, Norton, R.B. et Albritton, D, (1983), The scavenging of nitric acid vapor by snow, in: "Precipitation scavenging, dry deposition, and resuspension" Vol2. Pruppacher et al., eds., Elsevier, p.293.
- Isono, K., (1959), "Microphysical processes in precipitation mechanism", *Jap. J. Geophys.* 2, p-1.
- Israelachvili, J.N., (1985), "Intermolecular and surface forces", Academic Press, New York.
- Jaroniec, M. et Madaay, R., (1988), "Physical adsorption on porous solids", Elsevier, New York.
- Jellinek, H.H.G., (1967), "Sintering of powdered ice", *J. Colloid. Interf. Sci.* 25, p.245.
- Kaganer, M.G., (1957), *Zh. Fiz. Khim.* 33, p.2022.
- Kayser, H., (1881), *Wied. Ann.* 14, p451.
- Keyser, L.F., Moore, S.B. et Leu, M.T., (1991), "Surface reaction and pore diffusion in flow tube reactors", *J. Phys. Chem.* 95, p-5496.
- Keyser, L.F. et Leu, M.T., (1993a), "Surface areas and porosities of ices used to simulate stratospheric clouds", *J. of Colloid and Interface Sci.* 155, p.137.
- Keyser, L.F. et Leu, M.T., (1993b), "Morphology of nitric and water ice films", *Microsc. Res. and Techn.* 25, p.434.
- Kingery, W.D., (1960), "Regelation, surface diffusion and ice sintering", *J. Applied Physics* 31, p.833.
- Knight, C.A., (1996), "Surface layers on ice", *J. Geoph. Res.* 101, p.12921.
- Konig, H., (1942), "Electroneninterferenzen an Eis", *Nachr. Acad. Wiss. Göttingen* 1, p.1.
- Konig, H., (1943), "Ein kubische Eismodifikation", *Z. Kristallogr.* 105 1, p.279.
- Kroes, G.J., (1992), "Surface melting of the (0001) face of TIP4P ice", *Surf. Sci.* 275, p.365.
- Kroes, G.J. et Clary, D.C., (1992), "Adsorption of HCl on ice under stratospheric conditions: a computational study", *Geophys. Res. Lett.* 18, p.1355.
- Krueger, A.J., Schoeberl, M.R. et Stolarski, R.S., (1987), "TOMS observation of total ozone in the 1986 antarctic spring", *Geophys. Res. Lett.* 14, p.527.

- Kuhns, I.E., (1968), "The nucleation of water droplets at deep supercooling in different gaseous environments", *J. Atmos. Sci.* 25, p-878.
- Kuhns, I.E. et Mason, B.J., (1968), "The supercooling and freezing of small water droplets falling in air and other gases", *Proc. R. Soc. A302*, p-437.
- Kuroiwa, D. et Hamilton, W.L., (1962), "Ice and snow", p.34.
- Kvlividze, V.I., Kiselev, V.F. et Ushakova, L.A., (1960), "The existence of the quasi-liquid films on the surface of ice", *Doklady Akademii Nauk USSR* 191(5), p.1088.
- Kvlividze, V.I., Kiselev, V.F., Kurzaev, A.B. et Ushakova, L.A., (1960), "The mobile water phase on ice surface", *Surface Science* 44, p.60.
- Lamb, D. et Scott, W.D., (1972), "The mechanism of ice crystal growth and habit formation", *J. Atm. Sci.* 31, p-570.
- Langmuir, I., (1918), *J. Am. Chem. Soc.* 40, p1361.
- Lennard-Jones J.F. et Devonshire, A.F., (1936), *Proc. Roy. Soc.* a156, p.6.
- Leu, M.T., (1988), "Hetrogeneous reactions of N2O5 with H2O and HCl on ice surfaces: implications for Antarctic ozone depletion", *Geophys. Res. Lett.* 15, p.851.
- Lonsdale, K., (1960), "The structure of ice", *Proc. R. Soc.* A247, p 424.
- McClellan, A.L. et Harnsberger, (1967), *J. Colloid Interface Sci.* 23, p. 577.
- McCormick, M.P., Steele, H.M., Hamill, P., Chu, W.P., Swisler, T.J., (1982), "Polar stratospheric cloud sightings by SAM II", *J. Atmos. Sci.* 39, p.1387.
- McCormick, M.P., Steele, H.M., Hamill, P., Chu, W.P., Swisler, T.J., (1982), "Polar stratospheric cloud sightings by SAM II", *J. Atmos. Sci.* 39, p.1387.
- Mc Elroy, M.B. et Trepte, C.R., (1986), "ASM II measurement of Antarctic PSCs and aerosols", *Geophys. Res. Lett.* 13, p.1276.
- McKenzie, R.L. et Johnston, P.V., (1984), "Springtime stratospheric NO2 in Antarctica", *Geophys. Res. Lett.* 11, p.73.
- Mc Knight et Hallett, (1978), "X-Ray topographic studies of dislocations in vapor-grown ice crystals", *J. of Glaciology* 21, p.397.
- Magono, C. (1953), "On the growth of snowflakes and graupel", *Science Reports of Yokohama National University, Sect. I, N° 2*, p-18.
- Magono, C. et Lee, C., (1966), "Meteorological classification of natural snow crystals", *J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. VII 2*, p-321.
- Mahanty, J. et Ninhem, B.W., (1976), "Dispersion force", Academic Press, New York.

- Mahlman, J.D. et Fels, S.B., (1986), "Antarctic ozone decrease: A dynamic cause", *Geophys. Res. Lett.* 13, p.1316.
- Maidique, M.A., Von Hippel, A. et Westphal, W.B., (1971), "Transfer of protons through "pure" ice Ih single crystal. III. Extrinsic versus intrinsic polarization; surface versus volume conduction", *J. of Chem. Phys.* 54, p.150.
- Marschall, J.S. et Langleben, M.P., (1954), "A theory of snow-crystal habit and growth", *J. Met.* 11, p-104.
- Marti, J., Mauesberger, K. et Hanson, D. (1991), "HCl dissolved in solid mixtures of nitric acid and ice: implications for the polar stratosphere", *Geophys. Res. Lett.* 18, p.1861.
- Masson, B.J., (1953), "The growth of ice crystals in a supercooled water cloud", *Q. Jl. R. Met. Soc.* 79, p-104.
- Masson, B.J., (1971), "The spontaneous crystallisation of supercooled water", *Q. Jl. R. Met. Soc.* 78, p-22.
- Mathieu, E., (1868), "Mémoire sur le mouvement vibratoire d'une membrane de forme elliptique", *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées* 13, p-137.
- Mayer, E. et Pletzer, R., (1984), "Polymorphism in vapor deposited amorphous solid water", *J. Chem. Phys.* 80, p.2939.
- Mayer, E. et Pletzer, R., (1985), "Infrared spectrum of vitrified liquid water. A comparison with the vapor deposited amorphous form", *J. Phys. Chem.* 89, p.3474.
- Mayer, E. et Pletzer, R., (1987), *J. de Phys.* 48 C1, p.519.
- Mazzeda, E., Del Pennino, U., Loria, A. et Mantovani, S., (1976), "Volta effect and liquid like layer at the ice surface", *J. Chem. Phys.* 64(3), p.1028.
- Mishima, O., Calvert, L.D. et Whalley, E., (1984), "Melting ice I at 77K. A new method of making amorphous solids", *Nature* 310, p.393.
- Mizuno, Y., (1978), "Studies of crystal imperfections in ice with reference to the growth process by the use of X-Ray diffraction topography and divergent Laue method", *J. of Glaciol.* 85, p.409.
- Mizuno, Y. et Hanafusa, N., (1987), "Studies of surface properties of ice using nuclear resonance", *Journal de Physique* C1 48, p.511.
- Molina, M.J. et Rowland, F.S., (1974), "Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom catalysed destruction of ozone", *Nature* 249, p.810.
- Molina, L.T. et Molina, M.J., (1987), "Production of ClO<sub>2</sub> from the self reaction of the ClO radical", *J. Phys. Chem.* 91, p.433.

- Molina, Solomon, S., Garcia, R.R., Rowland, F.S. et Wuebbles, D.J., (1987), "On the depletion of antarctic ozone", *Nature* 321, p.755.
- Molina, M.J., Zhang, R., Wooldridge, P.J., McMahon, J.R., Kim, J.E., Chang, H.Y. et Beyer, K.D., (1993), "Physical chemistry of the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O system: implications for polar stratospheric clouds", *Science* 261, p.1481.
- Mossop, S.C., (1958), "The freezing of supercooled water", *Proc. Phys. Soc.* 68, p-193.
- Mossop, S.C. et Heffernan, K.J., (1967), "Studies of ice crystals in natural clouds", *J. Rech. Atmos.* 3, p-45.
- Nair, N.K. et Adamson, A.W., (1970), "Physical adsorption of vapors on ice. III. Argon, Nitrogen and Carbon monoxide", *J. Phys. Chem.* 74, p.2229.
- Nakaya, U., (1954), "Snow crystals: natural and artificial", Harvard University Press.
- Nakaya, U. et Tereda, T., (1934), "On the electrical nature of snow particles", *J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. II* 1, p-181.
- Ocampo, J., (1987), "Etude des phénomènes d'interface dans la glace", Thèse d'état, Université Grenoble I.
- Ocampo, J. et Klinger, J., (1982), "Adsorption of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on ice", *J. Colloid. Interf. Sci.* 86, p.377.
- Ocampo, J. et Klinger, J., (1983), "Modification of the surface structure of ice during ageing", *J. Phys. Chem.* 87, p.4167.
- Orem, M.W. et Adamson, A.W., (1969), "Physical adsorption of vapor on ice. II. n-alkanes", *J. Colloid Interf. Sci.* 31, p. 278.
- Paul, W. et Steinwedel, H., (1953), "Ein neues Massenspektrometer ohne Feld", *Z. Naturforsch* 8a, p-448.
- Pauling, L., (1935), "The structure and entropy of ice and other crystal with some randomness of atomic arrangement", *J. Am. Chem. Soc.* 57, p.2680.
- Peterson, S.W. et Levy, H.A., (1957), "A single-crystal neutron diffraction study of heavy ice", *Acta crystallogr.* Klinger, J., (1983a),
- Petrenko, V.F. et Whitworth, R.V., (1993a), "Structure of ordinary ice Ih. Part I: Ideal structure of ice", USA Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Special Report 93-25.
- Petrenko, V.F. et Whitworth, R.V., (1993b), "Structure of ordinary ice Ih. Part II: Defects in ice; volume I", USA Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Special Report 93-25.



- Petrenko, V.F. et Whitworth, R.V., (1993c), "Structure of ordinary ice Ih. Part II: Defects in ice; volume II", USA Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Special Report 93-25.
- Petrenko, V.F. et Whitworth, R.V., (1993d), "The surface of ice", USA Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Special Report 93-25.
- Pierce, C. et Ewing, B., (1964), *J. Phys. Chem.* 68, p.2562.
- Poellot, R.M., Arnott, W.P. et Hallett, J., (1996), "In situ observation of contrail microphysics and implications for their radiative impact", in Impact of aircraft emissions upon the atmosphere, Paris (France), October 15-18.
- Prince, D., (1971), "Dynamic Mass Spectrometry", Vol. 2, Heyden & Son Ltd., London.
- Pruppacher, H.R. et Klett, J.D., (1980), "Microphysics of clouds and precipitation", Dordrecht (Holland): D. Reidel publishing company.
- Ramaroson, R., (1991), "Etude des effets potentiels des futurs avions supersoniques sur la couche d'ozone", Rapport final n°3/4414 PY, ONERA.
- Reed, R.I., (1962), "Ion Production by electron impact", Academic Press, London.
- Reynolds, S.E., (1952), "Ice crystal growth", *J. Met.* 9, p-36.
- Rinne, F., (1917), "Das Kristallsystem und das Achsenverhältnis des Eises", Ber. Verh. Sächs Acad. Wiss., *Math.-Phys.* K1 69, p.57.
- Rodriguez, J.M., Ko, M. K. W. et Sze, N. D., (1991), "Role of heterogeneous conversion of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on sulphate aerosols in global ozone losses", *Nature* 352, p-134.
- Ross, S. et Olivier, J.P., (1956), "On physical adsorption", Interscience, New York.
- Rowland, B. et Devlin, J.P., (1991), "Spectra of dangling OH groups at ice cluster and within pores of amorphous ice", *J. Chem. Phys.* 94, p. 812.
- Ryzhkin, I.A., (1985), "Superionic transition in ice", Solid State Communications 56, p.57.
- Sadlej, J., Rowland, B., Devlin, J.P. et Buch, V., (1995), "Vibrational spectra of water complexes with H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO", *J. Chem. Phys.* 102, p.4804.
- Schaefer, C., (1948), "The production of clouds containing supercooled water droplets or ice crystal under laboratory conditions", *Bull. Am. met. Soc.* 29, p-175.
- Schaff, J.E. et Roberts, J.T., (1994), "Structure sensitivity in the surface chemistry of ice: acetone adsorption on amorphous and crystalline ice films", *J. Phys. Chem.* 98, p.6900.
- Schmitt, B., (1986), Thèse d'Université, Université de Grenoble.

- Schmitt, B., Ocampo, J. et Klinger, J., (1987), "Structure and evolution of different ice surfaces at low temperature. Adsorption studies", *J. Phys.* 48, C1-519-C1-525.
- Schumann, U. et Wendling, P., (1990), "Determination of contrails from satellite data and observational results", in: Air traffic and the environment, Ed. U. Schumann, Lecture Notes in Engineering 60, Springer, Berlin, p. 138.
- Schumann, U., (1994), "On the effect of emissions from aircraft engines on the state of atmosphere", *Ann. Geophysicae* 12, p-365.
- Shimaoka, K., (1960), "Electron diffraction study of ice", *J. Phys. Soc. Japan* 15, p.106.
- Siegle, G. et Weithase, M., (1969), "Interpretation of the proton spin-lattice relaxation in the hexagonal ice", in Physics of ice, p. 571.
- Sigg, A., Staffelbach, A. et Neftel, (1992), "Gas phase measurements of hydrogen peroxide in Greenland and their meaning for the interpretation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> records in ice cores", *J. Atmos. Chem.* 14, p-223.
- Silva, S.C. et Devlin, J.P., (1994), "Interaction of acetylene, ethylene, and benzene with ice surfaces", *J. Phys. Chem.* 98, p.10847.
- Silvente, E. et Legrand, M., (1995), "A preliminary study of the air snow relationship for nitric acid in Greenland", in R.J. Delmas (ed.), NATO ARW: Ice core Chemistry of global Biogeochemical Cycles, Berlin: Springer Verlag, p-4233.
- Solomon, S. Garcia, R.R., Rowland, F.S. et Wuebbles, D.J., (1986), "On the depletion of antarctic ozone", *Nature* 321, p-755.
- Sommerfeld, R.A. et Lamb, D., (1986), "Preliminary measurements of SO<sub>2</sub> sorbed on ice", *Geophys. Res. Lett.* 13, p.349.
- Spiteller, M., (1966), "Massenspektrensammlung von Lösungsmitteln, Verunreinigungen, Säulenbelegmaterialien und einfachen aliphatischen Verbindungen", Springer Verlag, Wien/New York.
- Stanford, J.L. et Davis, J.S., (1974), "A century of stratospheric cloud report: 1879-1972", *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 55, p-213.
- Stephens, G.L., Tsay, S.C., Stackhouse Jr et Flatau, P.J., (1990), "The relevance of the microphysical and radiative properties of Cirrus clouds to climate and climate feedback", *J. Atmos. Sci.* 47, p-1742.
- Stranathan, J.D., (1935), "Dielectric constant of water vapour", *Phys. Rev.* 48, p.538.
- Strauss, B., (1994), "Über den Einfluss natürlicher und anthropogener Eiswolken auf das regionale Klima-mit besonderer Berücksichtigung des microphysikalischen Einflusses", *DLR-FB 94-23*, p-97.

-Sugisaki, M., Suga, H. et Seki, S., (1968), "Calorimetric study of the glassy state. IV. Heat capacities of glassy water and cubic ice", Bull. Chem. Soc. Jpn 41, p.2591.

-Svenson, R. et Murkes, J., (1957), "An empirical relationship between work input and particles size distribution before and after grinding", Internatinal Mineral Dressing Congress, stockholm.

-Thibert, E., (1996), Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, Grenoble.

-Todd, J.F.J., (1986), "Advanced in Mass Spectrometry", Wilry & sons, Chichester, New York.

-Tolbert, M.A. et Middelbrook, A.M., (1990), "Fourier Transform Infrared studies of model polar stratospheric cloud surface: growth and evaporation of ice and nitric acid ice", J. Geophys. Res. 95, p-22423.

-Toon, O., Hamill, P., Turco, R.P. et Pinto, J., (1986), "Condensation of HNO<sub>3</sub> and HCl in the winter polar stratosphere", Geophys. Res. Lett. 13, p-1284.

-Toon, O. et Turco, R., (1996), "La diminutiouon de l'ozone stratosphérique des pôles", Pour la Science 12, p-245.

-Torchet, G.; Schwarta, P.; Farges, J.; Feraudy, M.F. et Raoult, B., (1989), B. Ann. Phys. Fr. 14, p.245.

-Tung, K.K., Ko, K.W., Rodriguez, J.M. et Sze, N.D., (1986), "Are Antarctic ozone variations a manifestation of dynamic or chemistry?", Nature 333, p-811.

-Turco, R.P., Toon, O.B. et Hamill, P., (1989), "Heterogeneous physicochemistry of the polar ozone hole", J. Geophys. Res. 94, p.16493.

-Valeri, S. et Mantovani, S., (1978), J. Chem. Phys. 69, p.5207.

-Vassoille, R., Maï, C. et Perez, J., (1978), "Inelastic behavior of ice single crystals in the low frequency range due to dislocations", Journal of Glaciol. 21, p.375.

-Von Zahn, V., Gebauer, S. et Paul, W., (1962), "A quadrupole spectrometer for precision Mass Measurements", 10th annual meeting of the ASTM Commitee E.14, on mass Spectrometry, New Orleans, La.

-Weber, T.A. et Stillinger, F.H., (1983), J. Phys. Chem. 87, p.4277.

-Weeb, W.W. et Hayes, C.E., (1967), "Dislocations and plastic deformation of ice", Phil. Mag. 16, p.909.

-Whalley, E., (1985), "The physics of ice: some phundamentals of planetary glaciology", in Ice in the solar system, Eds Klinger J. et al. Riedel Pub, p.9.

-Yosida, Z., (1966), "Physic of snow and ice", Sapiro, Japan.

-Young, D.M. et Cromwell, A.D., (1962), "Physical adsorption of gases", Butterworths.

-Zhang, Q. et Buch, V., (1990), "Computational study of formation dynamics and structure of amorphous ice condensates", J. Chem. Phys. 92, p.5004.

-Zeldovitch, J., (1935), J. Acta. Physicochim. URSS 1, p.961.

## ANNEXE A: Liste des principaux symboles

**C**: constante BET.  
**C<sub>DR</sub>**: constante de Dubinin Raduskevitch.  
**D**: densité.  
**d**: distance.  
**E<sub>a</sub>**: énergie d'activation de la chimisorption.  
**E<sub>disp</sub>**: énergie de dispersion.  
**E<sub>L</sub>**: énergie de liquéfaction du gaz.  
**E<sub>pol</sub>**: énergie d'origine électrostatique.  
**E<sub>rep</sub>**: énergie de répulsion.  
**F**: Champ électrique.  
**H**: enthalpie.  
**K<sub>H</sub>**: constante de Henry.  
**k<sub>ads</sub>**: constante cinétique d'adsorption.  
**k<sub>des</sub>**: constante cinétique de désorption.  
**N**: nombre d'Avogadro.  
**N<sub>ads</sub>**: quantité de gaz adsorbée [molécules, moles,...]  
 quantité de gaz correspondant à la formation d'une monocouche.  
**M**: masse molaire.  
**P**: pression.  
**P<sub>S</sub>**: pression de vapeur saturante.  
**Q**: énergie d'interaction.  
**ΔQ**: chaleur nette d'adsorption BET.  
**q<sub>i</sub>**: énergie des sites d'adsorption.  
**q<sup>st</sup>**: chaleur isostérique d'adsorption.  
**R**: constante des gaz.  
**r**: rayon.  
**r<sub>0</sub>**: distance d'équilibre.  
**S<sub>T</sub>**: surface total développée par un échantillon de glace.

**ΔS**: entropie différentielle d'adsorption.  
**T**: température.  
**T<sub>ads</sub>**: température d'adsorption.  
**T<sub>amb</sub>**: température ambiante.  
**V**: volume.  
**X**: pression relative P/P<sub>S</sub>.  
**A**: intersection de la droite BET à X=0.  
**α**: Polarizabilité électrique.  
**β**: pente de la droite BET.  
**γ**: tension superficielle.  
**φ**: énergie potentielle d'adsorption.  
**μ**: moment dipolaire.  
**μ<sub>0</sub>**: moment dipolaire permanent.  
**Θ**: recouvrement de surface.  
**Θ<sub>i</sub>**: surface recouverte par i monocouche de gaz adsorbé.  
**τ**: temps de résidence d'une molécule adsorbée à la surface.  
**σ**: surface de recouvrement d'une molécule adsorbée.

### Signification des indices.

**ads**: phase adsorbée.  
**des**: rapport à la désorption.  
**g**: phase gazeuse.  
**m**: relié à la formation d'une monocouche de gaz adsorbé.  
**p**: pores.  
**T**: total.  
**th**: valeur théorique.

## Annexe B: Principaux résultats expérimentaux.

Isothermes d'adsorption du méthane mesurées sur les échantillons non recuits de glaces obtenues par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues.

-Echantillon n°1: mesures de l'adsorption à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>
0.039	1.41	0.89	5.94	1.94	8.19	3.53	10.1
0.17	2.26	0.96	6.15	2.07	8.41	3.73	10.3
0.26	2.98	1.06	6.42	2.26	8.65	4.01	10.6
0.33	2.49	1.17	6.69	2.43	8.89	4.33	10.9
0.43	4.13	1.31	7.01	2.62	9.11	4.57	11.1
0.53	4.65	1.43	7.28	2.80	9.32	4.85	11.3
0.63	5.05	1.55	7.52	2.96	9.51		
0.72	5.40	1.68	7.74	3.08	9.65		
0.81	5.69	1.82	7.98	3.30	9.86		

-Echantillon n°1: mesures de l'adsorption à 77,15K à faibles recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>16</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>16</sup>
0.00003	0.35	0.00066	4.11
0.00008	0.8	0.00074	4.48
0.00017	1.38	0.00083	4.88
0.00036	2.52	0.00091	5.30
0.00051	3.31	0.00108	6.00
0.00061	3.78	0.00129	6.91

-Echantillon n°1: mesures de l'adsorption à 87,15K à faibles recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>15</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>15</sup>
0.00007	0.8	0.000342	4.08
0.00011	1.36	0.00048	5.32
0.000145	1.88	0.000624	6.56
0.000197	2.41	0.00107	10.1
0.000244	2.96	0.00148	13.3
0.000292	3.48		

-Echantillon n°3: mesures de l'adsorption à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>
0.209	1.889	1.217	5.693	2.505	7.735
0.403	3.144	1.375	5.982	2.744	8.174
0.571	3.867	1.542	6.107	3.194	8.748
0.730	4.418	1.705	6.473	3.730	9.466
0.831	4.765	1.872	6.766	4.304	10.33
0.953	5.093	2.060	7.041	5.114	11.58
1.088	5.437	2.283	7.379	6.089	12.99

-Echantillon n°3: mesures de l'adsorption à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>
0.174	2.495	0.576	5.351	1.357	8.181
0.269	3.405	0.675	5.781	1.534	8.708
0.322	3.838	0.777	6.135	1.727	9.281
0.356	4.141	0.879	6.568	1.935	9.719
0.389	4.257	0.986	7.057	2.151	10.300
0.426	4.481	1.090	7.416	2.376	10.65
0.481	4.803	1.200	7.732		

Isothermes d'adsorption du méthane mesurées sur les échantillons non recuits de glaces obtenues par broyage de monocristaux de glace hexagonale à 77K.

-Echantillon n°10: mesures de l'adsorption à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>
0.0522	0.462	0.766	3.249	1.921	4.771	4.625	6.533
0.114	0.906	0.856	3.420	2.098	4.925	5.022	6.755
0.173	1.231	0.961	3.608	2.328	5.113	5.366	6.960
0.233	1.556	1.075	3.797	2.652	5.353	5.732	7.217
0.314	1.915	1.221	3.985	2.975	5.575	6.087	7.439
0.391	2.223	1.357	4.173	3.278	5.763		
0.476	2.514	1.482	4.327	3.654	5.986		
0.572	2.788	1.639	4.498	3.967	6.157		
0.663	3.010	1.785	4.652	4.291	6.345		

-Echantillon n°7: mesures de l'adsorption à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*10 <sup>18</sup>
0.0936	.59	0.769	2.983	2.166	4.407
0.256	1.505	1.017	3.359	2.59	4.675
0.355	1.908	1.36	3.762	3.047	4.917
0.527	2.472	1.701	4.057	3.536	5.186

-Echantillon n°9: mesures de l'adsorption à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.0321	0.537	0.72	5.401	1.556	7.524	2.798	9.324
0.094	1.416	0.81	5.696	1.681	7.739	2.965	9.512
0.17	2.257	0.89	5.938	1.817	7.980	3.080	9.646
0.26	2.983	0.96	6.153	1.942	8.195	3.299	9.861
0.33	3.493	1.06	6.422	2.078	8.410	3.529	10.100
0.43	4.138	1.169	6.691	2.265	8.652	3.727	10.320
0.54	4.649	1.315	7.013	2.433	8.894	4.009	10.590
0.64	5.052	1.430	7.282	2.620	9.109		

-Echantillon n°16: mesures de l'adsorption à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.0647	.629	0.385	2.33	1.180	4.11
0.132	1.07	0.484	2.67	1.336	4.33
0.177	1.35	0.607	3.03	1.503	4.54
0.231	1.64	0.748	3.35	1.723	4.79
0.31	2.02	0.890	3.64	1.963	5.04

-Echantillon n°17: mesures de l'adsorption à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.022	.182	0.393	0.976	0.897	1.516
0.0868	0.431	0.473	1.06	0.999	1.600
0.166	0.659	0.544	1.167	1.108	1.683
0.242	0.831	0.616	1.257	1.217	1.758
0.314	0.945	0.730	1.345	1.329	1.829

### Isothermes d'adsorption du méthane mesurées sur les échantillons recuits de glaces obtenues par congélation de microgouttelettes d'eau surfondues.

-Echantillon n°2 recuit 1 min à 195K. Mesures de l'adsorption à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.208	1.902	1.187	5.062	2.252	6.680
0.409	3.000	1.348	5.38	2.434	6.950
0.577	3.670	1.523	5.696	2.854	7.486
0.744	4.160	1.706	5.978	3.674	8.380
0.856	4.470	1.890	6.210	4.683	9.510
1.017	4.767	2.072	6.460		

-Echantillon n°2 recuit 19 min à 195K. Mesures de l'adsorption à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.211	1.735	1.225	4.790	2.087	6.043
0.413	2.708	1.370	4.951	2.272	6.317
0.586	3.369	1.485	5.145	2.719	6.806
0.753	3.803	1.645	5.435	3.543	7.826
0.885	4.173	1.813	5.653	4.459	8.768
1.042	4.396	1.921	5.844	5.377	9.786

-Echantillon n°2 recuit 68 min à 195K. Mesures de l'adsorption à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.215	1.578	1.237	4.150	2.340	5.693
0.410	2.455	1.380	4.404	2.529	5.922
0.585	2.938	1.533	4.671	2.792	6.260
0.749	3.286	1.693	4.896	3.505	7.032
0.847	3.491	1.850	5.091	4.407	8.089
0.978	3.711	2.009	5.277		
1.130	3.970	2.170	5.483		

-Echantillon n°2 recuit 657 min à 195K. Mesures de l'adsorption à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.231	.781	0.973	2.37	1.715	3.51
0.396	1.223	1.084	2.59	1.892	3.71
0.522	1.5	1.211	2.77	2.085	3.95
0.641	1.77	1.352	2.98	2.361	4.24
0.763	2.05	1.497	3.17	2.804	4.66
0.862	2.207	1.595	3.31	3.328	5.126

-Echantillon n°2 recuit 179 min à 195K. Mesures de l'adsorption à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.218	1.467	1.262	4.031	2.511	5.549
0.404	2.227	1.422	4.255	2.688	5.660
0.577	2.720	1.59	4.474	3.176	6.160
0.737	3.112	1.758	4.644	4.032	6.820
0.835	3.310	1.916	4.869	5.297	8.018
0.965	3.583	2.092	5.082		
1.11	3.801	2.297	5.270		

### Isothermes d'adsorption du méthane mesurées sur des échantillons recuits de glaces obtenues par broyage de monocristaux à 77,15K.

-Echantillon n°4 non recuit: mesures de l'adsorption de l'azote à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
31.84	4.512	149.7	6.622	494.0	11.74
56.54	5.244	160.4	6.812	547.2	13.04
76	5.439	172.5	7.051	610.3	14.67
82.08	5.558	183.2	7.344	665.8	17.15
90.59	5.575	197.6	7.587	692.4	21.33
99.56	5.704	215.1	7.850	709.8	25.29
109.4	5.827	238.6	8.189	718.2	30.35
120.8	6.053	275.9	8.628		
130.7	6.274	360.2	9.284		
139.8	6.46	446.9	10.37		

-Echantillon n°4 non recuit: mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.066	.589	1.164	3.714	3.689	5.839
0.157	1.102	1.299	3.890	4.565	6.325
0.243	1.495	1.418	4.038	5.974	7.131
0.349	1.915	1.528	4.172	7.194	7.993
0.443	2.215	1.668	4.338	7.911	8.646
0.554	2.527	1.818	4.490	8.410	9.215
0.663	2.800	2.020	4.683	8.711	9.623
0.768	3.042	2.292	4.904	8.919	9.941
0.891	3.287	2.637	5.170		
1.026	3.516	3.107	5.490		

-Echantillon n°4 recuit 10 min à 195K: mesures de l'adsorption de l'azote à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
22.8	2.254	96.90	3.313	162.6	3.743
47.88	2.773	110.2	3.437	178.6	3.951
63.08	3.013	123.1	3.394	199.1	4.060
75.24	3.117	135.3	3.485	226.5	4.240
86.64	3.226	149	3.690		

-Echantillon n°4 recuit 10 min à 195K: mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.112	.454	1.044	2.134	2.391	2.825
0.204	.780	1.180	2.236	3.330	3.133
0.326	1.129	1.326	2.331	4.646	3.503
0.458	1.429	1.465	2.413	6.160	3.924
0.607	1.679	1.597	2.486	7.987	4.515
0.768	1.882	1.754	2.563	9.041	5.041
0.908	2.020	1.984	2.665		

-Echantillon n°4 recuit 70 min à 195K: mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.201	0.351	1.242	1.120	2.297	1.405
0.360	0.563	1.357	1.160	2.579	1.456
0.476	0.683	1.472	1.197	3.028	1.532
0.577	0.772	1.587	1.231	3.738	1.637
0.668	0.843	1.702	1.263	4.489	1.739
0.774	0.909	1.806	1.298	5.533	1.876
0.890	0.973	1.931	1.323	6.817	2.067
1.013	1.031	2.046	1.349	7.987	2.237
1.128	1.078	2.151	1.373		

-Echantillon n°4 recuit 300 min à 195K: mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.196	0.592	1.034	1.626	2.172	2.091
0.330	0.895	1.148	1.689	2.422	2.166
0.435	1.080	1.274	1.750	2.673	2.230
0.532	1.213	1.389	1.804	2.923	2.287
0.616	1.305	1.524	1.861	3.205	2.349
0.708	1.393	1.670	1.918		
0.814	1.480	1.837	1.983		
0.918	1.555	2.010	2.035		

### Isothermes d'adsorption du méthane mesurées sur l'échantillon n°18 de glace fraîchement broyée .

-Mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.188	1.210	0.791	3.690	1.863	5.720
0.290	1.770	0.966	4.120	2.497	6.480
0.403	2.310	1.153	4.560	3.991	7.770
0.528	2.810	1.373	4.980		
0.649	3.270	1.608	5.350		

-Mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à faibles recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 016	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 016	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 016
0.000016	0.180	0.000184	1.357	0.000669	3.565
0.000033	0.357	0.000256	1.763	0.00107	5.034
0.0000681	0.643	0.000341	2.182		
0.000113	0.95	0.000464	2.743		

-Mesures de l'adsorption du méthane à 87,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 016	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 016	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 016
1.92	2.315	7.49	5.353	10.94	6.442
3.23	3.368	8.44	5.662	11.91	6.698
4.87	4.284	9.33	5.959	13.65	7.074
6.21	4.874	10.13	6.203	15.69	7.496

-Mesures de l'adsorption du méthane à 87,15K à faibles recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015
0.0000697	.799	.000244	2.958	.000624	6.566
0.000111	1.358	.000292	3.483	.001067	10.16
0.000145	1.886	.000342	4.083	.00148	13.29
0.000197	2.413	.000480	5.326		

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 016	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 016	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 016
0.052	.442	1.059	4.186	2.412	5.673
0.116	.934	1.309	4.5553	2.775	5.936
0.183	1.391	1.511	4.816	3.515	6.585
0.274	1.929	1.669	4.991	5.638	7.773
0.399	2.505	1.804	5.132	7.581	9.296
0.589	3.165	1.955	5.280	8.198	10.37
0.795	3.694	2.181	5.473		

-Mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à faibles recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015
0.0000113	0.289	0.0001555	3.863	0.000783	17.53
0.0000217	0.568	0.0002	4.892	0.000966	21.36
0.0000412	1.116	0.000254	6.079	0.001137	25.08
0.0000536	1.425	0.000315	7.846		
0.0000678	1.789	0.000389	9.122		
0.0000901	2.342	0.000479	11.06		
0.0001207	3.026	0.000615	13.95		

-Mesures de l'adsorption du méthane à 87,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015
0.42	0.0599	3.272	0.505	13.16	2.042
0.91	0.137	4.619	0.711	15.98	2.49
1.167	0.175	6.507	1.01	20.49	3.206
1.672	0.257	8.554	1.336	27.73	4.328
2.305	0.355	11.05	1.715		

-Mesures de l'adsorption du méthane à 87,15K à faibles recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015
0.0000197	0.014	0.000127	0.101	0.00101	0.861
0.000035	0.0273	0.000222	0.178	0.00121	1.21
0.0000497	0.0381	0.000371	0.303	0.00168	1.68
0.0000626	0.0488	0.000528	0.44	0.00222	2.22
0.0000837	0.0666	0.00075	0.629		

### Isothermes d'adsorption du méthane mesurées sur l'échantillon n°18 de glace broyée recuite 45 min à 195K .

-Mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.074	0.507	0.883	3.186	2.013	4.190
0.175	1.146	1.126	3.481	2.229	4.316
0.034	1.796	1.359	3.706	2.424	4.425
0.463	2.364	1.568	3.881		
0.666	2.832	1.78	7.037		

-Mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à faibles recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015
0.0000139	0.142	0.000115	1.24	0.00045	5.014
0.000023	0.24	0.000151	1.61	0.000568	6.88
0.000033	0.353	0.000195	2.097	0.000713	8.59
0.0000464	0.49	0.000245	2.655	0.000936	11.33
0.0000658	0.695	0.000297	3.242	0.00121	14.8
0.0000902	0.954	0.000362	4.003		

-Mesures de l'adsorption du méthane à 87,1K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 018
0.96	0.927	10.78	4.112	35.3	7.289
2.72	2.185	12.2	4.309	42.45	8.876
4.87	3.009	14.36	4.579	46.85	13.02
6.91	3.508	17.48	4.932	48.84	15.02
8.45	3.793	22.43	5.552		
9.85	3.993	28.64	6.259		

-Mesures de l'adsorption du méthane à 87,1K à faibles recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *1014	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *1014	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *1014
0.000005	0.0645	0.000452	0.586	0.000351	4.917
0.0000108	0.135	0.000717	0.934	0.000494	7.092
0.0000165	0.211	0.00108	1.436	0.000665	9.731
0.0000233	0.302	0.00165	2.228	0.000885	13.18
0.0000307	0.395	0.00251	3.446	0.00114	16.68

### Isothermes d'adsorption du méthane mesurées sur l'échantillon n°19 de glace broyée recuite 18 heures à 238K.

-Mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à faibles recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015
0.0000054	0.222	0.000253	1.2	0.000255	11.4
0.0000077	0.339	0.000284	1.34	0.0004	17.5
0.00000973	0.439	0.000392	1.88	0.000546	23.3
0.0000133	0.589	0.00066	3.067		
0.0000018	0.842	0.000129	5.93		

-Mesures de l'adsorption du méthane à 87,15K à faibles recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 014	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 014	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 014
0.000004	0.754	0.000304	6.19	0.000358	81.8
0.0000575	1.14	0.00042	8.77	0.000563	126
0.0000844	1.697	0.000566	12.76	0.00093	209
0.0000122	2.657	0.000877	19.94	0.00171	388
0.0000152	3.314	0.000164	37.3		
0.0000194	3.985	0.000215	47		

-Mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à forts recouvrements.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 019	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 019	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 019
0.143	0.76	1.728	3.28	4.066	0.143
0.311	1.338	1.861	3.37	4.801	0.311
0.482	1.78	2.008	3.48	5.577	0.482
0.662	2.13	2.154	3.59	6.364	0.662
0.836	2.4	2.302	3.68	7.215	0.836
1.057	2.68	2.417	3.77	8.526	8.16
1.243	2.87	2.644	3.91	9.138	9.14
1.409	3.02	2.999	4.13	9.259	15.32
1.574	3.15	3.416	4.36		

### Isothermes d'adsorption du méthane mesurées sur les échantillons de neige naturelle.

-Mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à faibles recouvrements sur l'échantillon n°13.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g)*1 015
0.00000133	0.142	0.0000144	1.24	0.000054	5.01
0.0000022	0.24	0.0000186	1.61	0.000068	6.88
0.00000315	0.353	0.0000234	2.027	0.000089	8.59
0.00000443	0.48	0.0000284	2.65	0.000115	11.3
0.0000063	0.695	0.0000346	3.24		14.8
0.0000086	0.954	0.000043	4		

-Mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à faibles recouvrements sur l'échantillon n°15.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *1016	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *1016	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *1016
0.00000234	0.03	0.0000244	0.343	0.000234	2.4
0.0000036	0.051	0.0000394	0.412	0.000341	3.22
0.0000052	0.0718	0.0000361	0.502	0.000494	4.236
0.000006	0.0914	0.0000475	0.647		
0.000009	0.131	0.0000676	0.882		
0.0000107	0.154	0.0000949	1.18		
0.0000177	0.253	0.000148	1.69		



-Mesure de l'adsorption du méthane à 77,15K à faibles recouvrements sur l'échantillon n°15 recuit 3 jours à 238K.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>15</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>15</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>15</sup>
0.00000615	0.0594	0.0000852	1.23	0.0000586	7.26
0.0000139	0.176	0.000125	1.81	0.0000994	11.3
0.0000247	0.328	0.000176	2.52	0.000147	16
0.0000364	0.503	0.000239	3.29	0.000261	25.4
0.0000527	0.728	0.000352	4.64	0.000443	39.4
0.0000613	0.909	0.000378	4.97		

-Mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à forts recouvrements sur l'échantillon n°13.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>18</sup>
0.184	0.316	1.18	1.057	2.2	1.42
0.33	0.483	1.26	1.1	2.48	1.47
0.47	0.602	1.38	1.15	2.85	1.55
0.64	0.729	1.42	1.15	3.52	1.67
0.75	0.812	1.5	1.2	3.97	1.74
0.85	0.874	1.67	1.28	4.65	1.96
0.93	0.924	1.79	1.33	5.33	2.01
1.05	0.999	1.97	1.38	6.72	2.23

-Mesures de l'adsorption du méthane à 77,15K à forts recouvrements sur l'échantillon n°15.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>18</sup>
0.211	0.378	1.225	1.04	2.087	1.31
0.413	0.59	1.37	1.08	2.272	1.37
0.586	0.73	1.485	1.12	2.719	1.48
0.753	0.82	1.645	1.18	3.543	1.7
0.883	0.91	1.813	1.23	4.45	1.91
1.042	0.96	1.921	1.27	5.38	2.13

-Mesure de l'adsorption du méthane à 77,15K à forts recouvrements sur l'échantillon n°15 recuit 3 jours à 238K.

v	Nads (molécules/g) *10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>18</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>18</sup>
0.122	0.25	1.394	0.728	2.911	0.873
0.28	0.37	1.564	0.75	3.156	0.88
0.496	0.46	1.738	0.775	3.435	0.903
0.666	0.52	1.927	0.79	4.012	0.93
0.807	0.57	2.117	0.802	4.824	0.98
0.936	0.607	2.302	0.82	6.027	1.059
1.094	0.65	2.485	0.844	7.238	1.16
1.237	0.689	2.707	0.856	8.319	1.41

-Mesure de l'adsorption du méthane à 87,15K à faibles recouvrements sur l'échantillon n°15 recuit 3 jours à 238K.

Pression P'' (torr)	Pression P'' (torr)	Pression P'' (torr)
0.000001	0.000019	0.000094
0.000014	0.000003	0.000109
0.000016	0.0000348	0.000223
0.000028	0.0000687	0.000328
		0.00026
		0.000287
		0.00088
		0.00014
		0.000547
		0.00085
		0.00016
		0.00029
		0.00021
		0.000386
		0.000638

### Isothermes d'adsorption du chlorure d'hydrogène mesurées à 195K.

-Mesures de l'adsorption du HCl à 195K à faibles recouvrements sur un échantillon de glace broyée en considérant la surface totale pour calculer les recouvrements de surface.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>10</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>10</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>10</sup>
0.0000195	0.12	0.0000296	0.548	0.000042	2.32
0.0000272	0.41	0.0000336	0.952	0.000048	3.51

-Mesures de l'adsorption du HCl à 195K à faibles recouvrements sur un échantillon de glace broyée en utilisant la surface externe pour calculer les recouvrements de surface.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>14</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>14</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>14</sup>
0.0000195	0.95	0.0000296	4.37	0.000042	18.5
0.0000272	3.29	0.0000336	7.6	0.0000484	28

-Mesures de l'adsorption du HCl à 195K à faibles recouvrements sur un échantillon de neige naturelle en considérant la surface totale pour calculer les recouvrements de surface.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>16</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>16</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>14</sup>
0.0000412	0.385	0.0000784	3.21	0.000109	8.625
0.0000631	1.20	0.000092	5.254	0.000141	18.9

-Mesures de l'adsorption du HCl à 195K à faibles recouvrements sur un échantillon de neige naturelle en utilisant la surface externe pour calculer les recouvrements de surface.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>12</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>12</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>12</sup>
0.0000412	0.225	0.0000784	1.88	0.000109	5.05
0.0000631	0.703	0.000092	3.08	0.000141	11.08

-Mesures de l'adsorption du HCl à 195K à faibles recouvrements sur un échantillon de glace gelée sur les parois du volume porte-échantillon par la méthode des détente successives sans corrections.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>14</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>14</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>14</sup>
0.000000567	3.09	0.00000072	5.76	0.00000082	9.598
0.00000065	4.31	0.00000076	7.474	0.00000095	12.1

-Mesures de l'adsorption du HCl à 195K à faibles recouvrements sur un échantillon de glace gelée sur les parois du volume porte-échantillon par la méthode des détente successives avec corrections.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>15</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>15</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>15</sup>
0.000000567	1.09	0.00000072	1.2	0.00000082	1.76
0.00000065	1.011	0.00000076	1.55	0.00000095	1.62

-Mesures de l'adsorption du HCl à 195K à faibles recouvrements sur un échantillon de glace gelée sur les parois du volume porte-échantillon par la méthode des détente indépendantes sans corrections.

Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>15</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>15</sup>	Pression P'' (torr)	Nads (molécules/g) *10 <sup>15</sup>
0.00000195	0.095	0.00000296	0.437	0.0000042	1.85
0.00000272	0.329	0.00000336	0.76	0.00000484	2.8

