Thermodynamique et cinétique des solutions solides HCl-H2O et HNO3-H2O : implications atmosphériques

Emmanuel Thibert

▶ **To cite this version:**

Emmanuel Thibert. Thermodynamique et cinétique des solutions solides HCl-H2O et HNO3-H2O : implications atmosphériques. Glaciologie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1996. Français. NNT : . tel-00755697

HAL Id: tel-00755697

https://theses.hal.science/tel-00755697

Submitted on 21 Nov 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 96/GRE1/0272/D
(double)
TS 96/GREI /0272
DOUBLE
SSP
B.U.S. GRENOBLE
D 052 0731448

L DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

Thermodynamique et cinétique des solutions solides $HCl-H_2O$ et HNO_3-H_2O Implications atmosphériques

---

Emmanuel THIBERT

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

Spécialité : Géophysique, Géochimie et Géomécanique

Date de la soutenance : 19 décembre 1996

Composition du jury :

M.	Guy PERRIER	Président
M.	Werner KUHS	Rapporteur
M.	Jean-Claude PETIT	Rapporteur
Mme	Sylvie CAUTENET	Examinateur
M.	Michel PIRRE	Examinateur
M.	Florent DOMINE	Directeur de Thèse

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement - CNRS
Tél (33) 04.76.82.42.00 - Fax (33) 04.76.82.42.01
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

BIBLIOTHÈQUE SCIENCES GRENOBLE UNIVERSITAIRE

TS 96/GREI /0272
DOUBLE

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

Thermodynamique et cinétique des solutions solides $HCl-H_2O$ et HNO_3-H_2O Implications atmosphériques

---

Emmanuel THIBERT

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

Spécialité : Géophysique, Géochimie et Géomécanique

Date de la soutenance : 19 décembre 1996

Composition du jury :

M.	Guy PERRIER	Président
M.	Werner KUHS	Rapporteur
M.	Jean-Claude PETIT	Rapporteur
Mme	Sylvie CAUTENET	Examinateur
M.	Michel PIRRE	Examinateur
M.	Florent DOMINE	Directeur de Thèse

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement - CNRS
Tél (33) 04.76.82.42.00 - Fax (33) 04.76.82.42.01
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

10153511
BIBLIOTHÈQUE SCIENCES GRENOBLE UNIVERSITAIRE

AVANT-PROPOS

Je tiens d'abord à remercier les membres du jury qui ont accepté du juger ce travail, et en particulier Mr. Guy Perrier, Professeur à l'Université Joseph Fourier, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie Mr. Jean-Claude Petit et Mr. Werner Kuhs de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'être rapporteur (sur un manuscrit un peu long). Mme Sylvie Cautenet et Mr. Michel Pirre ont également participé au jury de cette thèse, je leur exprime mes remerciements.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Florent Dominé. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour ses conseils, ses discussions (toujours très animées) sans lesquels la réalisation de ce travail n'aurait pas été possible.

Un salut tout particulier est destiné aux membres de l'équipe chimie. Michel, Martine Jean-Luc, et $\frac{1}{2}$ Patricia, qui ont bien voulu d'un non-chimiste dans la "Mimi's team". Toute ma sympathie va également à tous les étudiants, aux ex-thésards (Joël, François), et à la nouvelle vague (Laurence, Irène, Didier). Laurent, excuse-moi de t'avoir doublé dans la dernière ligne droite.

Je tiens à remercier toute l'équipe technique du laboratoire sans laquelle les expérimentateurs ne seraient pas grand chose: Alain, Claude R., Claude G., et Laurent, toujours disponibles pour réaliser des pièces à la dernière minute. Merci également à l'équipe électronique, à Guy et Marcel dont l'efficacité est redoutable. Merci enfin à Jean-François d'avoir fourni ses "frigories" dans des conditions pas toujours faciles. Merci à Christian de m'avoir souvent engagé comme Sherpa, à Crecre et Danièle pour leur constante bonne humeur, et enfin merci à Michel Pourchet de m'avoir hébergé avec mon usine à gaz (et à décibels).

BIBLIOTHÈQUE SCIENCES GRENOBLE UNIVERSITAIRE

RÉSUMÉ

Le but de notre travail est de contribuer à la compréhension des interactions entre les gaz acides et la glace, à la fois pendant la phase atmosphérique de la glace, c'est à dire dans les nuages, et dans la neige après dépôt au sol. Les gaz polaires en général, et les acides en particulier, interagissent fortement avec la glace dans la quelle ils peuvent se dissoudre. Dans les nuages, ces interactions peuvent modifier fortement la composition de l'air, et ce point reste une inconnue majeure en chimie atmosphérique. La compréhension de la relation entre la composition de l'air et celle de la glace, appelée fonction de transfert air-neige, est également indispensable pour reconstituer la composition des paléo-atmosphères à partir des carottes de glace.

Afin de contribuer à élucider ces problèmes, nous avons étudié l'incorporation dans la glace des composés gazeux HCl et HNO_3. Les compositions à l'équilibre thermodynamique des solutions solides HCl-glace et HNO_3-glace, en fonction de la température et de la pression partielle du gaz, ont été obtenues expérimentalement en mesurant les profils de diffusion du gaz dans des monocristaux de glace. A -15 °C, le coefficient de diffusion est de l'ordre de 10^{-12} cm^2/s pour HCl et de 10^{-10} cm^2/s pour HNO_3. A la même température, sous une pression de 6 x 10^{-3} Pa, HNO_3 est environ 25 fois moins soluble que HCl avec pour solubilité respectives de 2,2 x 10^{-7} et 5 x 10^{-6} fraction molaire.

Ces données ont été appliquées à différents phénomènes d'intérêt atmosphérique. Dans le cadre de la fonction de transfert air-neige, nos résultats ont été comparés à des données de terrain obtenues au Groenland. Il apparaît que, dans les flocons de neige, HCl en solution solide n'est pas en équilibre avec HCl en phase gazeuse. La teneur en HCl dans la neige est déterminée par des facteurs cinétiques lors de la formation des cristaux. Les résultats concernant HNO_3 suggèrent en revanche que, dans les flocons analysés, HNO_3 est en équilibre avec la phase gazeuse sans doute grâce à sa cinétique de diffusion plus rapide. Suite à ces résultats, nous avons proposé un mécanisme d'incorporation des gaz dans la glace lors de la croissance des cristaux. Celui-ci suggère que la relation liant la composition atmosphérique à la composition de la glace des nuages est fortement influencée par la dynamique atmosphérique et, en particulier, par les paramètres température et vitesse de refroidissement lors de la phase de formation du nuage. Les données obtenues au laboratoire intéressent aussi le domaine de l'hydrologie appliqué à la composition des eaux de fonte des neiges. Les résultats sur les solubilités de HCl et de HNO_3 et leur localisation probable dans le névé en cas de sursaturation expliquent semi-quantitativement le phénomène observé d'élution préférentielle de l'ion nitrate par rapport à l'ion chlorure.

Résumé

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIERES

Chapitre I

INTRODUCTION: Ojectifs Scientifiques 2

Chapitre II

DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE DES SYSTÈMES BINAIRES HCl-H_2O ET HNO_3-H_2O: Rappels Théoriques et Bibliographie 9

II-1 Introduction 10
II-2 Rappels sur la thermodynamique des mélanges binaires 11
II-2.1 Grandeurs molaires partielles 11
II-2.2 Grandeurs de mélange 12
II-3 Diagrammes de phases 13
II-3.1 Règle des phases 13
II-3.2 Diagramme d'équilibre température-composition 13
II-3.3 Diagramme d'équilibre température-pression partielle 16
II-4 Synthèse bibliographique des systèmes HCl-H_2O et HNO_3-H_2O 18
II-4.1 Système HCl-H_2O 18
-a- Liquidus 18
-b- Solidus 18
-c- Solution solide 20
II-4.2 Système HNO_3-H_2O 21
-a- Liquidus 21
-b- Solidus et solution solide 22
II-5 Construction du diagramme de phase température-pression partielle 23
II-5.1 Enveloppe des points de cristallisation 23
-a- Sytème HCl-H_2O 23
-b- Système HNO_3-H_2O 26
II-5.2 Frontière solution solide-hydrate 26

Chapitre III

PROCÉDÉ D'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DIFFUSION ET DE LA SOLUBILITÉ DES GAZ DANS LA GLACE 29

III-1 Introduction 30
III-2 Préparation physique et mécanique des cristaux de glace 32
III-2.1 Principe général 32
III-2.2 Croissance de monocristaux de glace 33
III-2.3 Usinage 36
III-3 Dopage et obtention des profils de diffusion 39
III-3.1 Dopage des cristaux de glace 39
-a- Calcul de la pression partielle 39
-b- Apport de vapeur d'eau 40
-c- Conditionnement de l'enceinte 43
III-3.2 Découpe 44
III-3.3 Analyse 46
-a- Conditions d'analyse 46
-b- Étalonnage 50
-c- Calcul des concentrations dans la glace 50
III-4 Préparation des mélanges gazeux 52
III-4.1 Synthèse de l'acide nitrique gazeux 52
-a- Instabilité de l'acide nitrique 52
-b- Procédure d'élaboration 54
-c- Réalisation des mélanges HNO_3-N_2 56
III-4.2 Contrôle de la pureté 58
-a- Pression totale comparée à la pression de vapeur saturante de HNO_3 pur 58
-b-Dosage spectrophotométrique 59
-c- Cas de HCl 68

Chapitre IV

RÉSULTATS DE L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA THERMODYNAMIQUE ET DE LA CINÉTIQUE DES SOLUTION SOLIDES HCl-H_2O ET HNO_3-H_2O 70

IV-1 Introduction 71
IV-2 Système HCl/H_2O 71
IV-2.1 Traitement des profils de diffusion 71
-a- Correction des profils par les blancs 71
-b- Profil de diffusion théorique 72
-c- Mise en évidence des courts-circuits de diffusion 74
-d- Calcul du coefficient de diffusion et de la solubilité 78
-e- Analyse d'erreurs 84
IV-2.2 Solubilité à l'équilibre thermodynamique 86
-a- Loi de dépendance de la solubilité en fonction de T et P_{HCl} 86
-b- Construction du diagramme de phase température-pression partielle 92
-c- Propriétés de mélange du système 92
-d- Composition du solidus 96
IV-2.3 Discussion 97
-a- Coefficient de diffusion 97
-b- Composition du solidus et coefficient de partage 98
-c- Mécanisme d'incorporation 104
-d- Solubilité dans le domaine des solutions solides 109
IV-3 Système HNO_3/H_2O 112
IV-3.1 Traitement des profils de diffusion 112
-a- Correction des blancs 112
-b- Mise en évidence des courts-circuits de diffusion 112
-c- Calcul du coefficient de diffusion et de la solubilité 113
IV-3.2 Solubilité à l'équilibre thermodynamique 116
-a- Loi de dépendance en fonction de T et P_{HNO_3} 116
-b- Construction de diagramme de phase température-pression partielle 119
-c- Propriétés de mélange du système H_2O-HNO_3 121
-d- Composition du solidus et coefficient de partage 121
IV-4 Discussion 123

IV-4.1 Solubilité 123
IV-4.2 Diffusion 127
-a- Mécanisme lacunaire.....128
-b- Mécanisme interstitiel.....130
IV-5 Conclusion.....133

Chapitre V

APPLICATION À LA FONCTION DE TRANSFERT AIR-NEIGE.....135

V-1 Introduction.....136
V-2 Budget de HCl et de HNO_3 dans les régions des hautes latitudes nord 137
V-2.1 Cycle biogéochimique du chlore aux hautes latitudes nord 137
V-2.2 Cycle biogéochimique du nitrate aux hautes latitudes nord 138
V-3 Enregistrement des signaux d'ions chlorure et nitrate dans les archives glaciaires 139
V-3.1 Chlorure.....139
V-3.2 Nitrate 141
V-4 Contribution à l'étude de la fonction de transfert air-neige des composés HCl et HNO_3 143
V-4.1 La formation des cristaux de neige dans l'atmosphère.....143
V-4.2 Composition chimique des cristaux de neige et de l'atmosphère 145
-a- Sites de prélèvements 145
-b- Mesures de terrain.....145
V-4.3 Composition des cristaux à l'équilibre thermodynamique.....147
V-4.4 Discussion 150
-a- Température et pressions partielles lors de la formation des cristaux.....150
-b- Incorporation dans le réseau de la glace 152
-c- Incorporation à la surface des cristaux 154
-d- Givrage des cristaux 156
V-5 Proposition d'un mécanisme d'incorporation des gaz lors de la croissance de la glace 157
V-6 Réflexion sur les processus post-dépôt 163
V-6.1 Dépôt sec des gaz 163
-a- Adsorption 164

-b- Incorporation aux joints de grains 164
-c- Incorporation dans le réseau par diffusion.....164
-d Co-condensation 165
V-6.2 Sublimation de la neige.....167
V-7 Conclusion.....168

Chapitre VI

APPLICATION À LA COMPOSITION CHIMIQUE DES NUAGES DE GLACE.....170

VI-1 Introduction.....171
VI-2 La disparition saisonnière de l'ozone stratosphérique polaire et les nuages stratosphériques polaires 173
VI-2.1 Chimie hétérogène stratosphérique.....174
-a- Introduction.....174
-b- Les réactions hétérogènes.....176
-c- Les cycles catalytiques spécifiques aux régions polaires 177
VI-2.2 Les nuages stratosphériques polaires 179
-a- Conditions de formation et caractéristiques microphysiques des nuages stratosphériques polaires 179
-b- Composition des nuages stratosphériques polaires de type II 181
VI-3 Traînées de condensation des avions 187
VI-3.1 Introduction.....187
VI-3.2 Effluents des moteurs.....187
VI-3.3 Impact sur l'ozone 188
VI-3.4 Les traînées de condensation des avions 190
-a- Conditions de formation.....191
-b- caractéristiques microphysiques.....192
-c- Composition chimique.....193
-d- Impact sur la formation de trihydrate d'acide nitrique 198
VI-4. Cirrus et nuages troposhériques de glace 200
-a- Caractéristiques microphysiques 200
-b- Composition chimique 202
VI-5 Conclusion.....205

Chapitre VII

APPLICATION À LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DE FONTE 206

VII-1 Introduction 207
VII-2 Solubilité maximale des ions chlorure, nitrate et sulfate dans la glace 209
VII-3 Conséquences sur la localisation des acides dans le névé 209
VII-4 Conséquences sur la composition de l'eau de fonte 210
VII-4.1 Diagrammes triangulaires 211
VII-4.2 HCl et HNO_3 sous-saturés 212
VII-4.3 HCl sous-saturé et HNO_3 en sursaturation 212
VII-4.4 HCl et HNO_3 en sursaturation 213
VII-5 Conclusion 215

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 216

ANNEXES 222

Annexe 1: Règle des moments 223

Annexe 2: Relation entre la solubilité, la température et la pression partielle 225

Annexe 3: Calcul de l'érreur analytique associée à la droite d'étalonnage 227

Annexe 4: Profils de diffusion 229

Annexe 5: Variation du coefficient de partage avec la température 249

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 251

LISTE DES PUBLICATIONS 269

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES 271

Chapitre I

INTRODUCTION: Objectifs Scientifiques

Chapitre I

INTRODUCTION:

Objectifs Scientifiques

L'importance de la glace sur terre

L'eau est sur notre planète le corps pur hétéro-atomique le plus abondant. Si seulement 2,2 % de cette masse d'eau existe à l'état solide (sous forme de neige et de glace), elle représente néanmoins la quasi-totalité (98,5 %) de l'eau douce disponible à la surface du globe. La surface recouverte par la neige, les glaciers, la glace de mer et les calottes polaires est de l'ordre de 15 millions de km^2, soit environ 10 % de la surface des continents. La glace est aussi présente dans l'atmosphère où, en moyenne, une petite moitié des nuages est constituée de nuages de glace. Les nuages naturels de haute altitude comme les cirrus, certains nuages convectifs et les nuages artificiels comme les traînées de condensation des avions sont en effet formés de cristaux de glace.

Exceptée la glace de mer qui se forme par solidification d'eau liquide, 98 % de la glace présente à la surface du globe est formée à partir de cristaux de neige provenant de la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique. Dans les nuages formés de gouttelettes d'eau surfondues, il y a généralement rupture de surfusion de certaines gouttelettes lorsque la température est comprise entre -20 et -25 °C. Ces gouttelettes solidifiées jouent alors le rôle de noyaux de condensation solide sur lesquels la glace se forme par dépôt de vapeur (effet Bergeron). Les cristaux de glace ainsi formés peuvent précipiter et donner naissance à des flocons de neige.

En raison de ce mode de formation particulier, et de sa large présence dans l'atmosphère, la glace a un rôle potentiellement important en chimie atmosphérique qui reste d'ailleurs à évaluer quantitativement. Durant leur croissance, les cristaux de glace peuvent piéger, par différents processus physico-chimiques, des espèces atmosphériques présentes à l'état de gaz traces ou de particules. Un des processus impliqués est

certainement la co-condensation, c'est à dire la condensation simultanée de la vapeur d'eau et du gaz. Cette incorporation peut alors modifier localement la composition de l'atmosphère. Parmi les gaz traces atmosphériques susceptibles de s'incorporer dans la glace, figurent les gaz solubles dans l'eau (molécules polaires) comme les acides minéraux (HCl, et HNO_3), et organiques (HCOOH, CH_3COOH). HCl et HNO_3 sont les principaux acides minéraux avec H_2SO_4 qui contrôlent l'acidité de l'atmosphère. Ces deux composés présentent donc un intérêt atmosphérique tout particulier:

• L'acide nitrique atmosphérique est impliqué dans plusieurs problèmes d'environnement, comme par exemple les pluies acides (Bricker et Rice, 1993), les brouillards photochimiques (Mouvier, 1994), et la formation des nuages stratosphériques polaires (Polar Stratospheric Clouds: PSC) impliqués dans la disparition saisonnière de l'ozone. Comme SO_2, le précurseur de l'acide sulfurique dans les pluies acides, HNO_3 provient, entre autre, des dérivés des émissions industrielles et constitue un important indicateur de pollution. HNO_3 est en effet produit à partir des oxydes d'azote provenant par exemple des effluents des moteurs automobiles, des réacteurs d'avions, et de la combustion des matières fossiles. Parmi les sources d'HNO_3 figurent néanmoins des sources naturelles parmi lesquelles on peut citer les feux de biomasse, les éclairs, les émissions par les sols et la biomasse. Dans la stratosphère, la source naturelle d'HNO_3 est la photo-oxydation de N_2O.

• HCl est principalement formé dans la troposphère libre par l'action de l'aérosol sulfaté sur le sel de mer. Les autres sources, comme les volcans et la combustion du charbon, sont moins importantes. Le temps de vie de HCl, soluble dans l'eau, est de quelques jours dans la basse troposphère, ce qui ne lui permet pas d'atteindre la stratosphère. La seule source naturelle de chlore à cette altitude est la photodissociation de CH_3Cl d'origine biogénique marine. Cependant, cette source est aujourd'hui négligeable devant la photodissociation des chlorofluorocarbures d'origine anthropique. Cette nouvelle source de chlore est à l'origine de la disparition saisonnière de l'ozone de la stratosphère polaire.

L'incorporation des composés HCl et HNO_3 dans la glace est un processus qui peut être impliqué dans de nombreux phénomènes atmosphériques intervenant dans les nuages de la stratosphère polaire, dans les nuages de glace de la haute troposphère, lors de la formation des cristaux de neige puis au sol après leur dépôt, et jusqu'à la fonte du manteau neigeux.

Les interactions gaz-glace dans les nuages

Il est aujourd'hui bien établi que des processus hétérogènes entre HCl et la glace sont impliqués dans la diminution saisonnière de l'ozone stratosphérique polaire (Solomon et

al., 1986; Molina, 1991; et Molina, 1994). Notre compréhension actuelle de cette chimie fait appel aux composés chlorés issus de la dégradation des chlorofluorocarbures (CFC). Les conditions particulières de température et d'obscurité qui règnent pendant l'hiver dans la stratosphère polaire permettent la formation de nuages stratosphériques polaires constitués de mélanges liquides ou solides d'H_2O et d'HNO_3 (PSC de type I, Fahey et al., 1989; Hanson and Mauersberger, 1988b; Turco et al., 1989; MacKenzie et al., 1995), ou de glace (PSC de type II, Toon et al., 1986; Wofsy et al., 1988; Goodman et al., 1989). Les formes de chlore issues de la dégradation des CFCs et chimiquement inertes dans la destruction de l'ozone (HCl, $ClONO_2$) sont transformées en formes actives dans cette destruction (Cl_2, ClONO, HOCl) par des réactions chimiques hétérogènes ayant lieu à la surface des particules des PSCs.

Certaines des réactions hétérogènes proposées impliquent la molécule HCl adsorbée à la surface des particules de PSC (Solomon, 1988):

$$HCl_{(s)} + ClONO_{2\,(gaz)} \longrightarrow Cl_{2\,(gaz)} + HNO_{3\,(s)} \qquad \text{(R I-1)}$$

Dans une telle réaction, $ClONO_2$ gazeux réagit avec HCl adsorbé à la surface d'une particule de PSC pour produire une molécule d'HNO_3 incorporée dans l'aérosol et une molécule de Cl_2 à l'état gazeux. Celle-ci peut alors être photodissociée en chlore atomique capable de détruire l'ozone par des cycles catalytiques en phase gazeuse (Nickolaisen et al., 1994). La cinétique de la réaction (R I-1) dépend de la concentration de surface de la glace en HCl. A ce jour, ce paramètre n'est pas quantifiable par des mesures *in situ* mais uniquement accessible par des expérimentations de laboratoire dont on applique les résultats aux conditions stratosphériques. La connaissance de la concentration volumique de la glace en HCl est un également un paramètre important pour vérifier quantitativement et préciser les théories de destruction de l'ozone impliquant la réaction (R I-1). Cette composition est aussi un paramètre à connaître pour prédire si la sédimentation des cristaux de glace constitue un puits important dans le cycle géochimique du chlore dans la stratosphère polaire. Si la cinétique de diffusion est lente, la sédimentation des cristaux pourra alors représenter un puits important dans le cycle géochimique du chlore stratosphérique.

Les interactions entre les gaz HCl et HNO_3 et la glace peuvent aussi intervenir à plus basse altitude, dans la troposphère, où existent également des nuages de glace. En moyenne, la moitié de la surface de la terre est sous une couverture nuageuse, et environ 45 % de ces nuages est constituée de nuages de glace. Les nuages naturels de haute altitude comme les cirrus et certains nuages convectifs (Hobbs et Rangno, 1985) sont en

effet formés de cristaux de glace. Ce type de nuage est aussi trouvé à plus basse altitude en régions polaires et en hiver aux moyennes latitudes.

Le partage des composés atmosphériques entre l'air interstitiel et les phases liquide ou solide des nuages est un paramètre important en chimie atmosphérique. Le temps de vie dans la troposphère des espèces HCl et HNO_3 est souvent limité par ce processus d'incorporation dans les nuages. Cependant, si ce phénomène de transfert de phase est pris en compte dans la modélisation chimique des nuages d'eau, il n'a pas été évalué quantitativement pour les nuages de glace. Cette quantité de composés transférés est déterminée par les propriétés microphysiques du nuage (teneur en eau ou en glace) et de nombreux processus physico-chimiques comme la solubilisation à l'équilibre des composés dans la glace, la co-condensation, ou la diffusion en phase solide. Ces processus sont peu connus et leur étude nécessite des expériences de laboratoire isolant chaque phénomène pour le quantifier.

On peut également associer à la liste des nuages de glace, des nuages particuliers d'origine artificielle: les traînées de condensation des avions. Les émissions de vapeur d'eau des avions circulant dans la haute troposphère, voire dans la basse stratosphère, sont en effet susceptibles de provoquer la formation de nuages dans leur sillage. Selon les conditions de température et d'humidité relative, il peut y avoir formation de particules de glace dans ces traînées (Schumann, 1994). Ces émissions de vapeur d'eau sont toujours associées à l'émission d'autres composés comme des oxydes de soufre et des oxydes d'azote. Ces derniers composés conduisent alors rapidement à la formation d'H_2SO_4 et d'HNO_3. Plusieurs auteurs ont suggéré que cette présence d'acide nitrique, associée à la vapeur d'eau, conduise à la formation de trihydrate d'acide nitrique (nitric acid trihydrate = NAT) dans les traînées de condensation, (Arnold et al., 1992; Danilin et al., 1994). La présence d'un tel composé dans la traînée est importante car elle peut contribuer, comme la glace, à une destruction locale d'ozone. Selon les conditions de température et de pression partielle d'eau et d'HNO_3, il peut y avoir également une simple incorporation de HNO_3 dans les particules de glace des traînées. HNO_3 étant transféré en phase solide, la chimie en phase gazeuse du sillage peut alors changer considérablement.

Lorsqu'ils tombent à travers le nuage, puis plus bas, vers le sol, les cristaux de glace peuvent, selon les conditions de température, former des flocons, puis fondre et donner des gouttes de bruine ou de pluie. Lorsque la température est voisine ou inférieure à 0°C et lorsque les précipitations sont suffisantes, ces chutes de neige sont à l'origine des champs de neige permanents, des glaciers et des calottes polaires. Dans les glaciers dits froids où la température est inférieure à 0°C, l'absence de fusion (et de percolation de l'eau de fonte) conserve la stratigraphie et la chronologie des précipitations. L'étude de la composition

chimique de ces précipitations solides, qui s'accumulent parfois depuis plusieurs milliers d'années (Antarctique et Groenland), présente alors le potentiel de fournir des informations détaillées sur la composition passée de l'atmosphère et sur ses variations (Legrand, 1994). Cependant, l'interprétation des analyses de très nombreuses espèces chimiques archivées dans la glace est à ce jour limitée par notre faible connaissance de la fonction, appelée fonction de transfert air-neige, reliant la composition de la neige à celle de l'atmosphère (Jaffrezo et al., 1994a).

Pour certains composés particulaires, comme le sel de mer ou les poussières terrigènes, ou gazeux, comme CH_4, qui interagissent peu avec la glace, l'analyse de ces archives a permis de reconstituer leurs concentrations atmosphériques passées (Jaffrezo et al. 1994b; Chapellaz et al., 1994). Cependant, la plupart des gaz constitués de molécules polaires tels que HCl, HNO_3, HF (De Angelis et Legrand, 1994), H_2O_2, HCHO et les acides carboxyliques CH_3COOH et HCOOH (Legrand et al., 1996) interagissent avec la glace. La fonction de transfert devient alors beaucoup plus compliquée du fait des nombreux processus physico-chimiques pouvant intervenir pendant la formation des cristaux et après leur dépôt. Ces processus regroupent entre autre la solubilisation des gaz dans les gouttelettes d'eau des nuages, et leur incorporation lors de la croissance des cristaux de neige dans l'atmosphère. Parmi les processus intervenant après le dépôt de la précipitation, la diffusion des gaz dans le réseau de la glace et la redistribution des composés entre les phases solide et atmosphérique sont des processus importants.

Les interactions gaz-glace dans la couverture neigeuse

En dehors des calottes polaires et des glaciers froids, la couverture neigeuse n'est que saisonnière et la neige déposée pendant les périodes d'accumulation va fondre. Cette masse de glace constitue alors une réserve d'eau et de composés minéraux et organiques dissous. Quel est le devenir de ces composés lors de la fonte?

Il est bien connu que les premières eaux de fonte des neiges peuvent présenter une composition particulièrement riche en acides et différente de la composition globale du manteaux neigeux (Cragin et al. 1993). Ce phénomène, connu sous le nom de "pic ionique", peut provoquer des effets très néfastes sur la biosphère. Les principaux acides impliqués sont H_2SO_4, HNO_3 et HCl. On observe généralement la présence des ions nitrate et sulfate dans les premières eaux de fontes bien avant les ions chlorure. Les causes exactes de cette élution préférentielle sont encore mal connues. Tranter et al. (1986) ont proposé un simple effet chromatographique lorsque l'eau de fonte percole dans le névé. Hewitt et al. (1989) ont proposé au contraire que c'est lors du métamorphisme de la neige que les ions sont réincorporés dans les grains de manière préférentielle. Cragin et al. (1993) ont essayer d'évaluer l'importance relative des processus chromatographique et de

métamorphisme. Leur étude indique que l'élution des ions est plutôt influencée par le métamorphisme des cristaux. Comme proposé par Brimblecombe et al. (1987, 1988), les espèces peu solubles comme le sulfate sont exclues plus efficacement lors de la recristallisation de la neige. Ils sont alors localisés préférentiellement aux joints de grain (surtout aux joints triples) et apparaissent donc plus rapidement et à plus forte concentration dans les premières eaux de fonte. La connaissance de la solubilité des composés HCl et HNO_3 dans la glace permettra peut être de confirmer cette hypothèse appuyée par les travaux de Cragin et al. (1993).

Parmi tous les processus physiques et chimiques qui interviennent dans les phénomènes atmosphériques et hydrologiques que nous venons de présenter, nous avons consacré cette étude à la solubilité des gaz HCl et HNO_3 dans la glace. Lorsque ces composés sont incorporés en quantités suffisamment faibles, la structure cristalline des mélanges solides obtenus reste identique à celle de la glace. Celle-ci joue alors le rôle de solvant, et les mélanges solides HCl-H_2O et HNO_3-HO_2 sont appelés solutions solides d'HCl et d'HNO_3 dans la glace. Comme nous le verrons au chapitre II où nous avons présenté quelques rappels concernant les systèmes binaires, l'ensemble des études disponibles sur la solubilité des composés HCl et HNO_3 dans la glace ne fournissent pas ou peu de résultats fiables. De nombreux artefacts expérimentaux semblent à l'origine de ces difficultés. Afin de minimiser ces artefacts de mesure, nous avons mis au point un procédé original d'étude de la solubilité et de la diffusion de ces deux composés dans la glace. Ce procédé est décrit au chapitre III. Cette méthode expérimentale nous a permis d'obtenir de nombreux profils de diffusion pour HCl et HNO_3. Les coefficients de diffusion et la solubilité de ces gaz dans la glace ont été déduits de l'analyse de ces profils. A partir de ces résultats, un modèle thermodynamique a été élaboré pour extrapoler les résultats de solubilité dans tout le domaine de température et de pression partielle d'intérêt atmosphérique (chapitre IV). L'application de ces résultats à l'étude de la fonction de transfert air-neige est présentée au chapitre V. La composition des nuages de glace comme les nuages stratosphériques polaires, les traînées de condensation des avions et les cirrus a été abordée au chapitre VI. La question de la composition chimique des eaux de fonte est abordée au chapitre VII.

Chapitre II

DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE DES SYSTEMES BINAIRES HCl-H_2O et HNO_3-H_2O: Rappels Théoriques et Bibliographie

Chapitre II

DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE DES SYSTEMES BINAIRES HCl-H_2O ET HNO_3-H_2O:

Rappels Théoriques et Bibliographie

II-1 Introduction

Notre travail s'intéresse aux diagrammes de phase des systèmes binaires H_2O-HCl et H_2O-HNO_3 dans des domaines de très faibles concentrations en acide. Nous allons par conséquent rappeler dans ce chapitre le principe des diagrammes de phase température-composition. D'autre part, l'importance de la phase gazeuse sur les conditions d'équilibres de ces mélange nécessite également l'utilisation de diagramme de phase pression de vapeur-température. Nous effectuerons donc également quelques rappels sur ce type de diagramme qui est moins couramment utilisé.

Pour les systèmes binaires (2 composants tels que H_2O et HCl ou HNO_3), les diagrammes d'équilibre permettent de représenter les domaines de stabilité des phases et leurs conditions d'équilibre en fonction des variables d'état du système. De manière générale, une phase désigne une partie (éventuellement fractionnée) d'un système qui est homogène à l'échelle macroscopique. Dans le cas des systèmes H_2O-HCl et H_2O-HNO_3, nous pouvons distinguer plusieurs phases possible selon les conditions de pression, de température et de composition:

- la phase gazeuse est de manière générale toujours présente à l'équilibre avec les phases condensées. Dans le cas des mélanges HCl-glace et HNO_3-glace, la pression de vapeur des deux constituants joue un rôle important sur les conditions d'équilibre. De plus, lors des processus atmosphériques, ces mélanges solides sont souvent formés par condensation de vapeurs suivie d'une rupture de surfusion. La composition de la phase gazeuse est donc essentielle et sera représentée par les pressions partielles des 2 composants P_{H_2O} et P_{HCl} ou P_{HNO_3}.

- La phase liquide, lorsqu'elle est présente, est sous la forme d'une solution aqueuse d'HCl ou d'HNO_3. La dissociation en phase aqueuse de ces deux acides forts conduit en fait à la présence de 3 constituants en phase liquide: H_2O, H^+_{aq} et Cl^-_{aq} (même chose pour HNO_3). On peut cependant considérer et décrire le système comme un binaire et exprimer la composition de cette phase en fonction de la fraction molaire en acide HX, soit X^l_{HX}.

- La glace forme dans notre étude la principale phase solide. Cette glace peut solubiliser en faibles quantités les composés HCl et HNO_3. Ces mélanges forment dans ces conditions une seule phase solide et sont appelés solutions solides par analogie aux mélanges de liquides miscibles. La composition dans la glace est exprimée en fraction molaire de l'acide HX solubilisé X^s_{HX}.

- Cette miscibilité à l'état solide n'est cependant que partielle et selon les conditions de température et de composition, il peut apparaître une nouvelle phase solide plus riche en acide sous forme d'un hydrate d'acide (par exemple HCl-$6H_2O$: hexahydrate d'HCl, ou HNO_3-$3H_2O$: trihydrate d'HCl).

II-2 Rappels sur la thermodynamique des mélanges binaires

Nous allons rappeler dans ce paragraphe les notions de grandeurs molaires partielles d'un constituant en mélange et de grandeurs de mélange dont nous ferons usage par la suite.

II-2.1 Grandeurs molaires partielles

Dans un mélange, les grandeurs extensives relatives à une phase telles que l'énergie interne, l'enthalpie ou le volume sont non seulement des fonctions de la pression et de la température mais aussi de la composition de cette phase. A toute grandeur extensive Y , on peut associer la grandeur partielle du constituant i, notée y_i (minuscule) égale à:

$$y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad \text{(E II-1)}$$

où n_i est la composition (en mole) du constituant i dans la phase considérée. Les grandeurs molaires partielles permettent de relier la propriété mesurable d'un mélange aux grandeurs attribuables à chacun des constituants. Physiquement, y_i représente la variation

de la fonction extensive Y du système lorsque l'on fait varier d'une mole la quantité de constituant i. Si Y est une grandeur molaire, on écrira:

$$y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad \text{(E II-2)}$$

où x_i est la fraction molaire du constituant i. Nous utiliserons par la suite les grandeurs enthalpie molaire partielle d'évaporation ou de sublimation. Pour une solution aqueuse d'HCl de composition x^l_{HCl}, lors de l'évaporation d'une mole de mélange, l'enthalpie totale du système varie de ΔH^v à laquelle contribuent HCl et H_2O:

$$\Delta H^v = x^l_{HCl}\left(\frac{\partial \Delta H^v}{\partial x^l_{HCl}}\right)_{T,P,x^l_{H_2O}} + x^l_{H_2O}\left(\frac{\partial \Delta H^v}{\partial x^l_{H_2O}}\right)_{T,P,x^l_{H_2O}} \qquad \text{(E II-3)}$$
$$= x^l_{HCl}\,\Delta h^v_{HCl} + x^l_{H_2O}\,\Delta h^v_{H_2O}$$

où Δh^v_{HCl} et $\Delta h^v_{H_2O}$ sont les enthalpies molaires partielles d'évaporation de HCl et de H_2O. Ces 2 grandeurs sont fonction de la composition du mélange. Lorsque la concentration en HCl de la solution tends vers 0, ΔH^v tends vers la chaleur latente de vaporisation de l'eau pure et Δh^v_{HCl} tends vers une limite finie appelée enthalpie d'évaporation à dilution infinie notée $\Delta h^{v,\infty}_{HCl}$. L'enthalpie d'évaporation molaire partielle d'H_2O, $\Delta h^v_{H_2O}$, a été déterminée par Walrafen et al., (1994) pour une solution aqueuse d'HCl de fraction molaire 0,26 à la température de 18°C, soit $\Delta h^v_{H_2O}$ = 51 kJ/mol. Pour comparaison, la chaleur latente de vaporisation de l'eau pure est 44,4 kJ/mol à la même température.

II-2.2 Grandeurs de mélange

Comme le montre l'exemple précédent, les propriétés des composés en mélange peuvent être significativement différentes de leur propriété à l'état purs. Afin de quantifier la différence d'une grandeur extensive Y due au mélange de deux constituants, on défini sa variation ΔY^m lors de la réaction suivante:

$$n_A\,A \text{ et } n_B\,B \text{ purs, séparés} \longrightarrow n_A\,A + n_B\,B \text{ en mélange} \qquad \text{(R II-1)}$$

Avant mélange, la grandeur Y a pour valeur $Y_1 = n_A y_A^* + n_B y_B^*$ où y_A^* et y_B^* sont les valeurs de Y pour une mole des constituants A et B purs. Après mélange, $Y_2 = n_A y_A + n_B y_B$ où y_A et y_B sont les grandeurs partielles molaires des constituants A et B en mélange comme défini au paragraphe précédent. La variation ΔY^m lors du mélange rapportée à une mole est alors: $\Delta Y^m = \frac{Y_2 - Y_1}{n_a + n_b} = x_A\left(y_A - y_A^*\right) + x_B\left(y_B - y_B^*\right)$ où x_A et x_B sont les fractions molaires en A et B, et la grandeur partielle molaire de mélange du constituant A est $\Delta y_A^m = y_A - y_A^*$. En reprenant l'exemple du paragraphe précédent, si Y représente l'enthalpie molaire d'évaporation, y_A^* est la chaleur latente d'évaporation de A pur (L_A^v) et y_A l'enthalpie partielle molaire d'évaporation de A en mélange Δh_A^v.

II-3 Diagrammes de phases

II-3.1 Règle des phases

Dans un système donné, il n'existe qu'un nombre limité de variables intensives que l'on peut faire varier sans modifier l'équilibre. Ce nombre de degrés de liberté est appelé variance V du système et peut être calculé par la règle des phases de Gibbs:

$$V = c + 2 - \varphi \qquad \text{(E II-4)}$$

où c est le nombre de constituants du système (c = 2, H_2O et HCl ou HNO_3), et φ est le nombre de phases. Dans notre étude des systèmes binaires, la variance est alors donnée par $V = 4 - \varphi$.

II-3.2 Diagramme d'équilibre température-composition

Si l'on néglige la phase gazeuse en équilibre au dessus des phases condensées, la variance (appelée alors variance réduite) est égale à 3 - φ. Le nombre de phases (liquide et solide) présentes à l'équilibre peut être égal à 1, 2 ou 3 et la variance est respectivement égale à 2, 1 ou 0. On représente habituellement le diagramme de phase en fonction des variables température et composition des phases condensées. La Figure II-1 représente de manière schématique l'allure d'un diagramme de phase d'un système H_2O/HX où HX désigne HCl ou HNO_3. Ce type de diagramme fait généralement apparaître la formation de

plusieurs composés définis intermédiaires sous forme d'hydrates d'acide. Certains hydrates d'acides sont des composés à fusion congruente (ils se comportent à la fusion comme des corps purs en donnant un liquide de même composition et possèdent une température de fusion T_n). Dans la Figure II-1, le premier hydrate à fusion congruente rencontré (le plus riche en H_2O) est noté symboliquement HCl-nH_2O.

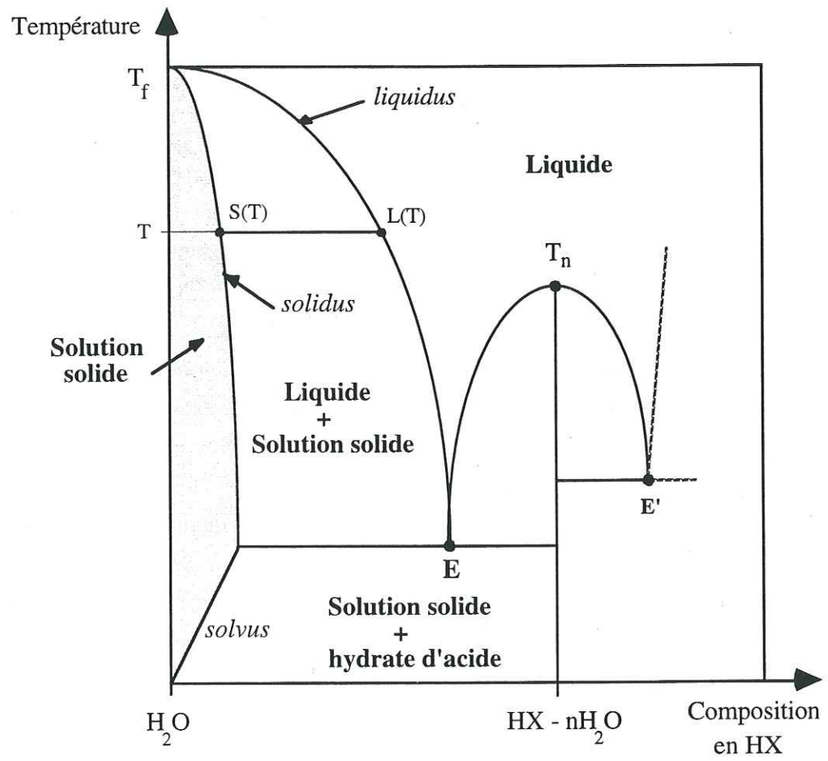

Figure II-1. Diagramme de phase température-composition des phases condensées pour un système binaire H_2O - HX.

Dans le domaine de stabilité des solutions aqueuses d'acide, le système est monophasé et la variance réduite y est donc égale à 2. La partie grisée du diagramme représente le domaine de stabilité des solutions solides de l'acide HX dans la glace. Le système est dans ce cas également monophasé et bivariant; température et composition peuvent varier de manière indépendante dans ce domaine de stabilité.

Ces deux domaines sont séparés par une région où coexistent les 2 phases liquide et solide. Par définition, la courbe du *liquidus* sépare le domaine où le liquide existe seul du domaine où il coexiste avec la solution solide. La courbe du *solidus* sépare ce domaine de coexistence du domaine où existent seules les solutions solides. Lorsque les 2 phases coexistent, la variance réduite est égale à 1. A une température T donnée, la composition du système est donc fixée. La composition du liquide est donnée par le *liquidus*, notée L(T), celle du solide par le *solidus* , notée S(T). La proportion des 2 phases est donnée par la règle des moments inverses (cette règle est rappélée en Annexe 1). On définit également à une température donnée le coefficient de partage K par:

$$K = \frac{S}{L} \qquad \text{(E II-5)}$$

qui représente la proportion de soluté incorporé dans la glace lors de la cristallisation. La variance réduite étant égale à 1, K n'est fonction que d'une seule variable (au choix: température T ou composition du solide S ou du liquide L).

La miscibilité partielle à l'état solide se manifeste par l'apparition d'un mélange eutectique (points eutectiques E et E', Figure II-1). Ce mélange est composé de 2 solides: une solution solide d'acide HX dans la glace et de l'hydrate HX-nH_2O. Par définition, la courbe du *solvus* sépare, en phase solide, le domaine où H_2O et HX forment une solution solide du domaine où étant non miscibles ils forment 2 solides distincts. Dans ce domaine biphasé, la variance réduite est égale à 1. A une température donnée, la composition de la solution solide est donnée par le *solvus*. La proportion relative de deux solides est également déterminée par la règle des moments. On peut remarquer que dans ce type de diagramme, les domaines monophasés (bivariants) et biphasés (monovariants) sont représentés par des surfaces. Les domaines triphasés (invariants) sont réduits à des segments de droites parallèles à l'axe des compositions.

On peut également noter que de manière similaire à la glace, un composé défini tel qu'un hydrate d'acide peut *a priori* lui aussi solubiliser de faibles quantités de constituant HX ou H_2O pour former respectivement une solution solide de HX dans HX-nH_2O ou d'H_2O dans HX-nH_2O. On parle alors de non-stoechiométrie du composé défini. Dans le domaine de stabilité du mélange eutectique, la composition et la proportion relative des 2 phases solides sont obtenus alors en considérant le *solvus* de cette nouvelle solution solide (non indiqué sur la Figure II-1).

II-3.3 Diagramme d'équilibre température-pression partielle.

L'utilisation des diagrammes de phase température-composition relatifs aux équilibres liquide-solide permet d'examiner le rôle de la variable température sur la nature et la composition des phases à l'équilibre thermodynamique. Elle ne permet pas en revanche de tenir compte de l'influence de la pression partielle des constituants sur l'équilibre.

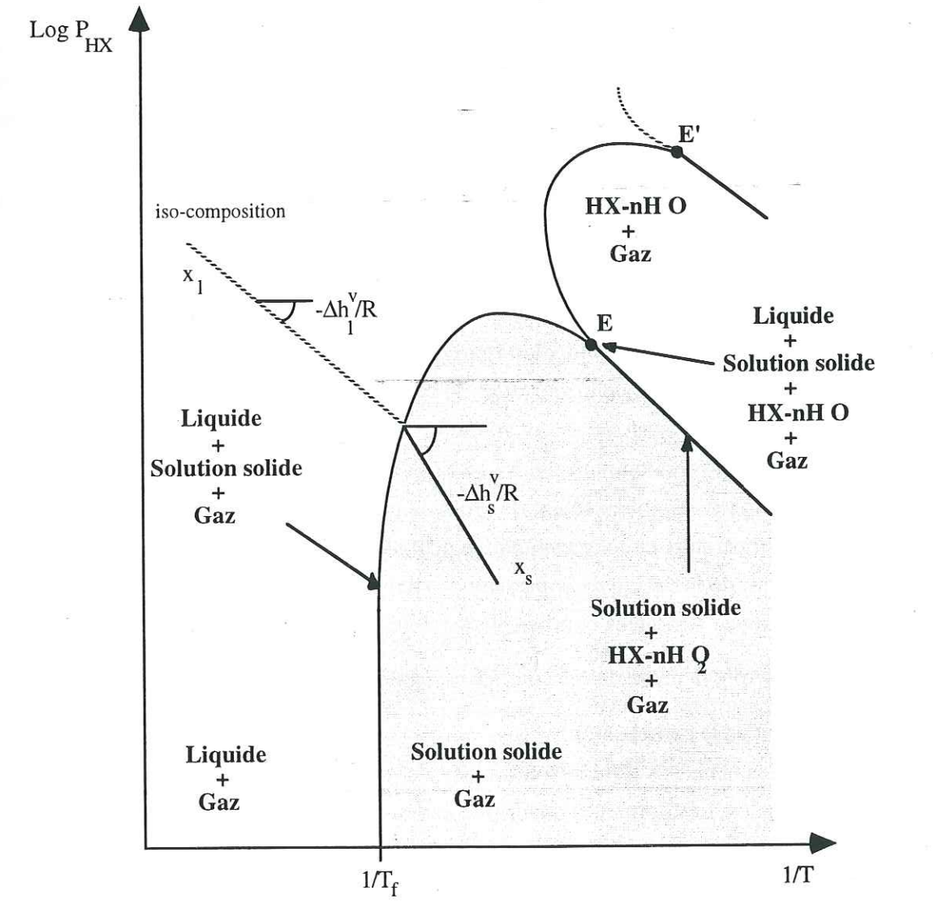

Figure II-2. Diagramme de phase pression partielle-température pour un système binaire H_2O - HX. Dans le domaine de stabilité biphasé liquide-gaz est représentée la courbe de variation du logarithme de la pression partielle P_{HX} en fonction de l'inverse de la température. Cette courbe d'iso-composition a pour dérivée $-\frac{\Delta h^v_{HX}}{R}$ où Δh^v_{HX} est l'enthalpie molaire partielle d'évaporation à cette composition.

Dans le cas où l'on tient compte de la phase gazeuse, la variance du système est donnée par $V = 4 - \varphi$, et pour un nombre de phase en présence égal à 2, 3 ou 4 (solides, liquide et gaz), la variance est respectivement égale à 2, 1 ou 0. Il est commode pour représenter les diagrammes de phases gaz-liquide-solide d'utiliser les variables température et pression partielle P_i et plus précisément le système d'axe (Log P_i, 1/T). En effet, la loi de Clausius-Clapeyron prévoit que pour un corps pur liquide de tension de vapeur P à la température T:

$$\frac{d\log P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^v}{R} \qquad \text{(E II-6)}$$

où ΔH^v est la chaleur latente molaire d'évaporation à la température T et R est la constante des gaz parfaits. Dans le cas des mélanges binaires, cette relation s'applique également en prenant cette fois comme variable les grandeurs partielles des constituants en mélange. Pour un mélange biphasé liquide-gaz ou solide-gaz de composition donnée, la dérivée du logarithme de la pression partielle de HX, P_{HX}, par rapport à l'inverse de la température est donc égale à l'enthalpie libre molaire partielle d'évaporation ou de sublimation divisée par la constante des gaz parfaits. Le diagramme pression partielle-température du même système H_2O/HX a été représenté à la Figure II-2. Dans ce type de diagramme, seuls les domaines de stabilité des solutions liquides et solides sont des surfaces. Dans ces domaines de stabilité, le système est bivariant. La composition X_{HX} est donc fonction de la température et de la pression partielle $X_{HX}=X_{HX}(T, P_{HX})$ et est appelée solubilité de HX dans la phase condensée. Inversement, la pression partielle peut être exprimée en fonction des variables température et composition. On peut alors faire figurer dans le diagramme de phase les courbes de variation de la pression partielle en fonction de la température à une composition donnée (appelées courbes d'iso-solubilité). Comme le montre la relation de Clausius-Clapeyron, la pente de ces courbes est égale à $-\frac{\Delta h_{HX}}{R}$ et dépend donc *a priori* de la température et de la composition.

Les domaines triphasés liquide/solution solide/gaz et solution solide/hydrate/gaz sont réduits à des lignes. Les domaines quadriphasés (eutectiques E et E') sont des points.

II-4 Synthèse bibliographique des systèmes HCl-H_2O et HNO_3-H_2O.

II-4.1 Système HCl-H_2O.

-a- Liquidus

Les premières études du systèmes HCl-H_2O ont concerné le diagramme de phase température-composition et la détermination de ses points de cristallisation. Pickering (1893a) a étudié la gamme de fraction molaire située entre 0 et 0,33 et a déterminé la région de stabilité de 2 hydrates à fusion congruente: le trihydrate d'HCl (HCl-$3H_2O$) et le dihydrate d'HCl (HCl-$2H_2O$). Rupert (1909) a complété ce diagramme en déterminant la région de stabilité du monohydrate (HCl-H_2O). Vuillard (1955) rapporte l'existence de l'hexahydrate (HCl-$6H_2O$) qui cristallise difficilement. Une étude récente (Ji, 1994) a confirmé ces résultats concernant le liquidus et complété le diagramme à plus basse température. Ce diagramme est reporté à la Figure II-3.

Jusqu'au début des années 60, la glace n'était supposée former aucune solution solide (Lliboutry, 1964) excepté avec les composés NH_4F (Zaromb et Brill, 1956; et Brill, 1957) et HF (Gränicher, 1963) avec des fraction molaires de l'ordre de 10^{-4}. Durant la fin des années 60 et les années 70, différentes études concernant l'incorporation des électrolytes dans la glace ont montré que ce solide pouvait former des solutions solides avec des composés comme HCl, LiF, NaF, ou KF, tous faiblement solubles (Gross, 1967). Les résultats disponibles dans la littérature concernent à la fois:

- la composition du solidus (en fonction de la température), c'est à dire le domaine monovariant représenté par une ligne en Figure II-1;
- la solubilité de HCl dans la glace en fonction de la température et de la pression partielle, c'est à dire la composition de la phase solide dans la zone bivariante représentée par la zone grisée de la Figure II-1.

-b- Solidus

Krishnan et Salomon (1969) ont mesuré la cinétique de diffusion de HCl dans des monocristaux de glace et calculé la composition du solidus d'après leurs profils de diffusion. Ils trouvent une faible fraction molaire de 1,3 x 10^{-7} indépendante de la température entre -4 et -18°C. De Micheli et Iribarne (1963) ont étudié le coefficient de

partage, K, de plusieurs électrolytes entre la glace et l'eau (HCl, NaOH, NH_4OH). Les auteurs rapportent pour HCl un coefficient de partage de 0,003 pour une concentration initiale du liquide de 1,8 x 10^{-5} fraction molaire (soit S = 5,4 x 10^{-8}). Toujours selon cette étude, K augmente avec la concentration en HCl du liquide. Seidensticker (1972) a également mesuré K dans de la glace obtenue à partir de solutions aqueuses d'HCl. La composition de la glace formée à partir de solutions concentrées sature à une valeur de 3,6 x 10^{-6} fraction molaire. Gross et al. (1977) ont mesuré K dans des monocristaux synthétisés à partir de solutions aqueuses d'HCl. Ils obtiennent K = 0,0027 indépendant de la température et trouvent également une solubilité limite de 8 x 10^{-6} fraction molaire obtenue pour une composition du liquide de 0,16 mol/l. Ces limites de solubilité trouvées par Seidensticker et Gross sont certainement liées aux problèmes de stabilité de l'interface eau-glace lors de la croissance cristalline (Chapitre IV). Wolff et al. (1989) ont étudié la localisation et la diffusion de HCl dans des solutions gelées d'HCl. A l'aide d'un microscope électronique à balayage et d'une microsonde X, ils trouvent, à la température eutectique (-74,7 °C), K < 0,002 et une solubilité S < 1,8 x 10^{-4} fraction molaire voisine de leur limite de détection. Wofsy et al. (1988), en utilisant une technique très rudimentaire, ont mesuré le coefficient de partage de HCl lors de la cristallisation de solutions et trouvent K = 0,3 indépendant de la concentration du liquide. Apparemment, ces auteurs n'étaient pas au courant des bien plus faibles valeurs de K trouvées auparavant. L'étude récente de Ji (1994), s'est intéressée à la composition du solidus par calorimétrie. La composition du liquidus a été trouvée égale à 1,8 x 10^{-4} fraction molaire à -60°C (soit K = 0.0017). Les résultats concernant la composition du liquidus on été reporté à la Figure II-3.

La grande majorité de ces études ont été effectuées avant la découverte de la diminution saisonnière de l'ozone stratosphérique polaire, et à la fin des années 70, l'intérêt dans l'étude du partage des électrolytes dans la glace a considérablement décru. Avec la découverte du "trou d'ozone", et la prise de conscience que les interactions entre les gaz acides tels que HCl et la glace étaient des étapes clé dans la destruction de l'ozone, de nouvelles études ont démarré à la fin des années 80, avec pour but d'étudier plus spécifiquement les solutions solides et non plus spécifiquement le liquidus. Dans les conditions stratosphériques (T = 190 K, P_{HCl} = 10^{-5} Pa et P_{H_2O} = 10^{-2} Pa), la phase attendue à l'équilibre est en effet une solution solide d'HCl dans la glace (Toon et al., 1986; Wofsy et al., 1988; et Hanson et Mauersberger, 1988a). Les premières études sur les solutions solides HCl-H_2O ont donc été entreprises.

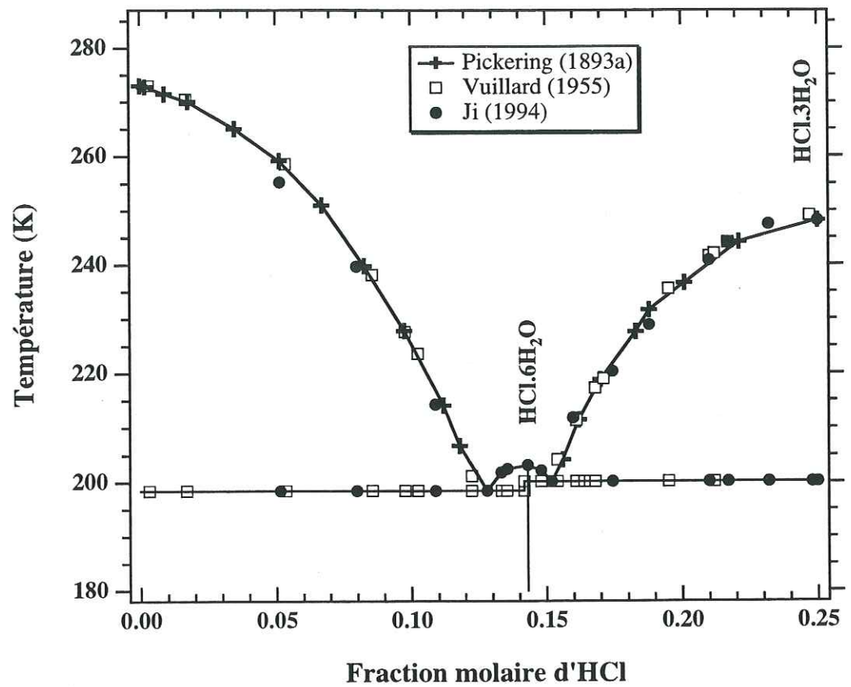

Figure II-3. Diagramme de phase d'équilibre température-composition du système H_2O-HCl entre la glace et le trihydrate d'acide chlorhydrique. La composition est exprimée en fraction molaire d'HCl et la température en Kelvin. Nous avons reporté les résultats de Pickering (1893a), de Vuillard (1955) et de Ji (1994).

-c- Solution solide

Les premières études ont indiqué une forte affinité entre HCl et la glace. Molina (1987) a exposé de la glace polycristalline obtenue par condensation de vapeur d'eau vers 185 K à des pressions partielles d'HCl comprises entre 1,3 et 133 Pa. Il trouve une solubilité très élevée de 3 x 10^{-3} à 10^{-2} fraction molaire à 200 K). Wofsy et al. (1988) utilisent le coefficient de partage qu'ils ont mesuré (K = 0,3) et des extrapolations de données de Fritz et Fuget (1956) relatives aux équilibres HCl gazeux/solutions aqueuses d'HCl. Ils proposent un diagramme de phase P_{HCl} - Température de la solution solide HCl-H_2O. Celui-ci prévoit une solubilité de HCl dans la glace de 0,02 fraction molaire dans les conditions stratosphériques. Les études suivantes ont trouvé de plus faibles valeurs de solubilités pour HCl dans la glace.

Dans une étude préliminaire, Hanson et Mauersberger (1988a) ont exposé des films de glace polycristalline à de très faibles pressions partielles d'HCl et ont trouvé une solubilité de 2,9 x 10^{-4} fraction molaire à 200 K sous une pression de 1,3 x 10^{-5} Pa.

Dans une seconde étude, Hanson et Mauersberger (1990) ont revu leurs premiers résultats et proposent une solubilité de 9 x 10^{-5} fraction molaire à 190 K sous une pression de 2 x 10^{-5} Pa.

En conclusion, on peut donc noter une certaine variabilité des résultats sur le liquidus.

II-4.2 Système HNO_3-H_2O.

-a- Liquidus

La première étude du diagramme de phase température-composition du système HNO_3/H_2O est également due à Pickering (1893b). Lors de cette étude, 2 hydrates sont clairement identifiés: le trihydrate d'acide nitrique HNO_3-$3H_2O$ et le monohydrate HNO_3-H_2O. Les résultats de Pickering sont confirmés par les travaux de Kuster et Kremann (1904) et de Biltz et al. (1935). Potier et Potier (1956) ont déterminé l'existence d'un nouvel hydrate riche en acide, le quart d'hydrate d'acide nitrique (HNO_3-$\frac{1}{4}H_2O$). La Figure II-4 présente le diagramme de phase température-composition pour les compositions molaires en acide inférieures à 0,3.

Les études ultérieures ont été entreprises suite à la découverte du rôle des aérosols stratosphériques polaires dans la destruction de l'ozone. La composition, alors incertaine de ces aérosols, a motivé un nombre important d'étude de laboratoire. Cependant, les conditions stratosphériques de température et de pression partielle (190 K et P_{HNO3} = 10^{-5} - 10^{-4} Pa et P_{H2O} = 10^{-2} Pa) font que la phase stable attendue est le trihydrate d'acide nitrique (Hanson et Mauersberger, 1988b; Turco et al., 1989; et Worsnop et al., 1993). De ce fait, l'essentiel des travaux a concerné les parties centrales du diagramme de phase température composition (composition 0,1 à 0,5 fraction molaire). A ce jour, aucune étude n'a porté sur la composition des solutions solides d'HNO_3 dans la glace, ni sur le solidus, malgré l'intéret de cette solution solide pour la chimie atmosphérique.

Récemment, Ji (1993 et 1994) a réexaminé le diagramme d'équilibre (Figure II-4) et a mis en évidence pour la première fois par calorimétrie l'existence du dihydrate d'acide nitrique (HNO_3-$2H_2O$) à fusion incongruente. Il confirme ainsi les hypothèses avancées

par Tolbert et Middelbrook (1990) et Ritzhaupt et Devlin (1991) sur l'existence de cet hydrate pour expliquer les spectres infrarouge obtenus sur des films solides HNO_3/H_2O. D'autre part, Koehler et al. (1992) ont confirmé la composition de cet hydrate en analysant par spectrométrie de masse les gaz obtenus par sublimation de ces solides.

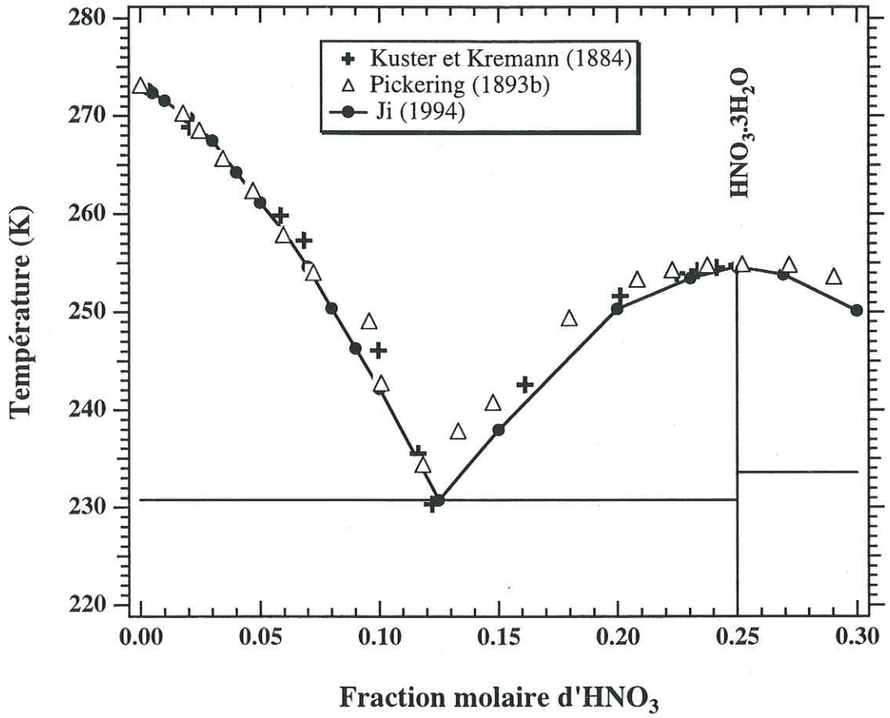

Figure II-4. Diagramme de phase d'équilibre température-composition du système H_2O-HNO_3 pour les fractions molaires en acide inférieures à 0,3. La température est exprimée en Kelvin. Nous avons indiqué les résultats de Pickering (1893b), de Kuster et Kremann (1904), et de Ji (1994).

-b- Solidus et solution solide

A ce jour, aucune étude n'a porté la composition du solidus et sur la solubilité dans la solution solide. On peut tout de même citer les travaux de Laird et Sommerfeld (1995) qui ont étudié l'adsorption d'HNO_3 sur la glace. En appliquant une pression partielle de 1,5 x 10^{-6} torr à -20 °C sur de la glace de surface spécifique élevée, ils observent la formation

d'une nouvelle phase qu'ils identifient comme le trihydrate d'acide nitrique. Comme nous le verons plus loin, il s'agit en fait d'une solution solide d'HNO_3 dans la glace.

II-5 Construction du diagramme de phase température-pression partielle

L'analyse des diagrammes de phase température-pression partielle montre qu'en dessous de 0°C, la glace exposée à des pressions partielles d'HCl ou d'HNO_3 peut se trouver hors équilibre. De trop fortes pressions partielles peuvent provoquer la fusion de la glace pour former des solutions aqueuses jusqu'à des températures de -40 °C pour HNO_3 et -70 °C pour HCl. Il est donc important de connaître précisément la frontière liquide-solide dans le diagramme de phase température-pression partielle.

II-5.1 Enveloppe des points de fusion

Afin de déterminer la frontière entre les domaines liquide-gaz et solution solide-gaz dans le diagramme pression-température, nous devons déterminer les pressions partielles aux températures de fusion du mélange.

Celles-ci peuvent être déterminées par continuité avec les pressions partielles de la phase liquide. Pour ce faire, nous avons utilisé les données bibliographiques fournissant l'évolution, en fonction de la température, de la pression partielle P_{HX} pour de solutions aqueuses de diverses compositions.

-a- Système H_2O-HCl

Pour le système H_2O-HCl, nous avons utilisé les données expérimentales de Fritz et Fuget (1956). Cette étude utilise des mesures de potentiel électrochimique de la pile H_2/HCl/AgCl réalisée par Harned et Ehlers (1932, et 1933). Ces données fournissent des valeurs de pressions partielles d'HCl pour des solutions dont la composition s'étend de 0,00018 à 0,1525 en fraction molaire d'HCl et pour des températures de 0 à 50 °C. L'évolution de la pression partielle en fonction de la température vérifie la loi de Clausius-Clapeyron avec une enthalpie molaire partielle d'évaporation d'HCl qui dépend de la composition. Pour les concentrations inférieures à 0,01 en fraction molaire, enthalpie

d'évaporation molaire partielle d'HCl est pratiquement constante et égale à l'enthalpie molaire partielle d'évaporation à dilution infinie, soit $\Delta h_{HCl}^{v,\infty}$ = 74 kJ/mol. L'enthalpie molaire partielle d'évaporation varie en revanche très peu avec la température entre 0 et 50°C. On a par conséquent extrapolé linéairement dans le diagramme log P en fonction de 1/T ces valeurs de pressions jusqu'aux températures de cristallisation. Ces températures, données par les diagrammes de phase température-composition, ont été déterminées à l'aide de l'étude récente du système H_2O-HCl (Ji, 1994). Ce principe de calcul a été également utilisé par Molina (1987) et Wofsy (1988) pour déterminer la frontière liquide-solide du domaine de stabilité des solutions solides de HCl dans la glace. Notre méthode de calcul ne diffère que pour les températures proches du point de fusion.

En effet, pour les fractions molaires inférieures à 0,01, les températures de fusion fournies par le diagramme de phase température-composition deviennent moins précises. Ces températures ont été remplacées par des valeurs calculées par abaissement cryoscopique. L'abaissement du point de fusion de la glace ΔT est relié à la composition x d'un soluté totalement dissocié en deux électrolytes par la relation:

$$\Delta T = 2x\Phi K_f \qquad \text{(E II-7)}$$

où K_f est la constante cryoscopique de la glace (103,25 K à 0°C; Atkins, 1992), x est la fraction molaire du soluté, et Φ est le coefficient osmotique. Dans le cas des solutions d'électrolytes, ce coefficient peut être relié à la fraction molaire moyennant une hypothèse sur le coefficient d'activité moyen $\gamma^{\pm}$ du soluté. Pour les fractions molaires inférieures à 0,01, on peut faire l'hypothèse que le coefficient d'activité moyen est donné par la loi de Debye-Hückel: $\ln \gamma^{\pm} = -Ax^{1/2}$ avec A = 8,74 (à 0°C; Atkins, 1992). Le coefficient osmotique est alors égal à: $\Phi = 1 - \frac{1}{3}Ax^{\frac{1}{2}}$. Dans le cas d'une solution d'HCl de concentration X_{HCl}^{l}, la température de fusion est donc donnée par:

$$T = 273{,}15 - 206{,}44\,X_{HCl}^{l}\left(1 - 2{,}913(X_{HCl}^{l})^{1/2}\right) \qquad \text{(E II-8)}$$

où T est la température de fusion en Kelvin et X_{HX}^{l} la fraction molaire d'HCl en solution aqueuse.

Le diagramme de phase température-pression partielle est présenté en Figure II-5. La frontière liquide-solide calculée ici est en bon accord avec celle proposée par Wofsy et al. (1988).

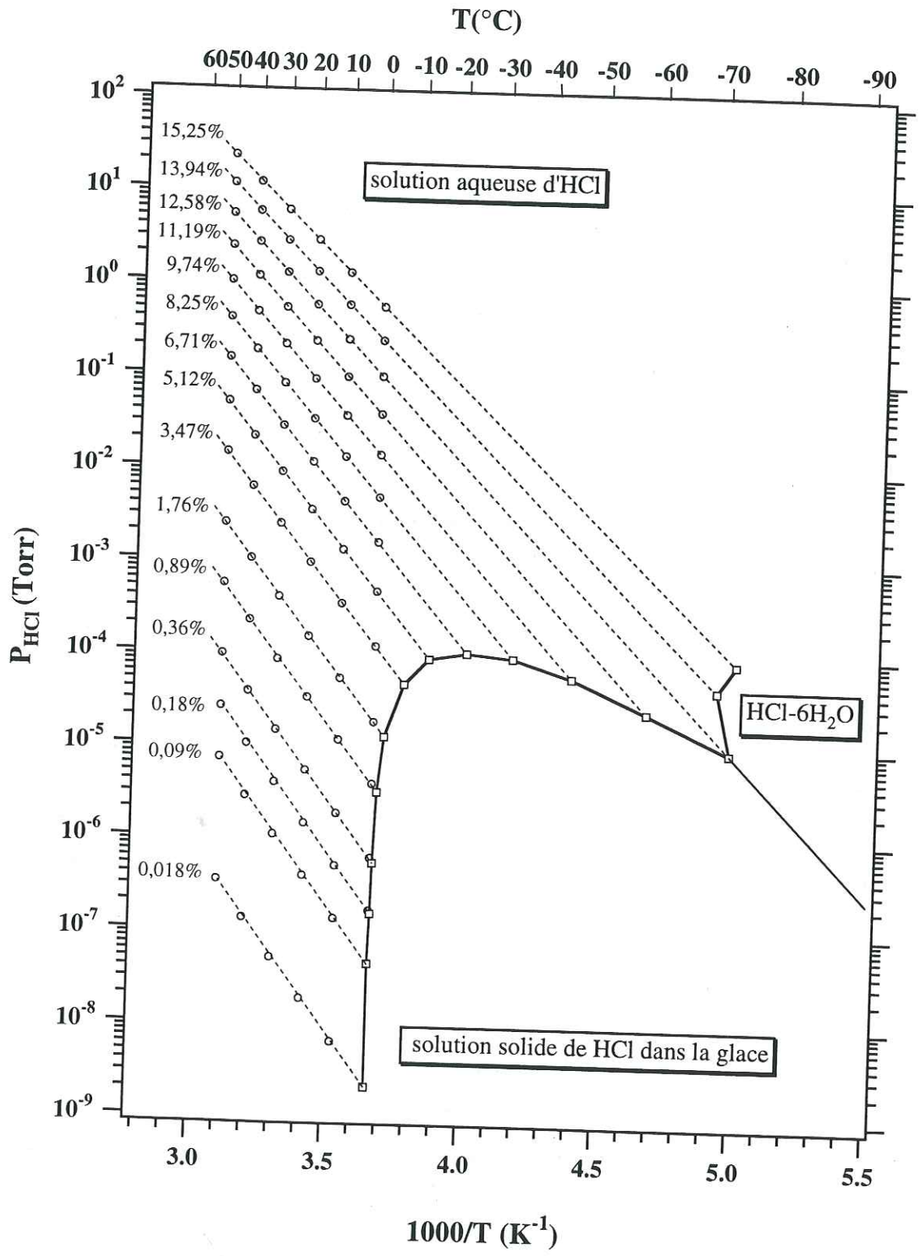

Figure II-5. Diagramme de phase température-pression partielle du système H_2O-HCl. Les courbes d'iso-concentration ont été déterminées à l'aide des mesures de Fritz et Fuget, (1956) et extrapolées à basses températures. Les températures de fusion sont extraites des mesures de Ji (1994).

-b- Système H_2O-HNO_3.

Dans le cas du système H_2O-HNO_3, nous avons procédé de manière similaire. Les données relatives à l'équilibre liquide-gaz sont extraites des travaux de Jaeker-Voirol et al., (1990). Cette étude utilise des mesures de pressions partielles réalisées à 0°C (Clavelin et Mirabel, 1979) et qui sont extrapolées à plus basses températures à l'aide de la relation de Gibbs-Helmholtz. Nous avons préféré ces données aux données de pression partielles de Hanson et Mauersberger (1988b) qui ont été obtenues pour des solutions plus beaucoup plus concentrées . Dans ce calcul, les enthalpies molaires partielles de mélange de H_2O et de HNO_3 sont extraites de l'étude de Taylor (1925) et supposées indépendantes de la température (mais dépendent de la composition). Ces données fournissent des valeurs de pressions partielles entre 0 et -50°C dans toute la gamme de composition du mélange. Dans ce cas, l'enthalpie molaire partielle d'évaporation de HNO_3 à dilution infinie (qui est naturellement indépendante de la température), est égale à 77,7 kJ/mol.

On a donc également extrapolé linéairement dans le diagramme log P en fonction de 1/T les pressions partielles de solutions d'acide nitrique de compositions données jusqu'aux température de fusion. Ces températures, ont été déterminées à l'aide des travaux de Ji (1994) qui a construit le diagramme de phase présenté en Figure II-4. Nous avons représenté sur le diagramme de phase température-pression partielle (Figure II-6) cette frontière solide-liquide en trait continu. Aux faibles concentrations, nous avons procédé de manière similaire au système HCl-H_2O pour la détermination des températures de fusion en utilisant la loi d'abaissement du point de fusion (équation E II-8 avec les même coefficients numériques que pour HCl).

II-5.2 Frontière solution solide-hydrate

Le domaine de solution solide est limité, aux fortes compositions, par celui des mélanges eutectiques. Un tel mélange est monovariant: à une température donnée, la pression partielle de HCl ou HNO_3 est fixée et le domaine de stabilité se limite donc à une simple courbe dans les diagrammes température-pression partielle. Dans le mélange eutectique, la solution solide et l'hydrate sont en équilibre, leur phase gazeuse l'est également. La tension de vapeur d'HX est donc la même pour la solution solide et l'hydrate.

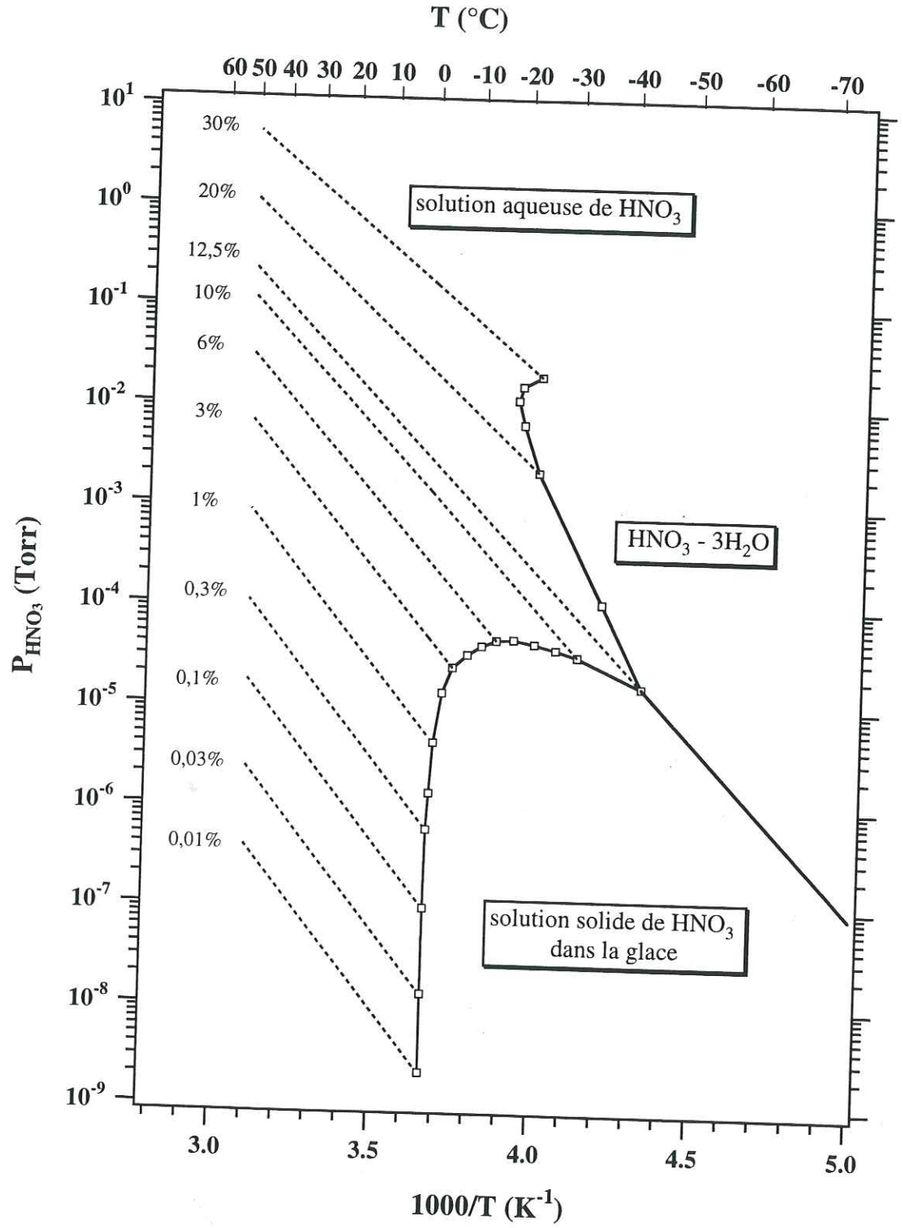

Figure II-6. Diagramme de phase température-pression partielle du système H_2O-HNO_3. Les courbes d'iso-concentration ont été déterminées à l'aide des mesures de Clavelin et Mirabel (1979) et extrapolées à basses températures selon la méthode de Jaecker-Voirol et al. (1990). Les températures de fusion sont extraites des mesures de Ji (1994).

La pente de cette courbe frontière est égale à l'enthalpie partielle molaire de sublimation de HX depuis la solution solide Δh^s_{HX} multipliée par -1/R. Selon Wooldridge et al. (1995), cette enthalpie peut être assimilée à l'enthalpie molaire partielle de sublimation de HX depuis l'hydrate voisin. Cette enthalpie de sublimation peut être alors calculée à partir des enthalpies de formation de HX et H_2O gazeux et de l'enthalpie de formation de l'hydrate comme proposé par Wooldridge et al. (1995). Nous avons considéré cette valeur comme indépendante de la température de sorte que la frontière entre les domaines solution solide et l'hydrate prend l'allure d'une droite dans le diagramme logP-1/T. La pente de cette droite frontière est *a priori* différente de celle des courbes d'isosolubilité. En effet, la composition du solvus diminue certainement avec la température. A plus basse température, l'hydrate est donc en équilibre avec une solution solide de plus faible concentration et la frontière coupe nécessairement une courbe d'isosolubilité différente.

Dans le cas du système HCl-H_2O, l'hydrate avoisinant la solution solide est l'hexahydrate d'HCl. Nous avons utilisé comme enthalpie partielle molaire de sublimation d'HCl la valeur calculée par Wooldridge et al. soit 65,8 kJ/mol. Cette valeur est voisine de celle obtenue expérimentalement dans la même étude (63,8 kJ/mol). Dans le cas du système HNO_3-H_2O, l'hydrate à considérer est le trihydrate d'acide nitrique. Wooldridge et al. proposent comme enthalpie partielle molaire d'HNO_3 les valeurs 79,3 kJ/mol (calcul) et 75,9 kJ/mol (expérimentalement). Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, nos données expérimentales permettent d'obtenir directement l'enthalpie partielle molaire de sublimation de HCl et de HNO_3 dans la solution solide.

En conclusion, la connaissance des solutions solides HCl-H_2O et HNO_3-H_2O est aujourd'hui incomplète. Les conditions de température et de pression partielle (ou de composition) permettant de définir le domaine de stabilité de ces solutions sont relativement bien établies. Par contre, pour HCl, la composition exacte de la solution solide au *solidus* reste incertaine en dépit des nombreuses études qui s'y sont consacrées. La composition du *solvus* est inconnue. Pour HNO_3, le *solidus* et le *solvus* sont indéterminés. Pour ces deux composés, la composition de la solution solide en fonction de la température et de la pression partielle reste également inconnue.

Dans le but d'étudier la composition des solutions solides HCl-H_2O et HNO_3-H_2O, nous avons mis en œuvre un dispositif expérimental d'étude de la diffusion et de la solubilité des gaz HCl et HNO_3 dans la glace. Comme nous allons le voir au chapitre suivant, ce dispositif nous permettra d'opérer dans différentes conditions et d'accéder à la relation liant la composition à la température et à la pression partielle. Cette relation nous permettra également de déterminer, de manière indirecte, la composition du solidus et la valeur du coefficient de partage.

Chapitre III

PROCÉDÉ D'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DIFFUSION ET DE LA SOLUBILITÉ DES GAZ DANS LA GLACE

Chapitre III

PROCÉDÉ D'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DIFFUSION ET DE LA SOLUBILITÉ DES GAZ DANS LA GLACE

III-1 Introduction

L'étude expérimentale de la diffusion dans les solides met en œuvre essentiellement deux grandes catégories d'expérimentations (Philibert, 1990):

- la première concerne l'étude de phénomènes physiques gouvernés par les sauts atomiques ou moléculaires et la mesure de leurs temps de relaxation. Ces mouvements atomiques peuvent être induits par une sollicitation externe d'origine mécanique (traînage élastique, frottement intérieur[1]), électrique (relaxation et pertes diélectriques), ou magnétique (traînage dû à l'anisotropie de matériaux ferromagnétiques). Ils peuvent au contraire être de nature purement aléatoire comme en résonance magnétique nucléaire et en spectroscopie Mössbauer. Le coefficient de diffusion est généralement calculé à l'aide d'une modélisation du phénomène impliqué.

- la seconde méthode d'étude met en jeu des flux macroscopiques de particules et repose sur la loi de Fick. On étudie dans ce cas une diffusion à longue distance, c'est à dire un parcours quadratique moyen $\langle X \rangle^{1/2}$. On mesure alors expérimentalement soit un flux de particule, soit un profil de concentration dans le solide dont on déduit la constante de diffusion à l'aide de la loi de Fick.

Plusieurs techniques sont utilisables pour introduire l'élément diffusant. Lorsque celui-ci est à l'état gazeux comme c'est le cas pour HCl et HNO_3, sa concentration superficielle (volume proche de l'interface de diffusion) est égale à sa solubilité à l'équilibre thermodynamique (Philibert, 1990). Comme rappelé au chapitre II, cette grandeur est fonction de la température et de la pression partielle du gaz. Nous avons utilisé cette

[1] En rhéologie, on observe parfois des processus anélastiques comme une déformation non instantanée après application d'une contrainte. Dans le cas d'une sollicitation cyclique, l'anélasticité se traduit par un déphasage entre la contrainte et la déformation. Ces processus anélastiques peuvent être causés par des sauts atomiques.

propriété pour étudier de manière simultanée la diffusion et la solubilité des gaz HCl et HNO_3 dans la glace.

Dans ce chapitre, nous présenterons la préparation physique et mécanique des cristaux de glace utilisés pour les expériences de diffusion. Nous décrirons ensuite le dopage et l'obtention des profils de diffusion. Nous détaillerons enfin la méthode de préparation des mélanges de gaz utilisés pour ces expériences.

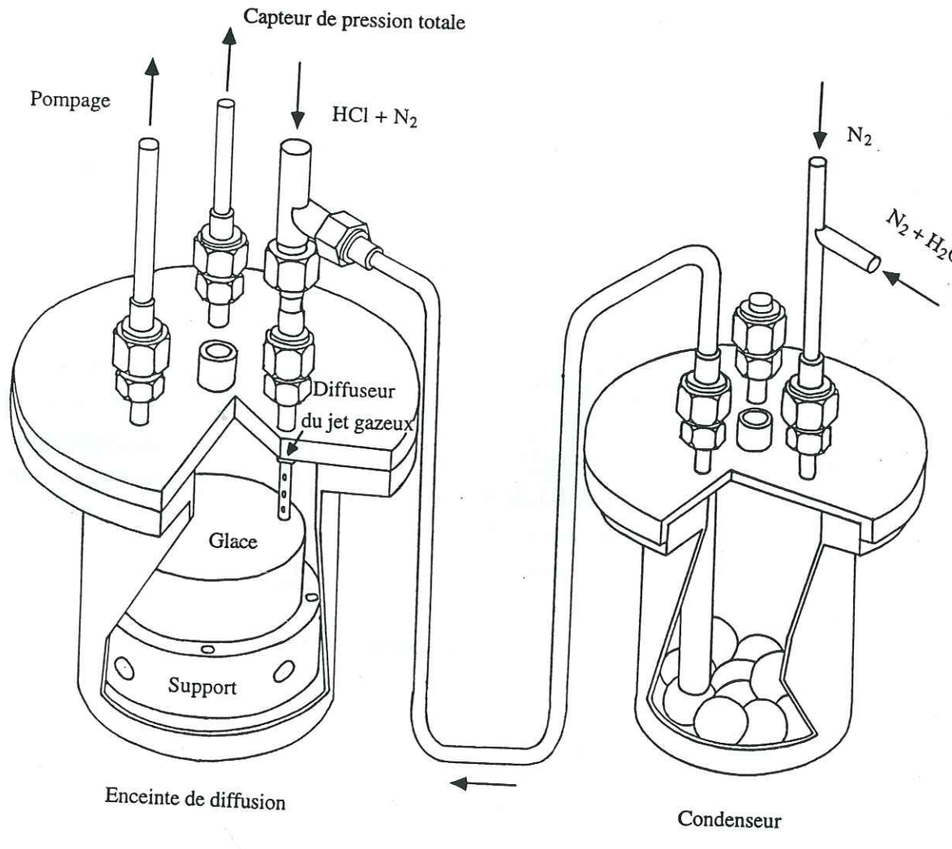

Figure III-1. L'enceinte de diffusion avec l'échantillon de glace sur son support. Le condenseur situé en amont est constitué de billes d'acier inoxydable.

III-2 Préparation physique et mécanique des cristaux de glace

III-2.1 Principe général

Le principe général de ces expérimentations consiste à exposer de gros monocristaux de glace à une pression partielle du gaz étudié pendant un temps suffisamment long pour que la diffusion ait lieu dans le solide. Les espèces diffusantes HCl et HNO_3 sont introduites en phase gazeuse, diluées dans un flux continu d'azote (gaz vecteur) au dessus de l'échantillon de glace. L'ensemble est placé dans une enceinte de diffusion plongée dans un cryostat. Le choix de procéder ainsi par un balayage dynamique plutôt que par maintien statique d'une pression partielle du gaz résulte des faibles valeurs des pressions qui nous intéressent et des problèmes d'adsorption que posent ces deux gaz. Leurs coefficients de collage avoisinent en effet l'unité sur l'inox qui constitue les parois de l'enceinte de diffusion et de la ligne d'arrivée des gaz. Un travail en statique nécessiterait donc de pouvoir mesurer et réguler en continu les pressions partielles avec une détection de type spectrométrie de masse.

On a donc choisi de travailler en dynamique et de procéder par dilution d'azote pour atteindre les pressions partielles désirées. Pour traiter les phénomènes d'adsorption sur les parois, nous avons pris le soin de conditionner la ligne par une circulation préliminaire du gaz dans les conditions similaires à celle des expériences. La Figure III-1 représente une partie du dispositif de dopage de la glace que nous avons adopté. Un autre problème expérimental provient de la forte tension de vapeur de la glace aux températures de travail ($P^*_{H_2O}(-15°C) = 165{,}99$ Pa ; Marti et Mauersberger, 1993). Il existe donc des risques de sublimation de l'échantillon. Cette possibilité nous a conduit à maintenir par un apport continu de vapeur d'eau, une pression partielle d'eau saturante dans l'enceinte de diffusion. Pour ceci, le courant d'azote est légèrement sursaturé en vapeur d'eau. Cet excès de vapeur d'eau est condensé dans une pré-enceinte (condenseur) remplie de billes d'acier inoxydable (le coefficient de collage de H_2O sur ce matériau est proche de 1).

Après le temps de dopage, l'échantillon est analysé de manière destructive. Le cristal de glace est découpé en fines sections qui sont analysées afin de déterminer le profil de diffusion. Un traitement mathématique de ce profil permet d'obtenir la solubilité et la constante de diffusion dans les conditions de l'expérience. Nous allons d'abord présenter les dispositifs expérimentaux utilisés puis nous détaillerons la procédure expérimentale suivie.

III-2.2 Croissance de monocristaux de glace

Les éléments de symétrie du réseau d'oxygène dans la glace I_h sont représentés par le groupe d'espace $P6_3/mmc$. La structure cristalline possède un axe de symétrie d'ordre 6 appelé axe $\vec{c}$ ou axe optique. Les plans de forte densité atomique sont perpendiculaires à cet axe et sont appelés plans de base. Lors de sa cristallisation à partir de l'eau liquide, la glace fait preuve d'anisotropie et croît préférentiellement dans la direction perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$. Cette propriété est un moyen d'obtenir sans trop de difficulté de gros monocristaux (Landauer, 1958; Jaccard, 1959; Hobbs, 1974). On peut cependant obtenir des monocristaux où l'axe $\vec{c}$ est parallèle à l'axe de croissance, à partir d'un germe monocristallin de la même orientation. Nous avons utilisé ce principe pour obtenir des cristaux cylindriques à l'aide d'un système de croissance cristalline de type Bridgman qui est illustré en Figure III.2.

Nous utilisons de l'eau ultra-pure fournie par une chaîne de filtration/dé-ionisation Millipore (filtres jusqu'à 0,2 µm, filtres à charbons actifs, et résine échangeuse d'ions). La résistivité électrique de l'eau est toujours supérieure à 18 MΩ.cm. Afin d'éviter l'inclusion de bulles d'air dans la glace, l'eau est dégazée par ébullition sous vide pendant plusieurs minutes. L'orientation cristalline est obtenue par un germe monocristallin synthétisé lors d'une précédente croissance cristalline. Ce germe est gelé en chambre froide à 0 °C au fond d'un cristallisoir en Plexiglas de 8 cm de large et de 30 cm de long. Après équilibre thermique à 0°C, l'eau dégazée est versée dans le cristallisoir. Pour parfaire le dégazage, le vide est créé jusqu'à une pression de 6 mb. Le cristallisoir est alors installé sur le bâti de croissance cristalline. La partie inférieure est en contact avec l'éthanol (-20 °C). La position verticale du cristallisoir est alors ajustée de sorte que la partie supérieure du germe fonde légèrement et que l'interface eau/glace prenne sa géométrie d'équilibre (voir Figure III.2).

Le cristallisoir est alors descendu dans le bain d'alcool à la vitesse de 0,12 µm/s (1 cm/jour). Après 25 jours, l'eau a totalement cristallisé pour former dans 95 % des cas un monocristal d'orientation voulue. On assiste parfois à la formation de petit cristaux parasites au contact du tube. Ce phénomène s'explique par la formation d'un film d'eau (lors de l'installation du germe dans le tube) qui regèle brutalement lors de l'installation du cristallisoir dans le bain d'alcool. Parmi ces petits cristaux, ceux présentant une orientation favorable peuvent persister voire même s'imposer à la périphérie du monocristal lors de sa croissance. Pour récupérer le monocristal de glace, le tube est placé en chambre froide à 0 °C. Un film d'eau se forme alors entre le tube et le cristal ce qui permet la récupération de l'échantillon.

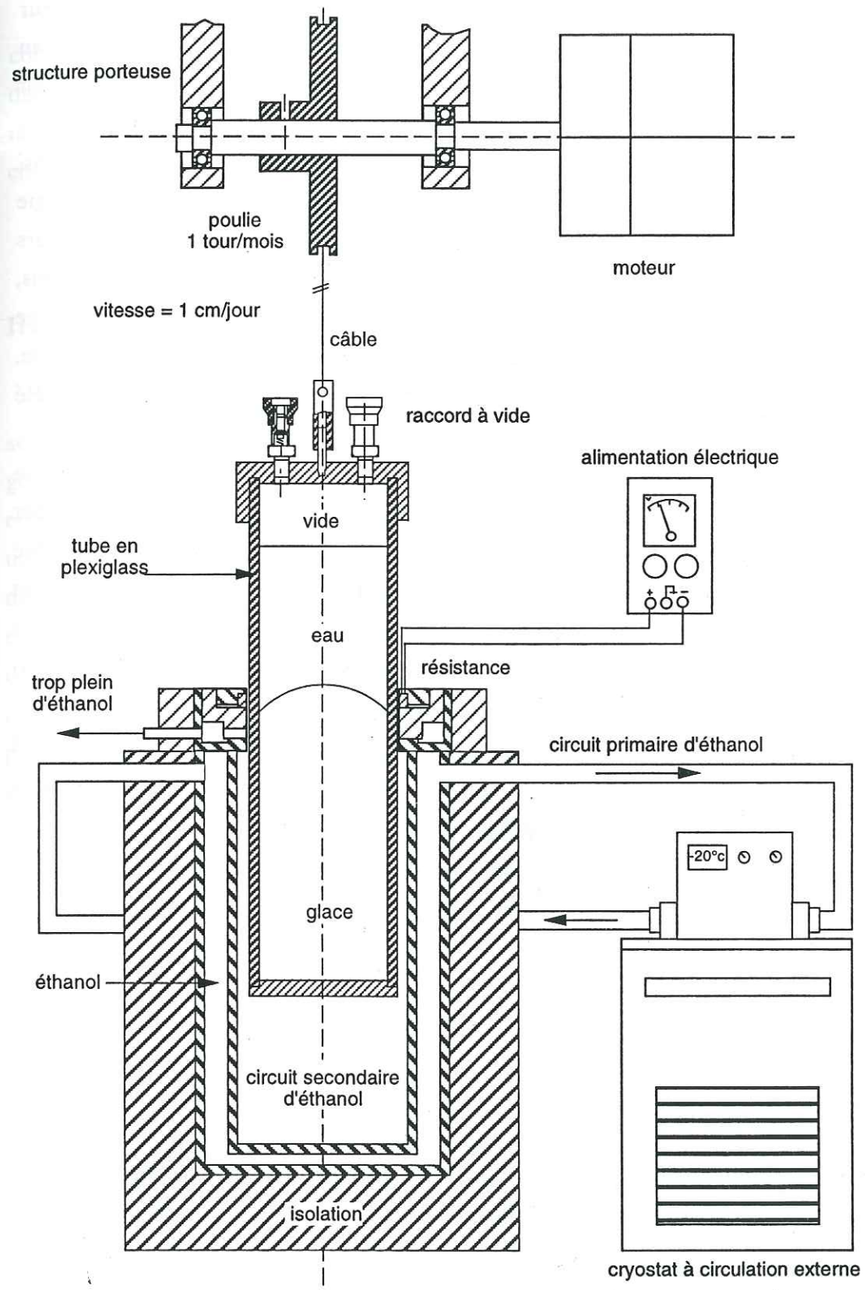

Figure III.2 Schéma du dispositif de croissance cristalline Bridgman utilisé pour la croissance de monocristaux de glace.

Les cristaux sont observés entre polariseurs croisés pour contrôler leur monocristallinité et l'orientation de l'axe $\vec{c}$. Pour certains cristaux, on a remarqué au polariseur la présence de sous-joints importants. De tels cristaux n'ont pas été utilisés pour les expérimentations de diffusion. A cause de sa faible limite d'élasticité, la glace est très sensible à la déformation plastique et donc aux multiplications de dislocations (Hobbs, 1974). La structure de la glace peut donc facilement évoluer vers un état d'énergie minimum (restauration). Cette diminution d'énergie peut être imputable à plusieurs mécanismes: diminution du nombre de défauts ponctuels, réagencement des dislocations, diminution de la surface totale des joints, etc.... La restauration est facilitée par une température élevée (proche du point de fusion) qui favorise la diffusion à l'état solide. Afin d'essayer de ne pas modifier la structure des échantillons, les cristaux ont été conservés d'une seule pièce (8 x 30 cm) à - 25°C.

Dans le but d'évaluer l'éventuelle contamination chimique de la glace pendant sa croissance et son stockage, les concentrations en ions ont été mesurées par chromatographie ionique. Lors de la manipulation des échantillons, il est toujours possible de contaminer la surface de la glace. Pour ne pas comptabiliser cette contribution, seules les concentrations de volume ont été mesurées après décontamination de la surface des échantillons par fusion lavage à l'eau ultra-pure. Les résultats sont reportés au Tableau III-1. En plus du chlorure et du nitrate, nous avons mesuré les espèces ioniques suivantes: Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, F^-, $HCOO^-$, CH_3COO^-, et CH_2OHCOO^-. La concentration en H^+, non mesurable par chromatographie ionique a été calculée par l'équilibre ionique (électroneutralité).

Tableau III-1. Concentration des divers ions contenus dans les échantillons de glace utilisés pour les expériences de diffusion.

Cations	Concentration (fraction molaire x 10^{-10})	**Anions**	Concentration (fraction molaire x 10^{-10})
Na^+	22.5	**Cl^-**	**5.1**
NH_4^+	20	**NO_3^-**	**3.6**
K^+	10.7	$HCOO^-$	37.2
Mg^{2+}	7.4	CH_3COO^-	86.0
Ca^{2+}	9.2	CH_2OHCOO^-	8.1
		NO_2^-	2.2
		F^-	6.6
pH = 6.3 [a]		SO_4^{2-}	8.1

[a] $[H^+]$ n'a pas été mesurée mais calculée à partir de l'équilibre ionique.

Comme on peut le remarquer à l'examen du Tableau III-1, la glace est légèrement contaminée pendant sa croissance puisque ces espèces ioniques ne sont pas détectables dans l'eau ultra-pure utilisée pour faire croître la glace. Cette contamination peut néanmoins être négligée en raison de son très faible niveau comparé aux concentrations en chlorure attendues dans nos expériences.

III-2.3 Usinage

La détermination du profil de diffusion et son traitement mathématique qui conduit à la solubilité et à la constante de diffusion, exigent de travailler avec un échantillon dont la géométrie soit à la fois simple et bien contrôlée. L'ensemble des opérations suivantes est effectué en chambre froide. La géométrie cylindrique des monocristaux nous a conduit à utiliser un tour d'usinage pour en rectifier la forme et pour procéder à la découpe après dopage. L'ordre de grandeur de la constante de diffusion (10^{-13} - 10^{-12} cm^2s^{-1}, entre 158 et 253 K, Wolff et al., 1989; et Koelher et al., 1992) implique des distances de diffusion de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres pour des durées de diffusion de quelques dizaines de jours. Il est alors important de connaître parfaitement la position de l'interface de diffusion et en particulier de pouvoir repositionner l'échantillon sur le tour avec précision après dopage. Dans ce but, le mandrin utilisé habituellement sur ce type de machine outil (dont la reproductibilité de positionnement est inférieure à 50 - 100 µm) a été remplacé par un support en acier inoxydable adaptable sur le tour, et qui va demeurer solidaire du cristal de glace. L'échantillon de glace est dans un premier temps gelé sur ce support dont la surface est légèrement réchauffée à l'aide d'un pistolet thermique. Un film d'eau se forme alors à la base de l'échantillon lorsqu'il est mis en contact de l'inox réchauffé. Ce film d'eau regèle ensuite pour solidariser le cristal et son support de manière satisfaisante. La Figure III-3 représente ce système de positionnement. Lors de l'usinage de l'échantillon, le support inox est vissé sur l'axe du tour. Des tests de repositionnement successifs du support sur le tour ont été effectués à l'aide d'un comparateur et du chariot dont la position est repérée par un système de réglet électronique. L'interface de diffusion se repositionne à 5 µm.

Dans le but de ne pas trop endommager la surface de l'échantillon (déformation plastique, formation de microfissures), nous avons tourné à environ 150 tours/min. La profondeur de pénétration des outils d'une passe à l'autre a été en permanence de l'ordre de 100 µm. Les opérations d'usinage sont résumées à la Figure III-4. Nous avons utilisé deux types d'outils: un couteau à charioter (orienté à 45°) et un couteau à dressage de face.

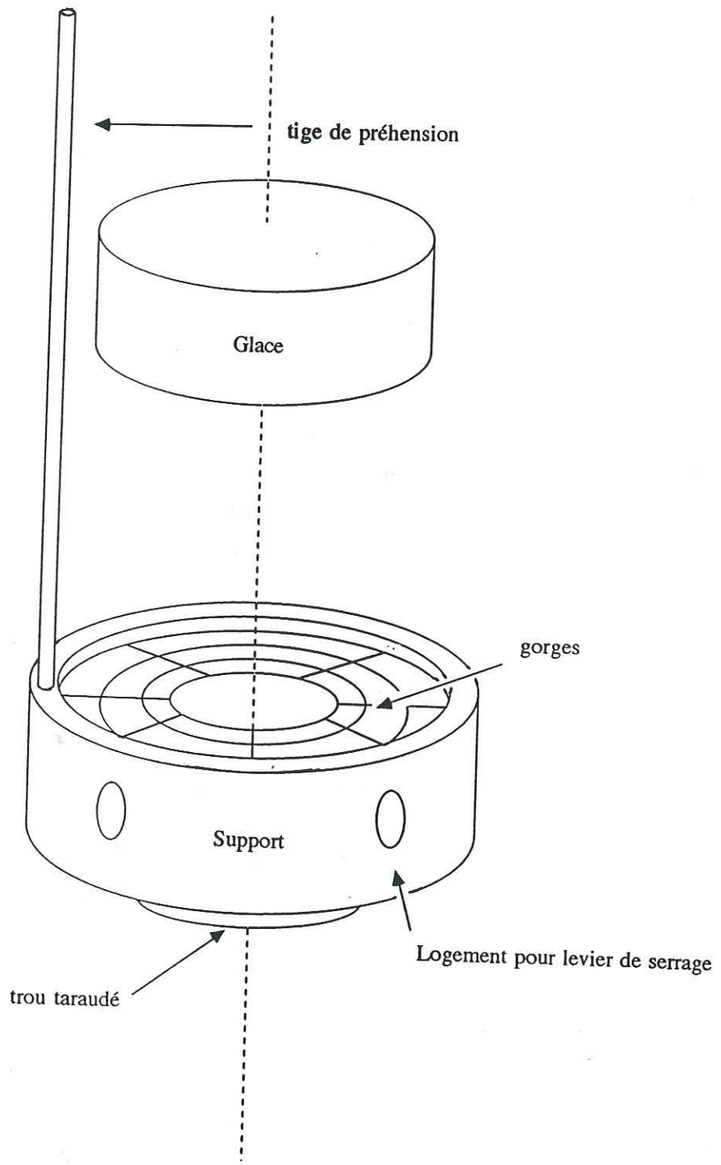

Figure III-3. Système de porte-pièce utilisé à la place du mandrin pour assurer l'usinage au tour des échantillons de glace. L'adhésion est assurée par fonte et le regel de la base du cristal dans les gorges du support.

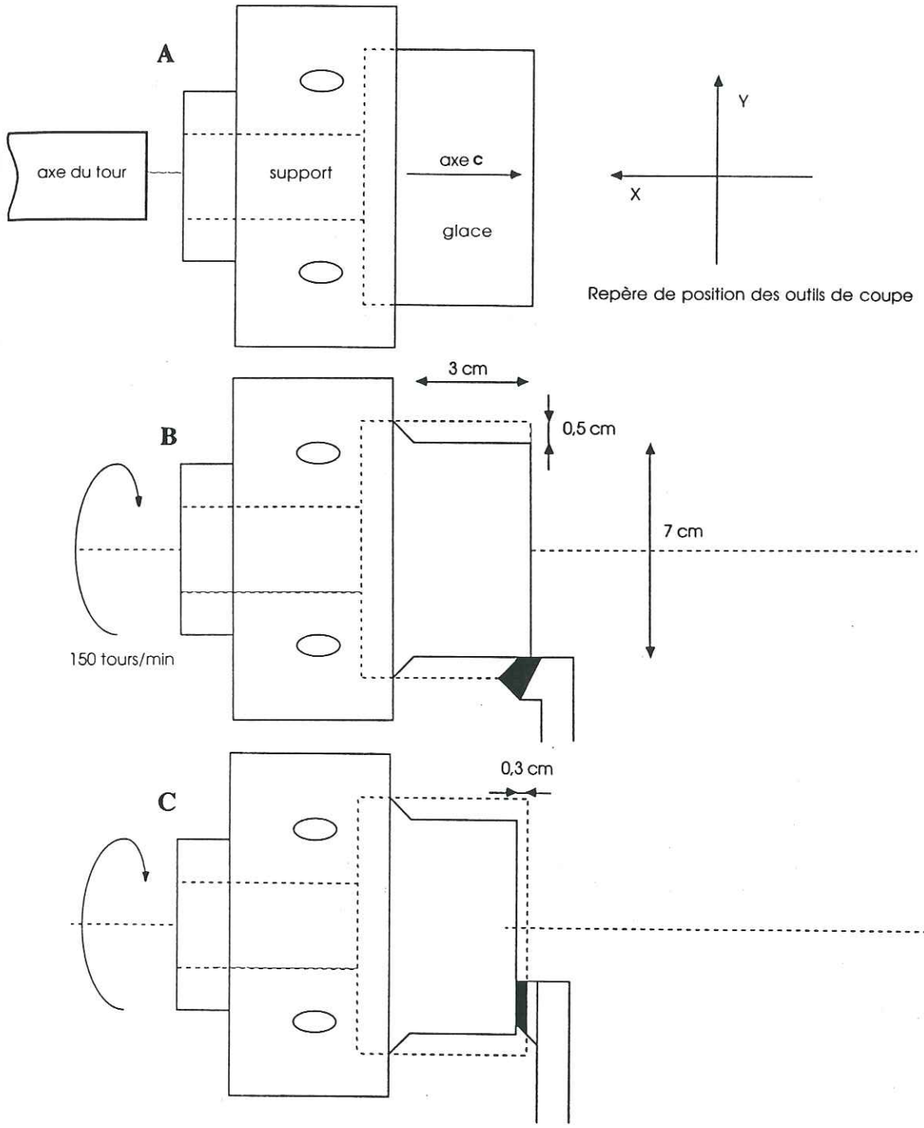

Figure III-4. Opérations d'usinage effectuées lors de la préparation du cristal de glace.
A Forme initiale du cristal.
B Surface de révolution obtenue par un outil coudé à charioter.
C Dressage de la face obtenue par un outil à fraiser d'angle.

III-3 Dopage et obtention des profils de diffusion

III-3.1 Dopage des cristaux de glace

Après usinage, l'échantillon de glace sur son support est placé dans une enceinte de diffusion en acier inoxydable qui est immergée dans un cryostat à bain d'alcool (Figure III-5). Dans le but d'ordonner la surface de la glace qui a pu être perturbée ou endommagée lors de la phase d'usinage, les cristaux ont été recuit pendant 15 h à -3 °C avant le dopage. Dans la glace sous contrainte nulle à cette température, les vitesses de déplacement des dislocations et des sous-joints sont respectivement de l'ordre de 1 $\mu m.s^{-1}$ (Ahmad et Withworth, 1988) et 0,05 $\mu m.s^{-1}$ (Duval et al., 1983). Cette durée parait donc suffisante pour restaurer la glace dans les premier millimètres sous la surface. L'enceinte de diffusion est ensuite thermalisée pendant 2 heures à la température de l'expérimentation et l'échantillon est exposé au flux de gaz. La circulation d'azote qui constitue la quasi-totalité du flux de gaz est d'abord établie afin d'ajuster le débit de pompage pour obtenir la pression totale désirée dans l'enceinte. Une fois cette pression stabilisée, la circulation du mélange HCl/N_2 ou HNO_3/N_2 est mise en route.

-a- Calcul de la pression partielle

Le choix des conditions de température et de pression partielle d'HCl et d'HNO_3 mises en oeuvre est fixé par le point du diagramme de phase température-pression partielle que l'on veut étudier. Pour HCl nous avons utilisé les 2 mélanges commerciaux d'HCl dans N_2 à 44,6 ppm et 9,9 ppm fournis par Alphagaz. Dans le cas d'HNO_3, nous avons utilisé les mélanges préparés sur notre ligne (paragraphe III-4) à diverses concentrations entre 1 et 3 ‰. La pression partielle régnant dans l'enceinte de diffusion, P_{gaz}, est proportionnelle à la concentration du mélange initial, τ_{gaz}, au rapport de dilution du mélange par le gaz vecteur, $\frac{Q_m}{Qv}$, et à la pression totale dans l'enceinte de diffusion P_e:

$$P_{gaz} = P_e \frac{Q_m}{Qv} \tau_{gaz} \qquad \text{(E III-1)}$$

On peut remarquer que la même pression partielle peut être obtenue par plusieurs combinaisons de rapport $\frac{Q_m}{Qv}$ et de pressions dans l'enceinte de diffusion. Nous avons essayé de travailler le plus souvent possible à pression totale voisine de la pression atmosphérique (par simplicité). Nous avons été cependant limités par 2 contraintes expérimentales: la capacité de nos débitmètres soit un maximum de 2 litres/minute pour le débit de gaz vecteur Q_v et un minimum de 10^{-4} litre/minute pour le débit des mélanges Q_m. La seconde limitation provient de la réserve d'azote disponible pour chaque expérimentation de diffusion (environ 20 jours pour un débit 2 litres par minutes). Compte tenu de ces contraintes, nous avons parfois travaillé à plus basse pression totale, jusqu'à 150 Torr (2×10^4 Pa).

-b- Apport de vapeur d'eau

En toute rigueur, la tension de vapeur d'eau au dessus de notre échantillon, P_{H_2O}, est légèrement inférieure à la tension de vapeur de la glace pure, $P^*_{H_2O}$, (Loi de Raoult, Annexe 2):

$$P_{H_2O} = \left(1 - n\, x_{HCl}\right) P^*_{H_2O} \qquad \text{(E III-2)}$$

Cependant, vues les concentrations en soluté attendues (10^{-5} fraction molaire pour HCl; Hanson et Mauersberger, 1990), l'écart relatif entre ces deux tensions de vapeur est de l'ordre de 10^{-3} %. On peut donc assimiler la tension de vapeur d'eau à celle de la glace pure. Afin d'éviter le problème de sublimation de la glace, le flux d'azote doit arriver dans l'enceinte chargé en vapeur d'eau à la tension de vapeur saturante du substrat. Pour ceci, une partie du courant d'azote (débit n°2, Figure III-5) est déviée dans un bulleur rempli d'eau ultra-pure et est saturée en eau à la température ambiante. Ce flux d'azote saturé en eau est dilué dans l'azote sec (débit n°1) dans des proportions telles que le flux total obtenu soit en légère sursaturation par rapport à la température du substrat de glace. Cet excès de vapeur d'eau est alors éliminé dans le condenseur placé dans le cryostat à la même température que l'échantillon. Avant d'atteindre la chambre de diffusion, ce débit d'azote est très légèrement dilué par les mélanges HCl/N_2 ou HNO_3/N_2 dont les débits sont environ 1000 fois plus petits (débit n°3).

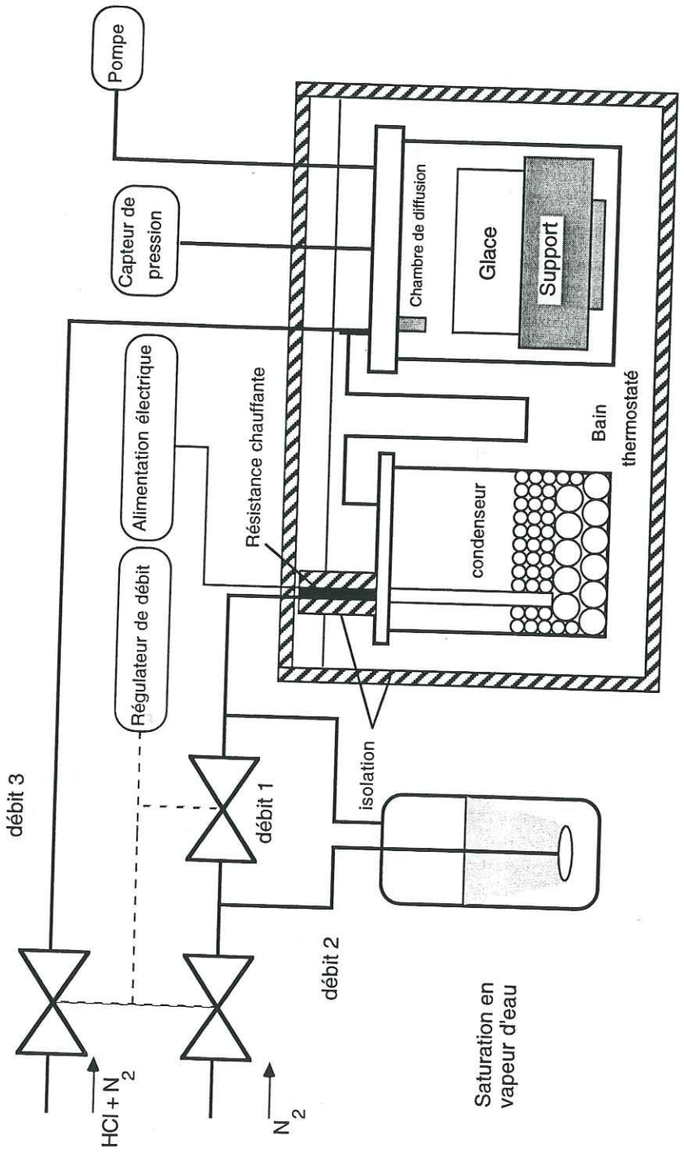

Figure III-5. Dispositif expérimental utilisé pour les expériences de diffusion de HCl et de HNO_3 dans les cristaux de glace.

Cette technique a été retenue à la suite de nombreux essais où il s'est avéré délicat d'obtenir directement un flux d'azote contenant la juste pression partielle d'eau. Le choix de la température de travail fixe la pression de vapeur de la glace et donc la pression partielle d'eau dont doit être chargée le gaz vecteur. Le flux d'azote Q_b traversant le bulleur se sature en eau à la pression P_1. Ce flux étant dilué par l'azote sec de débit Q_s, la pression de vapeur d'eau devient:

$$P_2 = P_1 \frac{Q_b}{Q_s + Q_b} = P_1 \frac{Q_b}{Q_v} \qquad \text{(E III-3)}$$

où Q_v désigne le débit total de gaz vecteur. Les débits Q_s et Q_b sont ajustés de manière à ce que la pression P_2 soit légèrement supérieure (10 %) à la tension de vapeur saturante de la glace (Figure III-6).

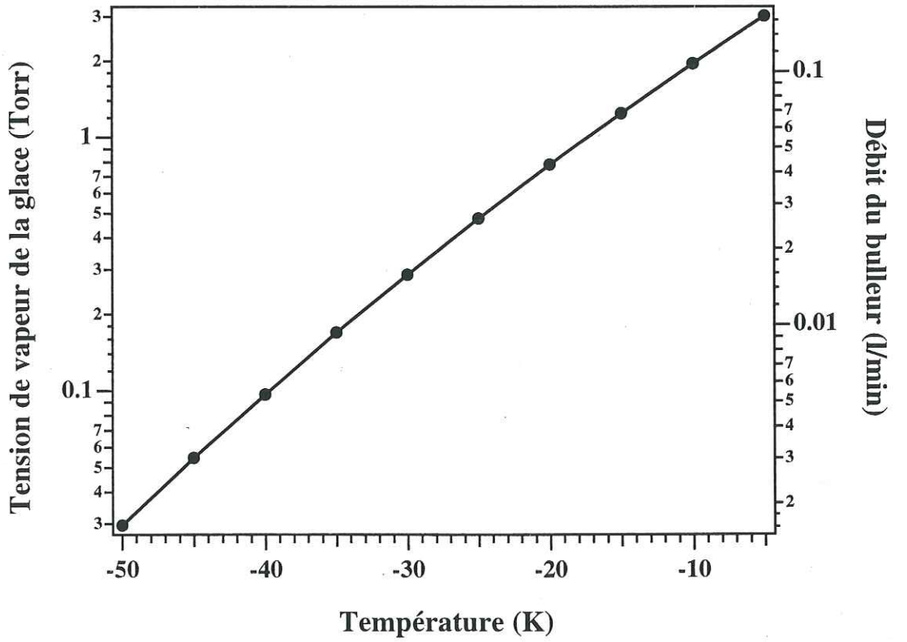

Figure III-6. Tension de vapeur saturante de la glace entre -5 et -50 °C et débit d'azote à saturer en vapeur d'eau. Le débit d'azote du bulleur est calculé ici pour un débit total de gaz vecteur de 1 l/min. Un tel débit permet d'obtenir une pression partielle d'eau dans le condenseur en sursaturation de 10 %.

-c- Conditionnement de l'enceinte

Une adsorption importante de HCl et de HNO_3 sur les parois de l'enceinte de diffusion et sur la ligne d'arrivée des gaz peuvent perturber la pression partielle du gaz au dessus de l'échantillon. Ce problème est susceptible d'intervenir en début d'expérimentation jusqu'à saturation des surfaces. Afin d'évaluer la durée de ce phénomène transitoire pour HCl, on a fait circuler le gaz vecteur et le mélange HCl/N_2 dans les conditions opératoires. On a ensuite piégé HCl en sortie de ligne avec un piège à azote liquide pendant des durées de 20 minutes. Les vapeurs d'eau et d'HCl condensées ont été diluées dans de l'eau ultra-pure et la solution ainsi obtenue analysée en chromatographie ionique. L'évolution des concentrations en fonction du temps est représentée à la Figure III-7. On constate qu'après environ une dizaine d'heures, la quantité d'HCl récupérée est stabilisée. On peut utiliser ce résultat en considérant qu'une dizaine d'heures suffisent à conditionner les parois et déduire ce temps du temps de diffusion. Par sécurité, nous avons pris la précaution d'effectuer un conditionnement préalable de la ligne par une circulation du gaz dopant. Nous avons procédé de manière similaire pour HNO_3.

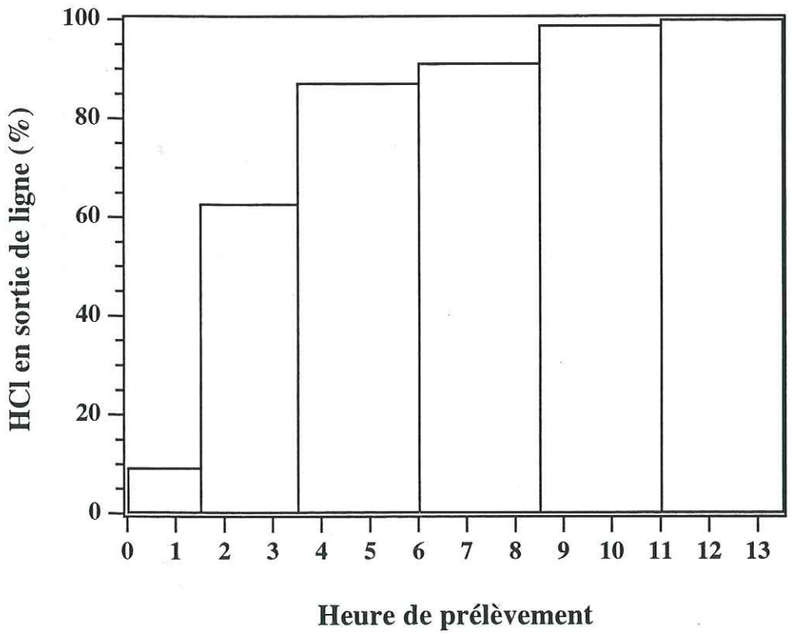

Figure III-7. Effet transitoire d'adsorption de HCl sur les parois de la ligne de gaz. La quantité d'HCl piégée en sortie de ligne (exprimée en % de la valeur d'équilibre) se stabilise en une dizaine d'heures.

III-3.2 Découpe

Après un temps de diffusion de plusieurs jours à plusieurs semaines, la circulation du flux d'HCl ou de HNO_3 est interrompue. La vanne de pompage est fermée. Grâce au flux d'azote qui est temporairement maintenu, la pression dans l'enceinte remonte jusqu'à la pression atmosphérique. L'enceinte de diffusion est alors démontée de l'installation et transportée en chambre froide. Lorsque la température de l'expérience est inférieure à la température de la chambre froide, nous laissons thermaliser l'échantillon avant d'ouvrir l'enceinte afin d'éviter tout condensation à la surface du cristal.

Le tour d'usinage a été préparé, les couteaux dégraissés à l'alcool et nettoyés à l'eau ultra-pure sous hotte à flux laminaire puis thermalisés en chambre froide. Une vingtaine de capsules en polystyrène cristal (accuvettes) ont été également nettoyées à l'eau ultra-pure (3 rinçages), séchées sous hotte, puis thermalisées en chambre froide.

L'échantillon de glace est replacé sur le tour en chambre froide. Un système de préhension se fixe sur le support inox et permet de manipuler l'ensemble en évitant tout contact avec l'échantillon. Nous avons dans la mesure du possible essayé d'obtenir deux profils de diffusion à partir d'un même échantillon en procédant à deux découpes axiale et radiale. Les régions où la diffusion s'est produite à la fois dans ces deux directions ont été éliminées par chariotage avant la découpe (Figure III-8). On réalise également une gorge radiale afin de délimiter la zone de découpe à l'aide d'un outils à saigner. Un couteau spécial est utilisé pour la découpe. Il s'agit d'un outil à saigner à faible largeur de coupe (la cote d'affûtage de l'outil est de l'ordre de 3 mm). Cet outil est monté bord d'attaque vers le bas sur le porte outil. Cette position associée avec un sens de tournage inversé, permet d'éjecter les copeaux vers le bas, minimisant ainsi les contacts des copeaux et du couteau.

La position de zéro de l'outil de coupe est déterminée de la manière suivante: on recherche par pas de 5 µm le premier copeau au niveau de la surface de base. Lorsqu'apparaît le premier copeau, un zéro de position est enregistré sur la visualisation électronique. L'outil est alors placé à la cote + 25 µm pour effectuer la première passe. Les copeaux sont récupérés dans une accuvette préalablement pesée à la balance Mettler (sensibilité 0,1 mg). L'accuvette est fixée sous le couteau de manière à être solidaire de l'outil dans tous ces déplacements. Une fois la passe réalisée, l'accuvette est pesée à nouveau, rebouchée et sortie de la chambre froide. Avant de découper la tranche suivante, l'outil est nettoyé par frottement sur de la glace pure. La surface du cristal ainsi que l'outil sont passés sous jet d'azote pour éliminer les copeaux. On peut alors procéder à la découpe de la tranche suivante. Avec ce protocole, 1 mm de glace est découpé en environ 2 h. En général, les six premières tranches font 25 µm d'épaisseur et les suivantes de 50 à 250 µm.

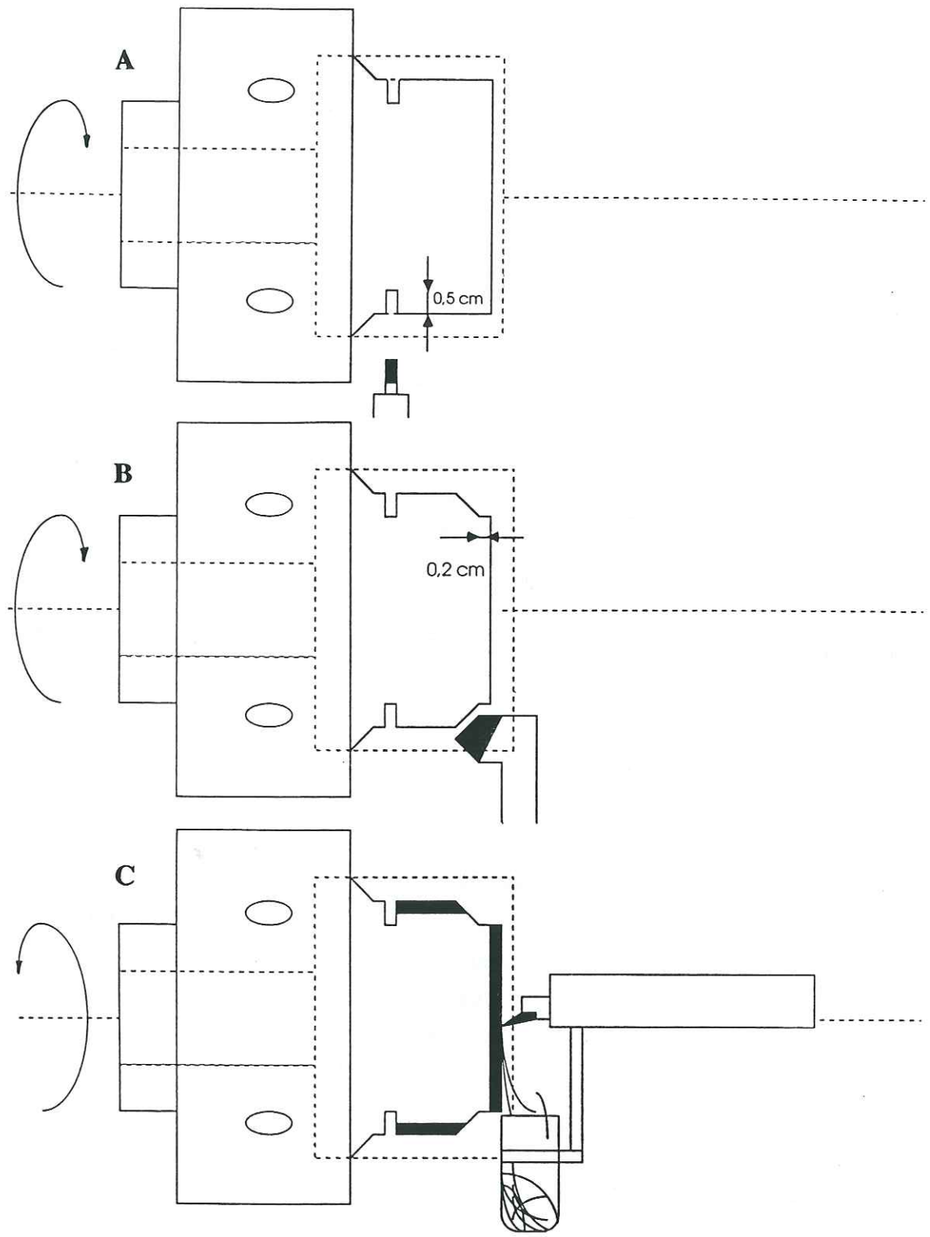

Figure III-8. Opérations d'usinage effectuées lors de la découpe du cristal de glace.
A Réalisation d'une gorge droite avec un outil à saigner pour délimiter la zone de découpe
B Élimination des régions où le gradient de concentration n'est pas perpendiculaire à la surface.
C Sectionnement de la face avec récupération des copeaux (sens de tournage inversé). Les zones en noir sont les parties analysées.

III-3.3 Analyse

Pour l'étude des ions chlorure et nitrate dans les solutions obtenues, nous avons utilisé la technique analytique de chromatographie ionique déjà développée au LGGE pour l'étude des ions au niveau du $ng.g^{-1}$ (10^{-9} g par g d'eau) dans les neiges et glaces polaires (Legrand et al., 1983 et 1993).

Le principe de la chromatographie ionique est de séparer les différentes espèces ioniques à l'aide d'une résine échangeuse d'ions. Une phase mobile (éluant) passe en permanence sur une colonne (dite de séparation), entraînant l'échantillon à analyser. Chaque espèce ionique ayant sa propre affinité avec les sites actifs de la résine, se trouve alors plus ou moins retenue sur celle-ci. Après séparation, la détection des ions se fait par conductimétrie. Afin d'abaisser le seuil de détection de l'appareil, la forte conductivité électrolytique de l'éluant est éliminée par réaction acide base à l'aide d'une colonne de régénération placée en amont du conductimètre. Le principe de l'analyse par chromatographie ionique est présenté en Figure III-9.

-a- Conditions d'analyse

Nous avons travaillé avec un chromatographe Dionex 2010i qui fonctionne de manière isocratique (force ionique de l'éluant constante); condition qui s'avère tout à fait adaptée à l'analyse d'une espèce ionique donnée. Nous avons repris les conditions d'analyse des anions telles qu'elles ont été mises au point par Feniet (1990) et qui sont reportées au Tableau III-2. Dans ces conditions, le temps de rétention est d'environ 6 minutes pour le chlorure (éluant 0,5 mM de $NaHCO_3$) et de 2 minutes pour le nitrate (éluant à 2,5 mM de $NaHCO_3$ et 4 mM de Na_2CO_3).

Tableau III-2. Conditions d'analyse adoptées pour l'analyse des ions chlorure et nitrate sur l'appareil chromatographique DIONEX 2010i.

Colonne de séparation	AS4A 4 x 250 mm
Éluant	$NaHCO_3$, 0,5 mM pour Cl^- $NaHCO_3$, 2,5 mM et Na_2CO_3 , 4 mM pour NO_3^-
Débit éluant	2 ml/min
Colonne de suppression	AMMS
Régénérant	H_2SO_4 , 15 mM
Mode d'écoulement du régénérant	2,5 psi de N_2
Préconcentration	TAC-1 4 x 50 mm
Volume d'injection	2 ml

AMMS: Anion micro-membran suppressor
TAC: Trap anion column

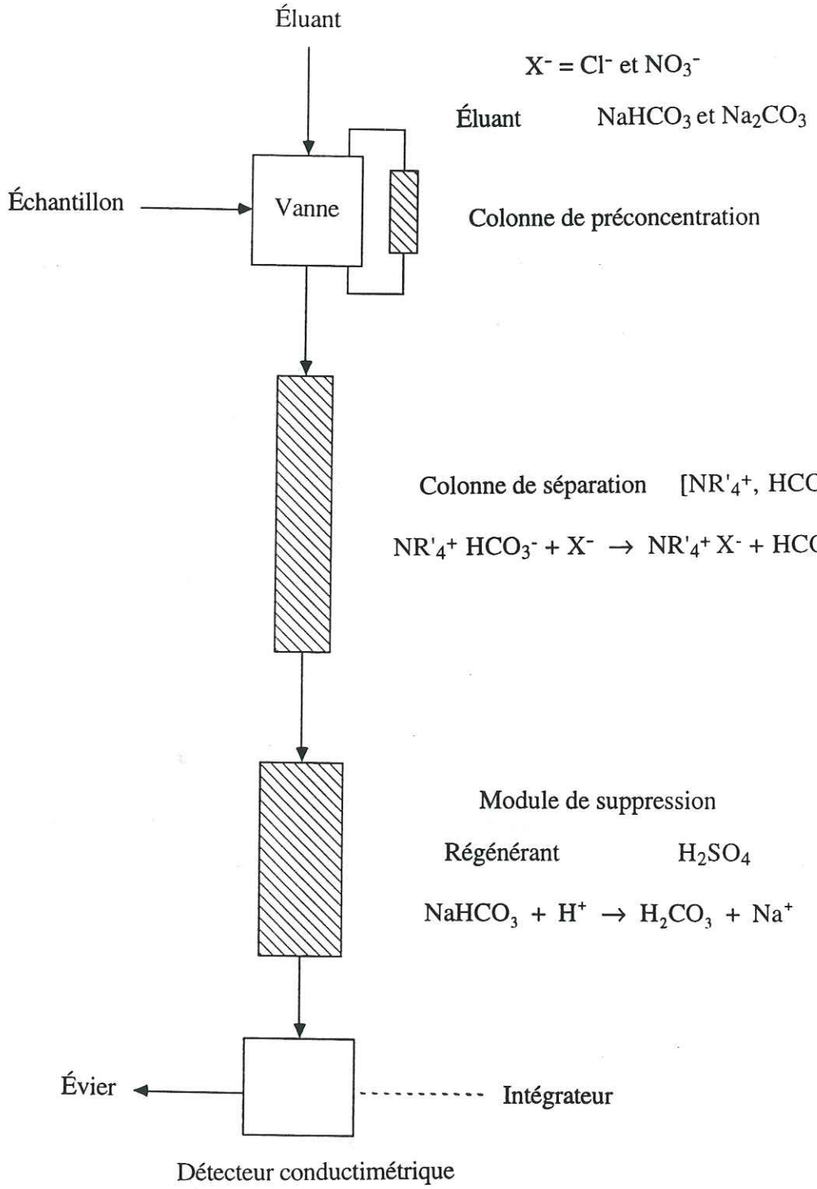

Figure III-9. Schéma de principe de l'analyse par chromatographie ionique

Lors du dosage des ions chlorures ou nitrates ($X^- = Cl^-$ ou NO_3^-), l'échantillon à analyser est introduit dans le module d'injection. La solution passe alors sur la colonne de préconcentration (TAC-1) spécialement adaptée à la mesure de faibles concentrations. L'opérateur commande alors l'injection et l'éluant emporte les ions vers la colonne de séparation (AS4A) formée par des résines d'ammonium quaternaire sous forme carbonate (NR'_4^+, HCO_3^-). Les anions restent fixés sur la colonne: la composition de l'éluant en sortie de colonne est alors celle de l'éluant (Na^+, HCO_3^-) modifiée par la présence des cations conjugués des ions à analyser (H^+ dans notre cas) et d'un nombre quantitativement égal d'ions carbonates.

Après un temps nécessaire à la traversée de la colonne de séparation caractéristique de chaque espèce ionique (temps de rétention), les ions X^- quittent la colonne et les ions carbonates y occupent à nouveau tous les sites actifs disponibles. L'éluat recueilli est alors composé (à la composition près de l'éluant) des ions à analyser et des cations Na^+. Les ions sodium et carbonate sont alors éliminés pour réduire la conductivité de l'éluat. Cette élimination se fait par l'intermédiaire d'une membrane sélectivement perméable (dite micro-membrane de suppression ou AMMS). L'éluat passe d'un côté de la membrane tandis qu'une solution dite de régénération (H_2SO_4) circule de l'autre côté par surpression d'azote. La neutralisation s'opère par réaction acido-basique:

$$NaHCO_3 + H^+ \rightarrow H_2CO_3 + Na^+ \qquad \text{(R III-1)}$$

L'éluat se trouve à ce moment constitué par H_2O, du gaz carbonique dissous, très faiblement ionisé et donc de faible conductivité, et des ions X^- et H^+ (acide chlorhydrique ou nitrique fortement dissociés) et dont la conductivité dépend de la concentration.

La cellule conductimétrique délivre un signal électrique qui est enregistré et intégré dans le temps pour fournir un spectre chromatographique. Plusieurs calibres de mesure sont disponibles sur le conductimètre mais nous avons généralement travaillé sur le calibre 3 µS. Le meilleur facteur analytique à considérer pour une analyse quantitative est la surface des pics d'élution. Ce paramètre tient compte en effet des éventuels phénomènes d'asymétrie et de traînage des pics. Un intégrateur (Spectra Physics 4270) lui-même relié à un ordinateur Epson, permet le calcul de la surface des pics chromatographiques. Deux exemples de chromatogrammes de solutions de chlorure et de nitrate sont reportés en Figure III-10 et III-11.

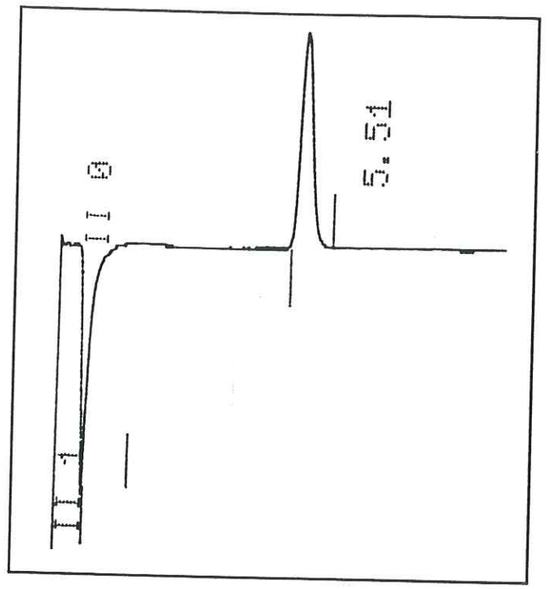

Figure III-10 Chromatogramme obtenu avec l'appareil Dionex 2010i pour une injection d'une solution de 2 ml d'ion chlorure à 25 ppb (calibre 3 µS).

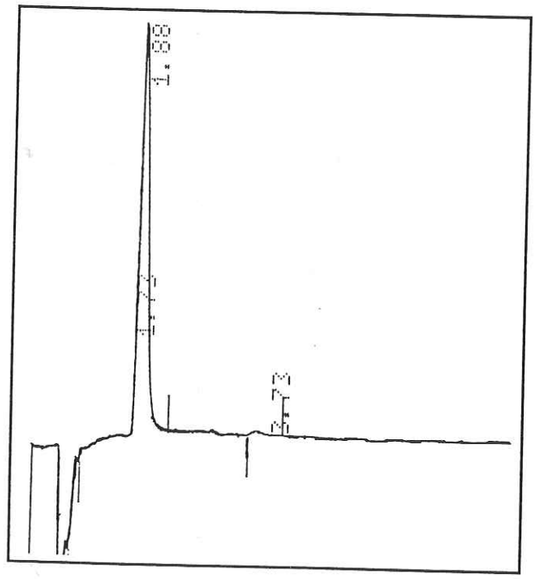

Figure III-11 Chromatogramme obtenu avec l'appareil Dionex 2010i pour une injection d'une solution de 2 ml d'ion nitrate à 100 ppb (calibre 10 µS).

-b- Étalonnage

Des solutions étalons sont préparées à partir de sels NaCl et $NaNO_3$ pur (99.9%). Dans les deux cas, une solution mère est préparée par pesée à ± 0,1 mg près dans de l'eau ultra-pure (résistivité électrique supérieure à 18 mΩ.cm) à des concentrations de 1000 ppm (1 ppm = 10^{-6} g/g). Les échantillons étalons sont préparés à partir de ces solutions à l'aide de micropipettes sous hotte à flux laminaire. En général, cinq points d'étalonnages sont effectués en début d'analyse dans la gamme 1 - 100 ppb (1ppb = 10^{-9} g/g soit 5,08 x 10^{-10} et 3 x 10^{-10} fraction molaire pour Cl^- et NO_3^-). Les Figures III-12 et III-13 représentent deux courbes d'étalonnages obtenues pour le chlorure et le nitrate. Comme on peut le remarquer sur ces courbes, les concentrations sont des fonctions linéaires des surfaces des pics. Les droites d'étalonnages sont calculées par régression linéaire. L'erreur analytique associée à la droite d'étalonnage et la limite de détection sont reportées au Tableau III-3; le principe de calcul est présenté en Annexe 3.

Tableau III-3. Paramètres d'étalonnage lors de l'analyse des ions chlorure et nitrate sur l'appareil chromatographique DIONEX 2010i. L'erreur analytique est calculée à un seuil de confiance de 95%. L'erreur sur les concentrations (en ppb et en fraction molaire) a été convertie en erreur sur les quantités d'ions (en mole) compte tenu des volume d'injection de 2 ml.

Anion	Gamme d'étalonnage	Erreur
Cl^-	0 - 100 ppb 0 - 5,08 x 10^{-7} fraction molaire	1,4 ppb 5,6 x 10^{-11} mole (injection de 2 ml)
NO_3^-	0 - 100 ppb 0-2,9 x 10^{-7} fraction molaire	1,7 ppb 6,1 x 10^{-11} mole (injection de 2 ml)

-c- Calcul des concentrations dans la glace

La courbe d'étalonnage nous permet de calculer la concentration des 2 ml de chaque solution injectée. On en déduit la quantité de chlorure ou de nitrate contenue dans la section de glace correspondante. Connaissant la masse de glace découpée, on peut alors calculer la concentration en fraction molaire de chaque section de glace. Comme nous le verrons au chapitre suivant, une correction par les blancs des profils de diffusion est effectuée. Celle-ci intervient sur les quantités d'ions mesurées dans chaque section et précède donc le calcul des concentrations.

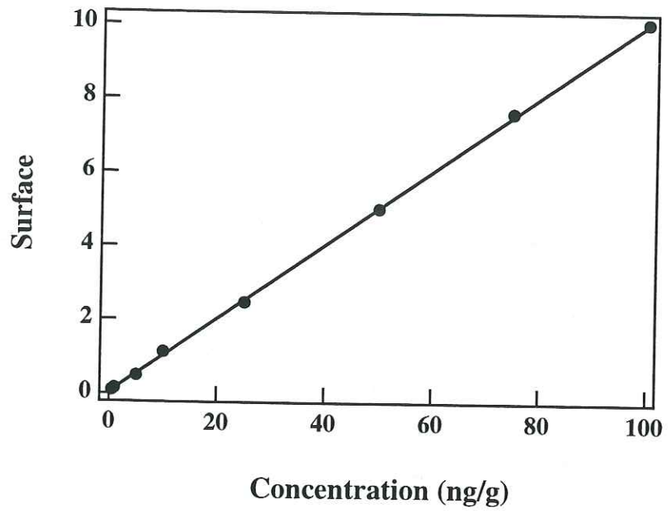

Figure III-12 Exemple de droite d'étalonnage pour l'ion chlorure (surface du pic d'élution en fonction de la concentration) obtenue avec le chromatographe 2010i (calibre 3µS). La surface est exprimée en unité de surface de l'intégrateur (Gain x µS.min).

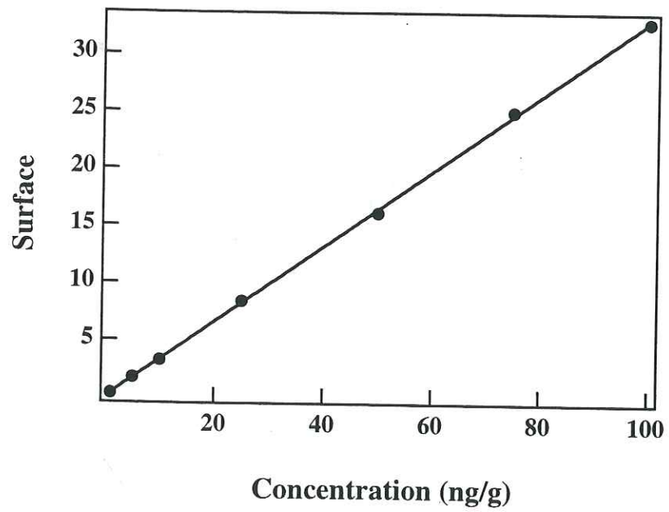

Figure III-13 Exemple de droite d'étalonnage pour l'ion nitrate (surface du pic d'élution en fonction de la concentration) obtenue avec le chromatographe 2010i (calibre 3µS). La surface est exprimée en unité de surface de l'intégrateur (Gain x µS.min).

L'ensemble de ces dispositifs et le protocole expérimental que nous avons décrit nous ont permis de réaliser 14 expériences de diffusion de HCl dans la glace fournissant 22 profils de diffusion et 10 expériences de diffusion de HNO_3 fournissant 17 profils de diffusion. La présentation et l'analyse de ces résultats sont regroupés dans le chapitre suivant.

III-4 Préparation des mélanges gazeux

Lors de nos expérimentations avec HCl, nous avons utilisé des mélanges commerciaux de HCl dans l'azote à 45 et 9 ppm (préparés par Alphagaz). De tels mélanges ne sont pas disponibles dans le commerce pour HNO_3. Nous avons donc réalisé, pour chaque expérience de diffusion, une synthèse d'acide nitrique gazeux.

III-4.1 Synthèse de l'acide nitrique gazeux

-a- Instabilité de l'acide nitrique

La réactivité de HNO_3 peut se décomposer en trois étapes:

1) HNO_3 peut se décomposer par instabilité thermique (Pascal, 1960) et photochimique (DeMore et al., 1992):

$$HNO_3 \xrightarrow{T} OH + NO_2 \qquad \text{(R III-2)}$$

$$HNO_3 \xrightarrow{h\nu} OH + NO_2 \qquad \text{(R III-3)}$$

Pour les réactions (R III-2 et R III-3), la variation d'enthalpie dans les conditions standards est de $\Delta H^{o}(298\ K) = +\ 49{,}5\ kJ / mol$.

La photodissociation nécessite donc, d'après cette enthalpie, des rayonnements de longueur d'onde plus courte que λ = 588 nm. Compte tenu des longueurs d'onde disponibles dans le visible, on peut donc effectivement s'attendre à une photolyse d'HNO_3 dans nos conditions. Cependant, Burkholder et al. (1993) indiquent que pour les longueurs d'ondes supérieures à 360 nm la section efficace d'absorption devient très

faible, et inférieure à 5 x 10^{-24} cm^2/molécule. Une telle valeur permet de calculer un temps de demi-vie de photolyse supérieur à 3 semaines pour un flux photonique typique disponible à la surface de la terre. Avec une telle cinétique de décomposition, dans un volume contenant initialement HNO_3 pur à l'état gazeux, en une dizaine d'heure, la quantité initiale d'HNO_3 peut diminuer de 1% par photolyse. Pour éviter ce problème de photodissociation, on a donc été contraint de travailler à l'abris de la lumière, dans un système de verrerie opaque.

• La dissociation thermique peut néanmoins intervenir malgré ces précautions. D'après Pascal (1960) qui donne des cinétiques de décomposition à haute température, on peut estimer le temps de vie de HNO_3 à 25 °C à environ 4 semaines. Afin de minimiser ce risque, nous avons conservé, autant que possible, notre réserve d'HNO_3 cristallisée à la température de l'azote liquide.

2) Dès que le radical OH est produit par les réactions (R III-2 et R III-3), il réagit immédiatement avec HNO_3 selon la réaction:

$$OH + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3 \qquad \text{(R III-4)}$$

dont l'enthalpie est égale à -74,5 kJ/mol et la constante de vitesse est de k = 1,0 x 10^{-13} $cm^3molec^{-1}s^{-1}$ (DeMore et al., 1992).

3) On a ensuite:

$$NO_2 + NO_3 \leftrightarrow N_2O_5 \qquad \text{(R III-5)}$$

On a donc équilibre entre HNO_3 et N_2O_5:

$$2\ HNO_3 \leftrightarrow N_2O_5 + H_2O \qquad \text{(R III-6)}$$

On peut estimer la cinétique de destruction de HNO_3 à partir des équations (R III-3) et (R III-4). La vitesse totale de disparition de HNO_3 est égale à deux fois la vitesse de disparition de HNO_3 par la réaction (R III-2) soit une fréquence de dissociation de 8,25 x 10^{-7} s^{-1}. Le temps de demi-vie peut donc être estimé à 2 semaines.

Pour la réaction (R III-6), la variation d'enthalpie libre dans les conditions standards est égale à +8,61 kJ/mol. Nous avons calculé à partir de cette valeur la composition à l'équilibre thermodynamique à 298 K d'un volume initialement composé de HNO_3 pur. En notant P_0 la pression partielle initiale d'HNO_3 et p la pression partielle à l'équilibre de

H_2O et de N_2O_5, on a trouve $p = 0,13\ P_0$. La pression partielle d'HNO_3 à l'équilibre est alors $P_1 = 0,74\ P_0$. Cette décomposition d'HNO_3 intervient également en phase liquide (Pascal, 1960). Cette possibilité de destruction de HNO_3 nous à conduit à procéder après synthèse à des mesures de pressions partielles (paragraphe III-4.2).

Nous avons réalisé une ligne en verre destinée à synthétiser et à purifier HNO_3 gaz. L'acide nitrique est préparé sous vide par action de H_2SO_4 concentré sur du nitrate de sodium (99,9 %) selon la réaction:

$$H_2SO_4 + 2\ NaNO_3 \rightarrow 2\ HNO_3 + Na_2SO_4 \qquad \text{(R III-5)}$$

Le produit est piégé et conservé à 77 K à l'abri de la lumière. Le réacteur et la ligne de préparation sont représentés à la Figure III-14. Une partie de la ligne en verre (le ballon de stockage) à été peinte en noir pour protéger l'acide nitrique de la lumière. La ligne est en verre Pyrex, les vannes sont à boisseau en verre, les joints d'étanchéité sont en Téflon. L'étanchéité des raccords rotulex entre les parties démontables de la ligne est assuré par des joints viton.

-b- Procédure d'élaboration

Nous préparons environ 20 g d'acide nitrique (13 ml) pour une expérience de diffusion. Avant montage, tous les éléments de la ligne sont nettoyés à l'eau ultra-pure et séchés sous hotte à flux laminaire. Par sécurité, la ligne est installée sous une hotte aspirante fermée. Après assemblage, l'ensemble est placé sous vide pour éliminer les traces d'eau. Une masse de 30 g de nitrate de sodium est pesée à la balance Mettler (± 1mg), puis placée dans le réacteur. Le vide est réalisé à nouveau dans la ligne jusqu'à une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} mb. Un volume d'environ 150 ml (275 g) d'H_2SO_4 à 99 % est introduit dans l'entonnoir cylindrique surmontant le réacteur. Le vide y est également réalisé pour dégazer l'acide sulfurique.

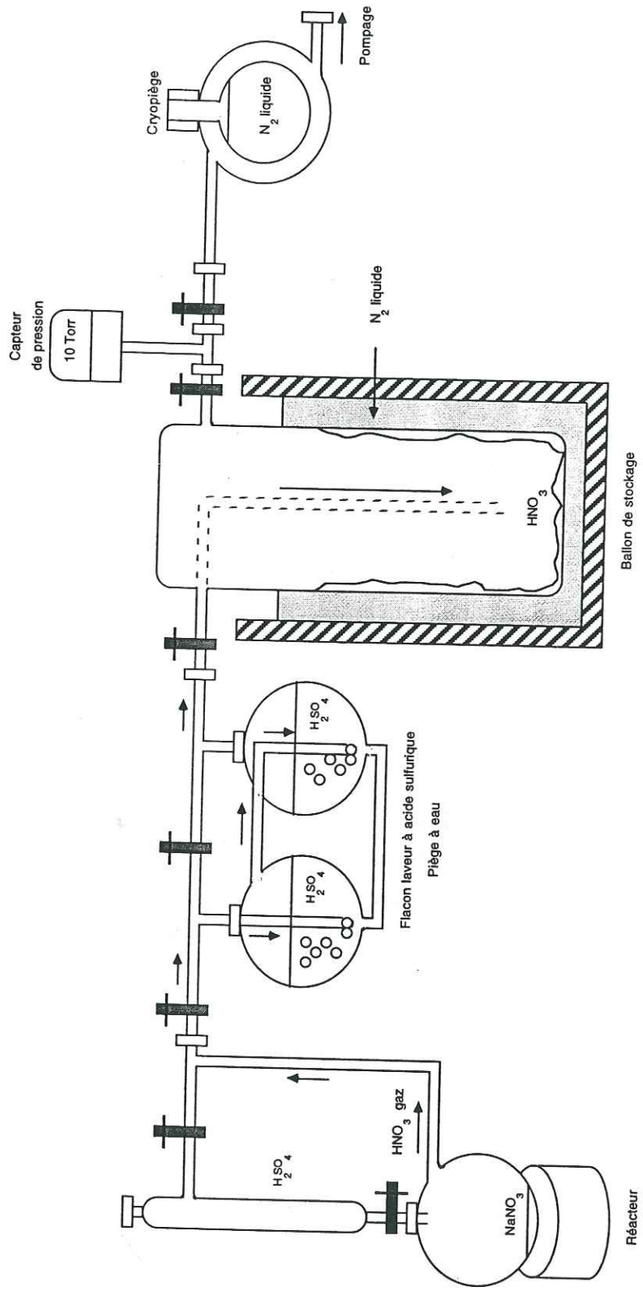

Figure III-14. Ligne utilisée pour la synthèse de l'acide nitrique. Le ballon de stockage a été peint en noir pour protéger HNO_3 de la lumière. L'ensemble est placé sous hotte aspirante fermée lors de la fabrication.

Pour démarrer la réaction, le robinet à la base de l'entonnoir est ouvert pour permettre à l'acide sulfurique de tomber sur le sel de nitrate. Afin d'aider la réaction à se produire, le réacteur est légèrement chauffé (80 °C). Lorsque le sel de nitrate est immergé dans l'acide sulfurique, une ébullition bien visible témoigne du dégagement de HNO_3 gaz. Les premières vapeurs dégagées ne sont pas piégées dans le ballon de stockage mais dans le cryopiège (azote liquide) situé avant le système de pompage. Après une à deux minutes, la vanne de sortie du ballon est fermée. On laisse augmenter la pression dans la ligne jusqu'à environ une dizaine de torr. On piège alors l'acide nitrique en refroidissant le ballon à l'azote liquide.

Toutes ces opérations sont effectuées, autant que possible, dans l'obscurité. Les parties de la ligne non opaques sont recouvertes de papier aluminium. En fin de réaction, lorsqu'on ne constate plus de dégagement gazeux, la vanne d'entrée du ballon de stockage est fermée. La quantité d'acide nitrique formée est suffisamment importante pour que, dans le volume du ballon et à la température de 20 °C, la pression d'HNO_3 soit supérieure à la pression de vapeur saturante (environ 46 torr à 20 °C). Lorsque le ballon est réchauffé à température ambiante, HNO_3 est donc à l'état liquide (quelques millilitres) en équilibre avec environ 46 torr d'HNO_3 gaz.

-c- Réalisation des mélanges gazeux HNO_3-N_2

Afin de réaliser les mélanges HNO_3-N_2, nous utilisons la ligne présentée à la Figure III-15. Après avoir réalisé un vide préliminaire de 10^{-5} mb dans la ligne et dans le ballon de mélange (Volume = 10 l), on introduit à partir du ballon de stockage entre 1 et 3 Torr d'HNO_3 selon la concentration du mélange à réaliser. Le ballon est isolé de la ligne quelques minutes puis le vide est à nouveau réalisé. Afin de conditionner les parois du ballon, on répète cette opération 3 fois (série de rinçage à quelques Torr d'HNO_3 / pompage). On introduit enfin définitivement HNO_3 dans le ballon à sa pression de mélange (on relève cette pression qui permettra de calculer le rapport de mélange obtenu). Le ballon est de nouveau isolé de la ligne et celle-ci est rincée à l'azote et remise sous pompage (3 séries de rinçage à l'azote/pompage). On introduit enfin par détentes successives une pression d'azote (typiquement 750 Torr) dans le ballon qui est alors composé d'un mélange HNO_3-N_2. Le rapport de mélange est calculé à partir du rapport des pressions partielles d'HNO_3 et d'azote introduites dans le ballon. Le mélange est laissé quelques jours avant utilisation le temps que les 2 gaz forment un mélange homogène par diffusion.

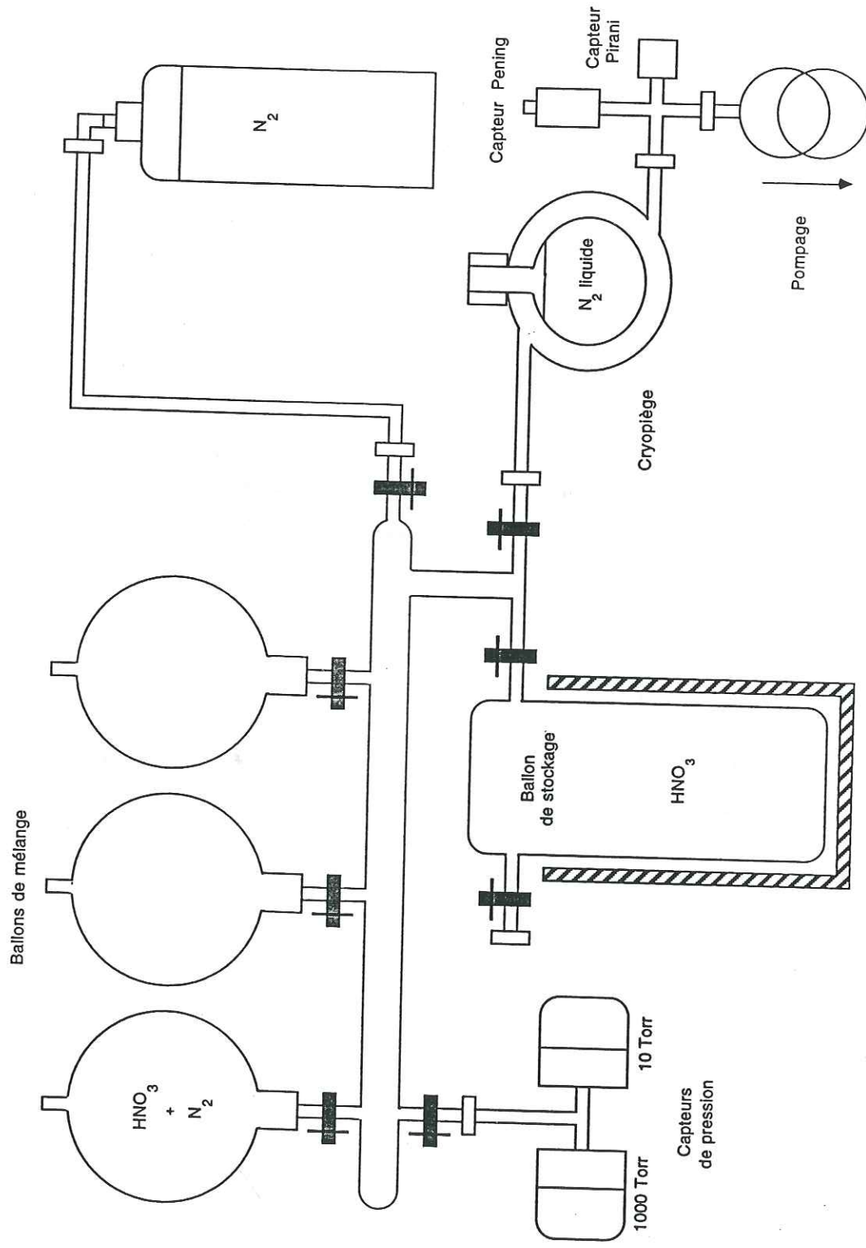

Figure III-15. Schéma de la ligne utilisée pour la réalisation des mélanges HNO_3-N_2.

III-4.2 Contrôle de la pureté

Dans le but de contrôler la pureté et la stabilité dans le temps de l'acide nitrique préparé au laboratoire ainsi que les taux de dilution des mélanges HNO_3 - N_2, nous avons effectués 2 types de tests.

-a- Pression totale comparée à la pression de vapeur saturante de HNO_3 pur

Nous avons mesuré la pression totale de gaz dans le ballon de stockage et comparé nos mesures avec les valeurs de vapeur saturante de HNO_3 pur en fonction de la température (Kalish, 1973). Le résultat d'un de ces tests est reporté à la Figure III-16. L'effet de la présence possible de trace de vapeur d'eau avec l'acide nitrique est de diminuer sa tension de vapeur. La pression de vapeur d'eau est alors négligeable devant la pression partielle d'HNO_3 comme on peut le remarquer sur la Figure III-23. La pression partielle d'HNO_3 est donc assimilable à la pression totale, ce qui justifie ce type de test de pureté.

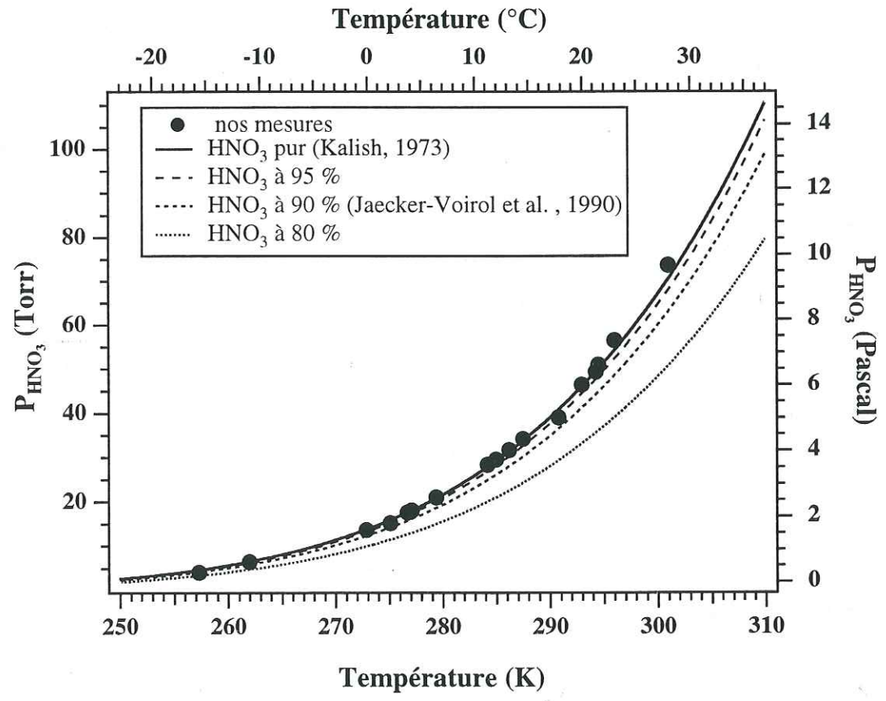

Figure III-16. Pression de vapeur saturante d'HNO_3 en fonction de la température. Nos mesures sont reportées pour quelques valeurs de températures et sont comparées aux données de Kalish (1973) pour HNO_3 pur et aux données de Jaecker-Voirol (1990) pour les mélanges HNO_3-H_2O.

L'effet de la présence de trace d'eau dans HNO_3 est illustré dans la Figure III-16 où sont tracées en fonction de la température la tension de vapeur de HNO_3 pur (Kalish, 1973), et la pression partielle d'HNO_3 dans le cas des mélanges HNO_3-H_2O riches en acide (Jaecker-Voirol et al., 1990). Ce premier type de test nous a indiqué que les traces de vapeur d'eau ne dépassaient pas la fraction molaire de 0,05 sur l'ensemble des synthèses d'HNO_3 réalisées.

-b-Dosage spectrophotométrique

Afin de mesurer la pression partielle d'HNO_3, nous avons par ailleurs construit un système de mesure par spectrophotométrie d'absorption UV nous permettant de mesurer des pressions partielles dans une gamme allant de 0,1 à 60 torr. Ce dispositif représenté à la Figure III-17 nous a permis de contrôler la pureté d'HNO_3 après synthèse, et de contrôler les taux de dilution d'HNO_3 en mélange dans l'azote tel qu'il est utilisé pour nos expérimentations de dopage. Ce dispositif de mesure utilise la loi de Beer-Lambert reliant la concentration du gaz et son absorbance optique. Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde 213,9 nm est obtenu par une lampe spectrale Zn basse pression (BHK) et un filtre interférentiel passant à 216 ± 4,4 nm (ORIEL). Pour réaliser la mesure de l'intensité, nous avons utilisé une photodiode au Silicium UV-visible de sensibilité 0,1 A/W à λ = 213,9 nm (Hamamatsu). La large sensibilité spectrale de la photodiode est éliminée par l'utilisation du filtre interférentiel. Pour déterminer les caractéristiques de l'électronique de mesure à utiliser, nous nous sommes placés dans la configuration d'une cellule de 50 cm de longueur correspondant à la gamme de pression 1 - 10 Torr. Dans cette configuration, la puissance lumineuse maximum attendue sur la photodiode, après atténuation par les fenêtres de la cellule et le filtre interférentiel, est de 0,25 µW/cm², ce qui donne une puissance 0,0825 µW sur les 0,33 cm² de surface sensible. L'intensité maximum délivrée par la photodiode est donc de 8,25 nA. Si l'on se donne une gamme de mesure d'absorbance de 99 % à 0,03 %, l'intensité minimum en sortie de photodiode est donc de 2,4 pA. D'après ces bases de calcul, le service électronique du laboratoire a réalisé un amplificateur à fort gain délivrant une tension de sortie proportionnelle au courant photodiode (et donc à l'intensité lumineuse). La Figure III-8 représente le schéma électronique de cet amplificateur . La résistance de la boucle de rétroaction est de 100 MΩ et le gain est de 100 µV/pA. Sur la plage d'intensité 8,25 nA - 2 pA, la précision obtenue sur la tension de sortie est de ± 5 µV soit ± 0,05 pA.

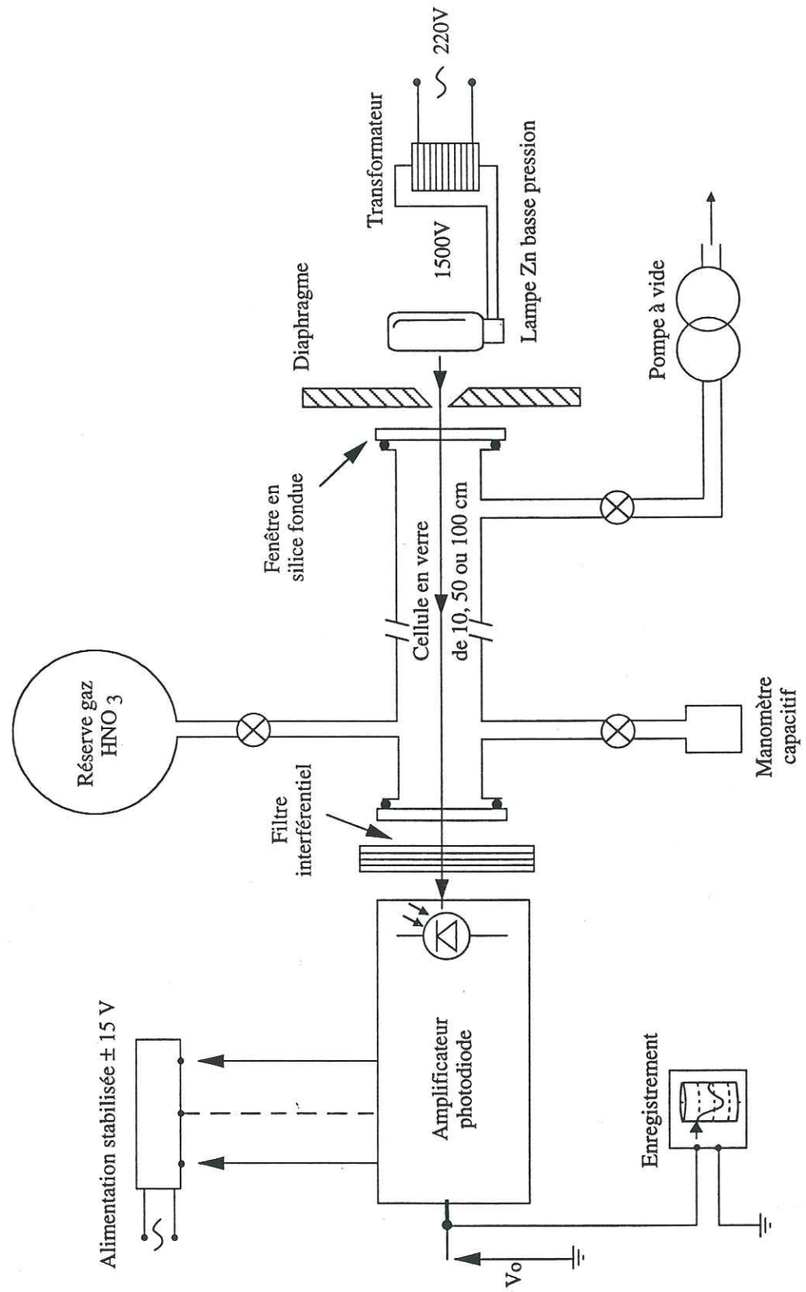

Figure III-17. Schéma du dispositif spectrophotométrique utilisé pour la mesure de la pression partielle d'HNO_3.

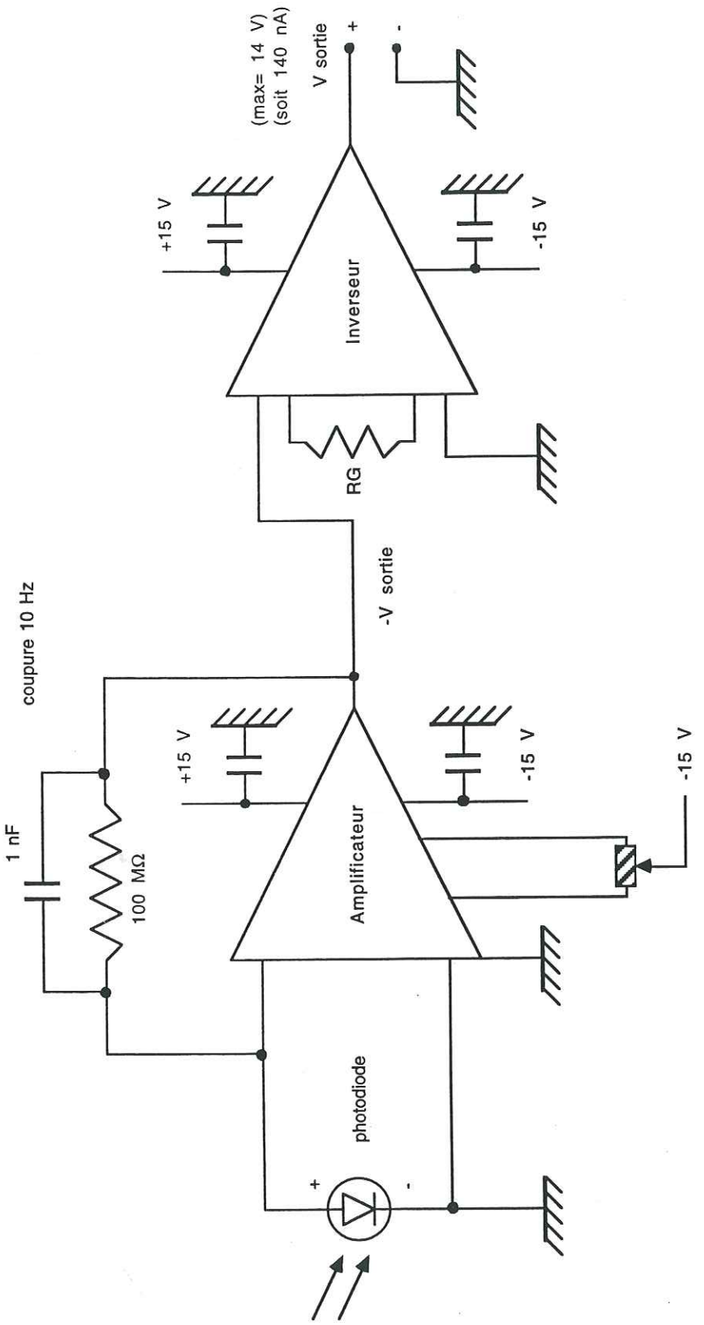

Figure III-18. Schéma de l'électronique d'amplification du courant de la photodiode (communication personnelle, M. Maitre).

Calcul de la pression partielle.

Le faisceau monochromatique traverse, selon la gamme de pression à mesurer, une épaisseur l (10, 50, ou 100 cm) de vapeur d'HNO_3 à la concentration c (molécules/cm^3) dans la cellule de mesure. Si I_o désigne l'intensité lumineuse à l'entrée de la cellule et I son intensité à la sortie, la loi de Beer-Lambert permet de relier l'absorbance optique A à la concentration c par:

$$A = \ln\left(\frac{I_o}{I}\right) = \sigma\, l\, c \qquad \text{(E III-4)}$$

où σ est la section efficace d'absorption de HNO_3 à 213,9 nm (cf. Figure III-20).

La loi de Beer-Lambert suppose que l'absorption soit l'unique cause d'atténuation du signal. On doit donc éviter les phénomènes de réflexion, réfraction et diffusion. Cependant, il persiste toujours des pertes dans la traversée des parois de la cellule (le coefficient de transmission des fenêtres en silice fondue de 3 mm que nous avons utilisées est d'environ 78 %). Les absorbances étant additives, on procède à 2 mesures de l'intensité. La première I_b (à blanc) est réalisée avec une concentration nulle en HNO_3 et la seconde I en présence du gaz. L'absorbance, A, recherchée est alors obtenue par différence:

$$\sigma\, l\, c = \ln\left(\frac{I_o}{I}\right) - \ln\left(\frac{I_o}{I_b}\right) = \ln\left(\frac{I_b}{I}\right) = \ln\left(\frac{V_b}{V}\right) = A \qquad \text{(E III-5)}$$

où ne figure plus l'intensité I_o. Il faut donc s'assurer que l'intensité de la lampe ne varie pas entre les 2 mesures. Des tests ont montré que la lampe délivre après un temps de chauffe d'une quinzaine de minute une intensité constante à 0,6 % près. Ces fluctuations ne sont pas diminuées par l'utilisation d'un onduleur à l'amont de l'alimentation. Nous avons réalisé des tests de linéarité du système de mesure pour s'assurer que l'absorbance $\ln\left(\frac{V_b}{V}\right)$ est bien proportionnelle à la pression partielle d'HNO_3. Nous avons utilisé un mélange HNO_3-N_2 à environ 0,3 % et mesuré l'absorbance optique pour différentes pressions totales. Comme le montre la Figure III-19, l'absorbance est bien proportionnelle à la pression totale du mélange, elle même proportionnelle à la pression partielle d'HNO_3.

Pour déterminer la concentration (où la pression partielle) d'HNO_3 en fonction de l'absorbance, nous avons utilisé une valeur de section efficace d'absorption calculée par interpolation des mesures réalisées à 298 K par Burkholder et al. (1993) soit σ = 43,34 x 10^{-20} cm^2/molécule. La Figure III-20 représente la variation de σ en fonction de la longueur d'onde à 298 K.

La concentration c est reliée à la pression partielle P_{HNO_3} par la relation des gaz parfait:

$$P_{HNO_3} = c\,k\,T \qquad \text{(E III-6)}$$

où k est la constante de Boltzman (1,381 x 10^{-23} JK^{-1}) et T la température absolue. On a donc d'après la relation (E III-4):

$$P_{HNO_3} = \frac{k\,T}{\sigma\,l}\,\ln\left(\frac{V_b}{V}\right) \qquad \text{(E III-7)}$$

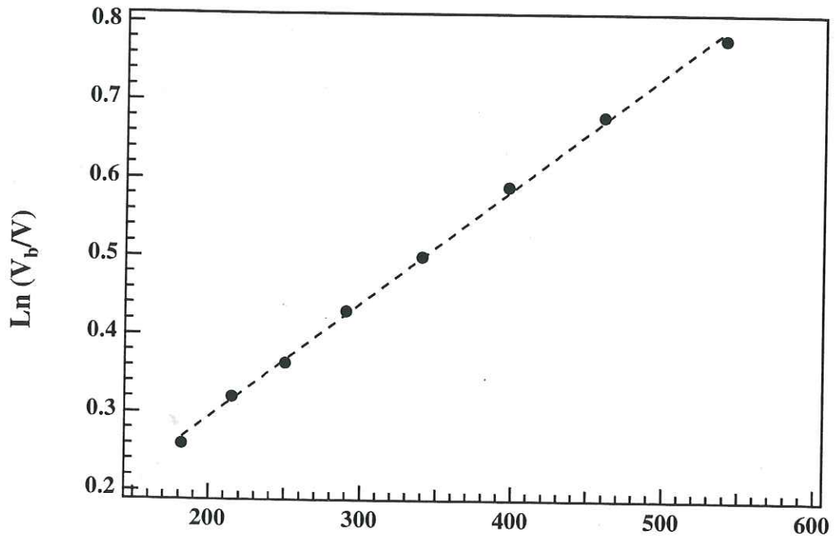

Figure III-19. Test de linéarité du dispositif de mesure. Variation de l'absorbance optique d'un mélange HNO_3-N_2 avec la pression totale.

Lors des mesures de pression partielle, nous avons utilisé un balayage de gaz dans la cellule. Cette méthode dynamique présente 2 avantages: le premier est de minimiser l'effet d'adsorption sur les parois, un tel phénomène ayant pour effet de diminuer une pression statique du gaz à analyser. Le second intérêt est d'éviter la photodissociation de HNO_3 dans la cellule sous le rayonnement de la lampe UV. Afin de déterminer l'ordre de grandeur du débit de gaz à utiliser, nous avons calculé la durée de vie de HNO_3 dans la cellule de mesure.

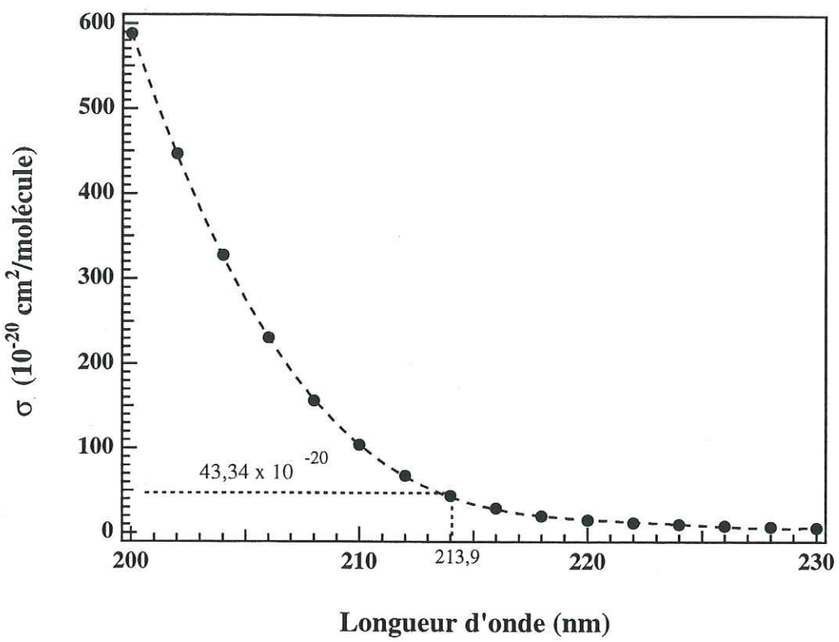

Figure III-20. Variation de la section efficace d'absorption d'HNO_3 à 298 K en fonction de la longueur d'onde (d'après les mesures de Burkholder et al., 1993).

La lampe Zn basse pression possède plusieurs raies d'émission de différentes énergies. Ce spectre d'émission calculé d'après les données du constructeur est représenté à la Figure III-21. L'énergie disponible à chaque raie spectrale est exprimée en flux de photon, Φ, par cm^2 et par seconde (à 50 cm de la source). Pour chaques raies, HNO_3 présente une section efficace d'absorption, σ, particulière représentée également à la Figure III-21 (d'après les données de Burkholder et al., 1993). La fréquence de photolyse peut être calculée par:

$$J = \sum_{\lambda} \Phi(\lambda)\sigma(\lambda) \qquad \text{(E III-8)}$$

si l'on admet que le rendement quantique est égal à 1. La fréquence de photolyse est de 9 x 10^{-3} s^{-1} ce qui donne un temps de vie de l'ordre de 2 minutes. Le volume de la cellule étant de l'ordre de 0,2 l , nous avons adopté un débit de gaz de l'ordre de 1 l/min.

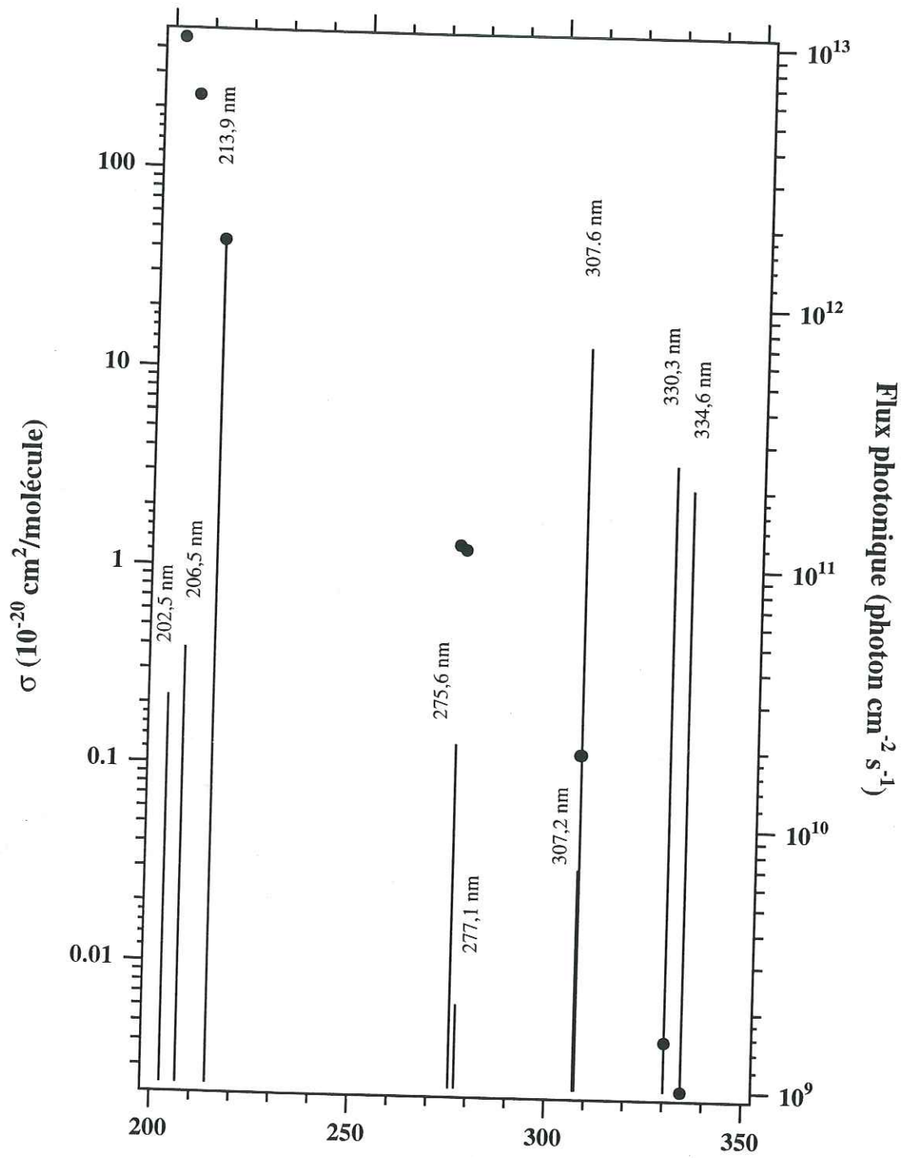

Figure III-21. Spectre d'énergie de la lampe Zn basse pression et section efficace d'absorption de HNO_3 . L'énergie, Φ, est exprimée en flux de photons par cm^2 et par seconde à 50 cm de la source. La section efficace d'absorption d'HNO_3 (symbole ●) est indiquée pour chacune des raies spectrales de la lampe.

Afin de tester la pureté de l'acide nitrique que nous avons synthétisé, des mesures de pression partielles obtenues par cette méthode spectrophotométrique ont été comparées à des mesures de pressions totales (par manomètre capacitif). Un de ces test est présenté à la Figure III-22. Cette figure regroupe un ensemble des mesures réalisées avec différentes longueurs de cellules (10, 50 et 100 cm) et 2 manomètres capacitifs (0 - 10 Torr et 0 - 100 Torr). Comme on peut le remarquer sur cette figure, la pression partielle obtenue par spectrophotométrie est systématiquement inférieure à la pression totale obtenue par les manomètres capacitifs. Cette différence systématique d'environ 20 % ne peut pas s'expliquer par la présence de la seule vapeur d'eau. En effet, les données de Clavelin et Mirabel (1979) relatives aux pressions partielles des mélanges eau-acide nitrique montrent que à 20 °C la pression partielle d'HNO_3 représente plus de 80 % de la pression totale des mélanges dont la composition du liquide dépasse 45 mole % en acide (Figure III-23).

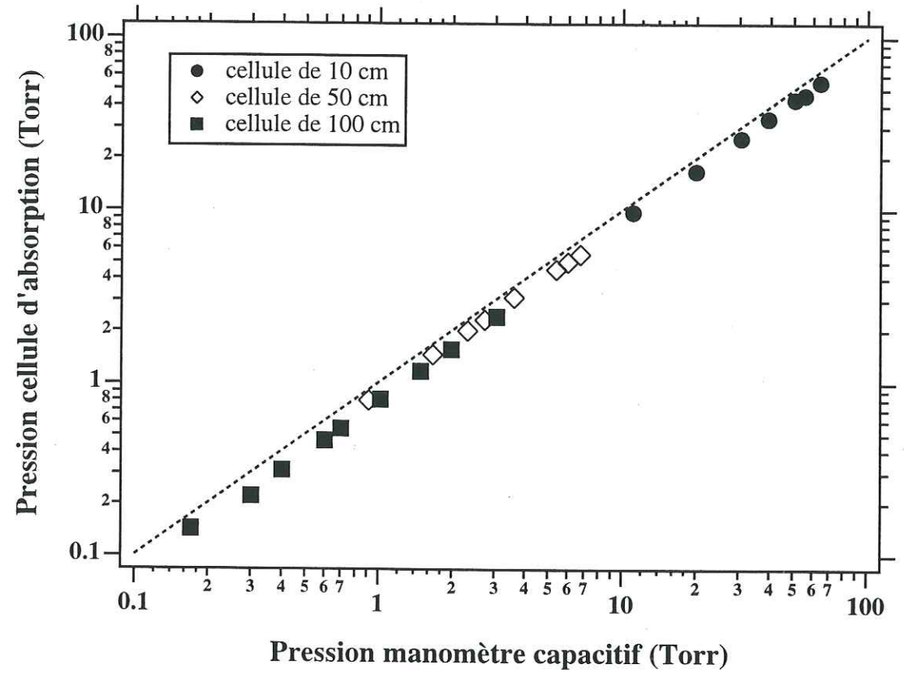

Figure III-22. Comparaison des valeurs de pression d'HNO_3 obtenues par absorption optique et par les manomètres capacitifs. La gamme des pressions mesurées a nécessité l'utilisation de 3 longueurs de cellule (10, 50 et 100 cm) et de 2 manomètres capacitifs (0-10 Torr et 0-100 Torr).

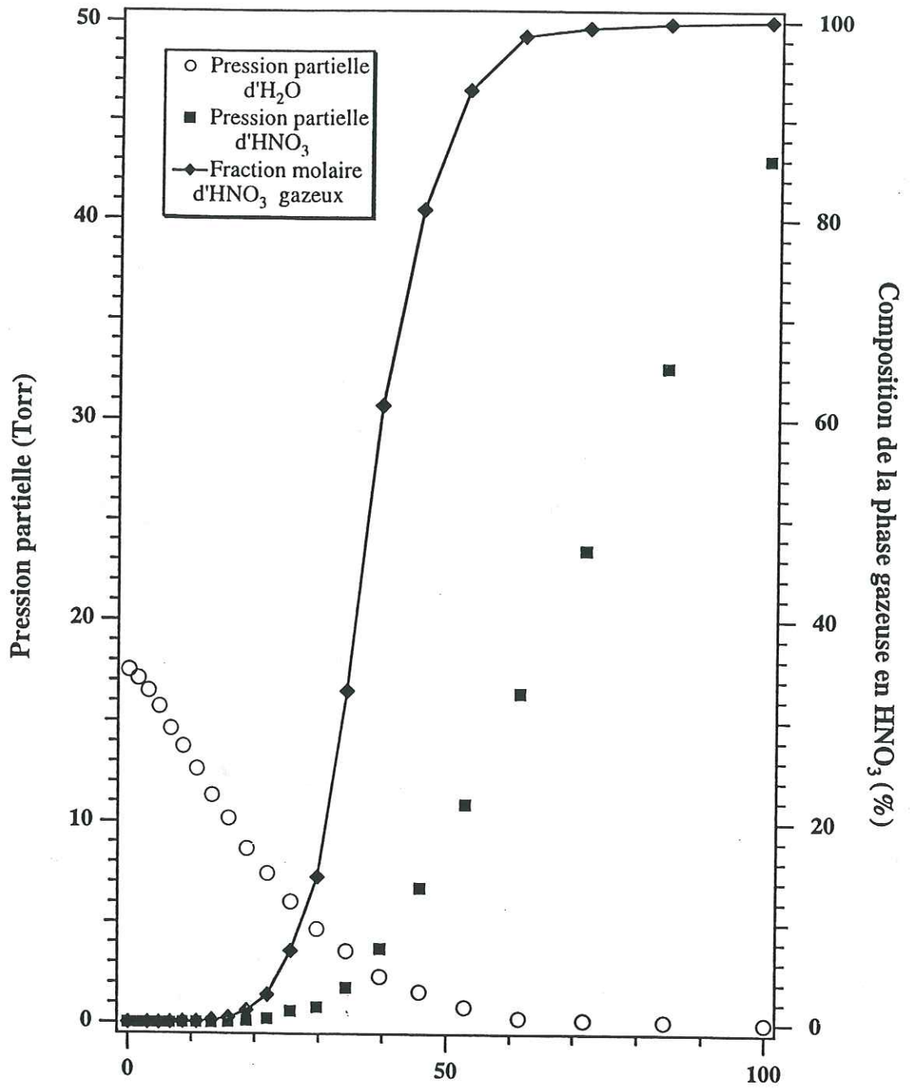

Figure III-23. Pressions partielles du mélange eau-acide nitrique à 20°C (d'après Clavelin et Mirabel, 1979). La fraction molaire d'HNO_3 en phase gazeuse en fonction de la composition du liquide a été également indiquée.

D'après les calculs réalisés au paragraphe III-4.1-a- l'équilibre (R III-6) pourrait expliquer une disparition de HNO_3 de l'ordre de 20 %. Cependant, si cette réaction est à l'origine de la disparition de HNO_3, il y aurait également production de N_2O_5. Or, cette molécule à une section efficace d'absorption de 370 x 10^{-20} cm^2/molécule (DeMore et al., 1992), soit environ 8 fois plus que HNO_3, et on devrait donc avoir une absorbance encore plus forte qu'avec HNO_3 pur. Cette hypothèse ne convient donc pas. De plus, un mélange contant N_2O_5 donnerait au contact de la glace:

$$N_2O_{5(ads)} + H_2O_{(s)} \longrightarrow 2HNO_{3(ads)} \qquad \text{(R III-6)}$$

Par conséquent, le fait d'exposer la glace à un mélange contenant 100 % d'HNO_3 ou 80 % d'HNO_3 + 10 % d'N_2O_5 revient au même. Il faut donc envisager la possibilité d'une erreur systématique. L'effet de la température sur la section efficace d'absorption σ est faible (environ 1% pour un écart de température de 5 °C). Il parait peu probable que l'écart provienne de la calibration des manomètres capacitifs (0-10 et 0-100 Torr). Une autre hypothèse possible est que l'adsorption de HNO_3 à la surface des parois soit à l'origine de cet écart. Les taux de dilution des mélanges N_2-HNO_3 prévus par les manomètres capacitifs seraient donc surestimé de 20 %. Sans toutefois pouvoir confirmer cette hypothèse, nous avons tenu compte de notre mesure de pression partielle par absorption optique pour calculer les pressions partielles d'HNO_3 appliquées sur les échantillons de glace.

-c- Cas de HCl

Concernant HCl, les rapport de mélanges (9,9 ± 5 ppm et 44,6 ± 5 ppm annoncés par le fabricant) ont été également testés. On a fait circuler ces 2 mélanges de gaz dans un flacon laveur rempli d'eau ultra pure. La mesure de la pression totale de gaz dans le flacon et le rapport de mélange annoncé nous ont permis de calculer les pressions partielles d'HCl présente dans chaque cas au dessus de la solution (1,34 x 10^{-2} et 3 x 10^{-3} Torr). Connaissant ces pressions partielles, nous avons pu calculer dans les 2 cas les fractions molaires en chlorure des solutions aqueuses à l'équilibre thermodynamique (Fritz et Fuget, 1956) soit respectivement 6,8 et 5 %. Des prélèvements de solutions ont été effectués et analysés par chromatographie ionique. Comme le montre la Figure III-24, le contenu en chlorure atteint en quelques heures la concentration prévue à l'équilibre thermodynamique aux erreurs d'analyse près. Ces mesures, trop peu précises pour constituer une mesure de P_{HCl}, confirment cependant les valeurs attendues d'après les données du fabricant.

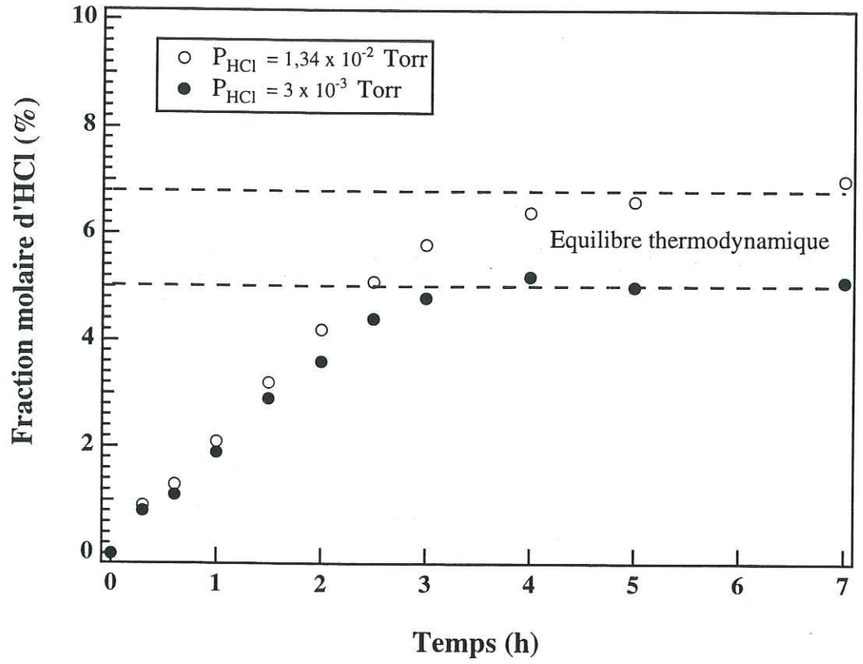

Figure III-24. Test des rapports de mélanges annoncées par Alphagaz. L'évolution dans le temps du contenu en chlorure des solutions contenues dans le flacon laveur de gaz montre que: **a)** les concentrations atteignent une valeur d'équilibre, **b)** cette valeur est en accord avec l'équilibre thermodynamique (Fritz et Fuget, 1956)

Chapitre IV

RÉSULTATS DE L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA THERMODYNAMIQUE ET DE LA CINÉTIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES HCl/H_2O ET HNO_3/H_2O

Chapitre IV

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA THERMODYNAMIQUE ET DE LA CINÉTIQUE DE SOLUTIONS SOLIDES HCl/H_2O ET HNO_3/H_2O

IV-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus à partir des expériences de diffusion de HCl et HNO_3 dans les substrats de glace. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à HCl: nous présenterons en détail la méthode de traitement des profils de diffusion qui nous a permis d'accéder au coefficient de diffusion et à la solubilité en évitant les artefacts dus aux courts-circuits de diffusion. Ensuite, nous développerons les calculs thermodynamiques que nous avons effectués à partir de nos résultats de solubilité pour construire le diagramme de phase température-pression partielle. Le traitement des résultats étant dans une large mesure similaire pour HNO_3, la présentation des résultats suivra le même plan, mais de manière plus succincte.

IV-2 Système HCl/H_2O

IV-2.1 Traitement des profils de diffusion

-a- Correction des profils par les blancs

La détermination des blancs a été effectuée en analysant des monocristaux non dopés selon le protocole expérimental habituel mais à une pression d'HCl nulle. Pour cette expérience de détermination des blancs, nous avons choisi un substrat ayant une concentration de bruit de fond en chlore de 5×10^{-10} fraction molaire. Ce niveau de bruit de fond déterminé par fusion lavage (chapitre III) est en effet représentatif de l'ensemble

des échantillons obtenus en croissance cristalline (Tableau III-1). Lors de la phase de découpe du substrat de glace, nous avons respecté les différentes épaisseurs de sectionnement possibles (25, 50, 100 puis 250 µm) sur un cristal cylindrique de diamètre 7 cm. Nous avons procédé sur ce même substrat à la découpe de 10 tranches pour chaque épaisseur. Le contenu en chlore de chaque tranche nous a permis de calculer une moyenne et un écart type sur la quantité de chlore à laquelle notre protocole de découpe contribue pour les quatre épaisseurs de section. Le résultat est présenté au Tableau IV-1. Ces valeurs ont été systématiquement retranchées aux quantités de chlore de chaque section des profils de diffusion. Les concentrations apparaissant dans les profils sont calculées à partir de ces quantité de chlore corrigées et de la masse des copeaux.

Tableau IV-1. Niveau de blanc de chlore et sa variation due à notre protocole de découpe pour des sections de 25, 50 et 100 µm.

épaisseur des sections	25 µm	50 µm	100 µm	250 µm
teneur moyenne en chlore (10^{-8} fraction molaire)*	2,1	1,4	0,7	0,7
σ_{blanc} (10^{-8} fraction molaire)	2,1	1,9	1,9	1,7

* pour une masse de copeaux de 50 mg (premières tranches de 25 µm), la quantité moyenne de chlore est donc de 6 x 10^{-11} mole et la variance de 6 x 10^{-11} mole.

Ces valeurs de blanc ont toujours été négligeables dans les premiers points des profil de diffusion. Par contre, dans la partie finale des profils, ces valeurs de blanc peuvent être du même ordre que les teneurs en chlore.

-b- Profil de diffusion théorique

Comme nous l'avons signalé au chapitre III, les conditions opératoires retenues pour la découpe du substrat (cf. Figure III-5) permettent d'éviter la contamination par la diffusion de surface. En effet, on prend la précaution, avant de procéder au sectionnement, d'enlever des faces latérales une épaisseur supérieure à l'épaisseur d'analyse. On élimine ainsi les traces d'HCl qui auraient migré superficiellement puis en volume à partir des faces latérales, et qui se trouveraient comptées dans les sectionnements successifs. On peut ainsi considérer que la diffusion a lieu dans un milieu semi-infini. Dans ces conditions, si $C(x,t)$ désigne la concentration en HCl à la profondeur x après le temps de diffusion t, et D le coefficient de diffusion, l'équation de Fick s'écrit:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \qquad \text{(E IV-1)}$$

avec les conditions suivantes:

- Condition initiale: t = 0 , $x > 0$ on a $C(x,0) = 0$
- Conditions aux limites: t > 0 , $x = 0$ on a $C(0,t) = C_s$ = concentration à la surface.

L'incorporation d'HCl dans le volume de la glace depuis la phase gazeuse est précédée d'un processus d'adsorption. La cinétique de ce mécanisme n'est pas nécessairement négligeable: la diffusion représentant la cinétique du déplacement dans le volume du cristal, il se peut qu'au niveau de la surface le mécanisme d'incorporation soit plus lent que la diffusion auquel cas la concentration dans le volume au voisinage de la surface est inférieure à sa valeur d'équilibre. Selon Philibert (1990), la cinétique du mécanisme de surface impose alors un flux d'entrée J(0,t):

$$J(0,t) = K\,[C_S(\infty)-C_S(t)] \qquad \text{(E IV-2)}$$

où K est la constante de vitesse de cette cinétique (approximation du premier ordre), $C_S(t)$ est la concentration de surface à l'instant t, et $C_S(\infty)$ la concentration à l'équilibre (temps infini). Dans ce cas le profil de concentration est donné par (Philibert, 1990):

$$C(x,t) = C_s(\infty)\left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - exp\left(hx + h^2 Dt\right)erfc\left(\frac{x+2hDt}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \qquad \text{(E IV-3)}$$

où $h = \frac{K}{D}$ et $erf(x)$ désigne la fonction d'erreur définie par:

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t^2}\,dt \qquad \text{(E IV-4)}$$

Les profils de diffusion obtenus n'ont jamais eu une forme ajustable par l'équation (E IV-3). On a donc fait l'approximation que ce phénomène de surface est instantané et que HCl se retrouve en surface dans les conditions d'équilibre. On aura donc C_S = constante = $X_{HCl}(T, P_{HCl})$ qui désigne la solubilité de HCl dans la glace à la température T considérée et pour la pression partielle P_{HCl} appliquée (chapitre III). Dans ces conditions, le profil de diffusion suit la loi suivante:

$$C(x,t) = X_{HCl}\left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \qquad \text{(E IV-5)}$$

On peut envisager différentes méthodes pour déterminer D et X_{HCl} à partir d'une telle relation. On a testé 2 méthodes. La première utilise un algorithme de calcul définissant la fonction précédente où apparaissent les deux paramètres X_{HCl} et D à déterminer. Ceux-ci sont calculés afin d'ajuster la fonction sur les points du profil expérimental par la méthode des moindres carrés. On a également utilisé une méthode d'intégration du profil de diffusion comme proposé par Krishnan et Solomon (1969). Si l'on intègre entre les profondeurs x_1 et x_2 le profil de concentration, on obtient la grandeur $I_{1,2}$:

$$I_{1,2} = \int_{x_1}^{x_2} C(x,t)dx = X_{HCl}\left[x - xerf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} e^{\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)} \right]_{x_1}^{x_2} \qquad \text{(E IV-6)}$$

La quantité $I_{1,2}$ x (x_2-x_1) représente la concentration de la tranche découpée entre les profondeurs x_1 et x_2 soit C_1. En utilisant deux tranches successives (x_1, x_2) et (x_3, x_4) de concentration C_1 et C_3, on peut alors éliminer X_{HCl} et calculer D:

$$D = \frac{1}{\pi t}\left\{ \frac{1-\sqrt{\pi}}{\left(\frac{c_1}{c_3}-1\right)}\left[x_1 + \frac{x_2 - x_1}{2} - \frac{c_1}{c_3}\left(x_3 + \frac{x_4 - x_3}{2} \right) \right] \right\}^2 \qquad \text{(E IV-7)}$$

En utilisant cette valeur de D dans la relation (E IV-6), on peut alors calculer X_{HCl} à partir de la concentration de la première tranche ou de la seconde. Dans la pratique, nous avons calculé une valeur moyenne de X_{HCl} et D à partir de plusieurs tranches successives.

-c- Mise en évidence des courts-circuits de diffusion

Les profils de diffusion montrent systématiquement une déviation par rapport à l'équation (E IV-5). Pour x > 200 µm, la concentration des profils expérimentaux est toujours supérieure à celle du profil théorique comme le montre la Figure IV-1. La possibilité que cet excès d'HCl soit dû à la contamination des sections plus profondes (moins concentrées), par les premières tranches (plus concentrées) a été envisagée. Pour tester cette éventualité, nous avons découpé alternativement un cristal dopé à HCl et un cristal pur avec le même outil. Les copeaux que nous avons récupérés du cristal pur n'ont pas montré de teneur en chlorure significativement différente de celle observée pour les blancs. L'hypothèse de la contamination par transport d'HCl de l'outil de coupe a donc été éliminée. Il est également possible que la concentration de la première tranche du cristal

soit due à une monocouche d'HCl adsorbé à la surface de la glace. Une monocouche d'HCl (6,0 x 10^{18} molécule/m^2; Kroes et Clary, 1992) à la surface d'une tranche de 7 cm de diamètre et de 25 µm d'épaisseur donne une concentration apparente de 8 x 10^{-6} fraction molaire qui est de l'ordre des concentrations observées pour les premières tranches. Cette hypothèse parait tout de même improbable car HCl risque se de désorber avant la découpe lorsque la chambre de diffusion est rincée à l'azote (l'adsorption de HCl sur la glace est réversible, Hanson et Ravishankara, 1992). De plus, un tel phénomène ne pourrait pas expliquer les fortes concentrations des autres points formant la première partie du profil de diffusion.

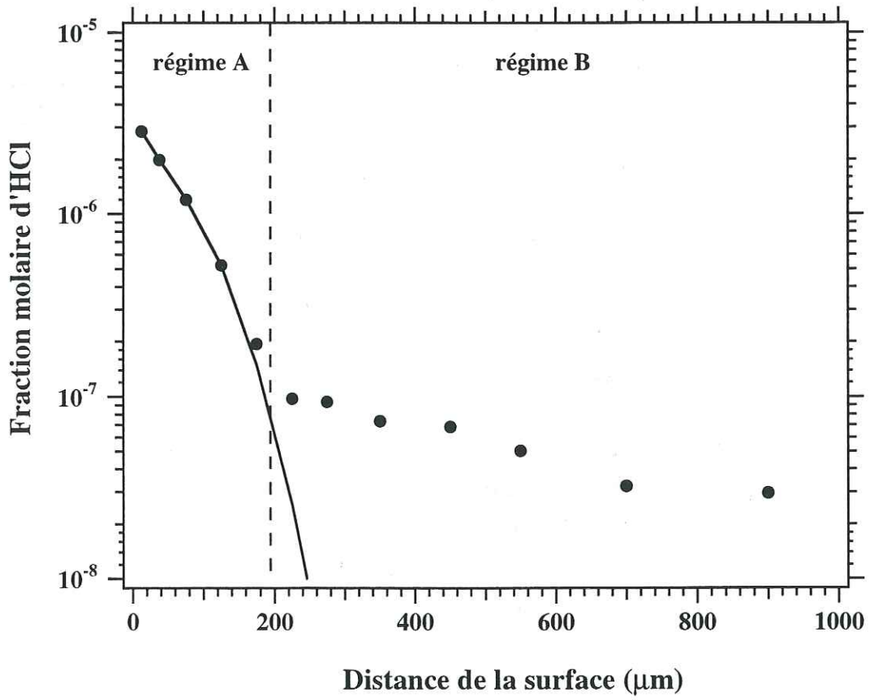

Figure IV-1. Exemple de profil de diffusion: profil de diffusion n°8 corrigé des blancs. Les points sont les concentrations expérimentales. La courbe en trait continu est l'interpolation des données en utilisant les quatre premiers points du profil.

Cette déviation des profils de diffusion peut être plutôt expliquée par des phénomènes intervenant dans le volume de la glace. L'allure de nos profils de diffusion est en effet typique des processus de diffusion le long des défauts monodimensionnels (dislocations, joints de grain triples) et bidimensionnels (sous-joints, joints de grain et microfissures) qui agissent comme courts-circuits de diffusion (Philibert, 1990). On aurait alors dans nos échantillons présence de deux processus de diffusion: le plus lent est celui qui intervient dans le réseau de la glace. Il peut être quantifié en utilisant la première partie du profil de diffusion. Le processus le plus rapide (responsable des concentrations élevées aux longues distances) intervient le long des défauts et peut être mesuré en utilisant la seconde partie du profil de diffusion.

On peut se demander quelle est la nature des défauts responsables de cet artefact systématique. Dans la mesure où nous n'avons utilisé que des monocristaux pour réaliser nos expériences, nous pouvons donc exclure les joints de grain et les joints triples uniquement présents dans les polycristaux. Nous avons également vérifié que les fissures macroscopiques dues à l'usinage disparaissaient après les recuits (par restauration). On peut donc supposer qu'il en est de même pour les microfissures. Les profils de diffusion obtenus avec ou sans recuit ne montrent d'ailleurs pas de différence particulière dans leur structure générale et on peut donc admettre que les microfissures ne sont pas impliquées.

La glace I_h appartient au système hexagonal. De ce fait, la plupart des dislocations sont situées dans les plans de base (0001) (Hobbs, 1974) donc normal à l'axe $\vec{c}$. Les dislocations sont des défauts linéaires qui apparaissent notamment lors de la déformation plastique de la glace. La Figure IV-2 représente un exemple de dislocation coin dans un réseau cubique. Le vecteur de Burgers, $\vec{b}$, caractérise le déplacement atomique qui résulte de ce défaut linéaire (Dorlot et al. 1990). La ligne de la dislocation marque l'extrémité du plan atomique (P). Cette dernière région, qu'on appelle le coeur de la dislocation, offre un volume d'insertion plus grand que le reste du réseau et constitue un court-circuit interne fréquent à la diffusion de volume. Si ces défauts interviennent comme principal court-circuit de diffusion, on devrait s'attendre à observer une importante anisotropie dans les parties longues distances des profils. L'ensemble de nos résultats expérimentaux ne montre pas de différences significatives entre les profils obtenus parallèlement et orthogonalement à l'axe $\vec{c}$. Les dislocations ne semblent donc pas impliquées. Par élimination, les sous-joints semblent donc responsables de la composante rapide de la diffusion. Les sous-joints sont constitués de regroupement de dislocations (Figure IV-3). Les dislocations présentes dans le réseau sont entourées d'un champ de contrainte élastique. Afin de diminuer cette énergie élastique emmagasinée, certaines dislocations peuvent se regrouper en configurations plus stables en formant des sous-joints.

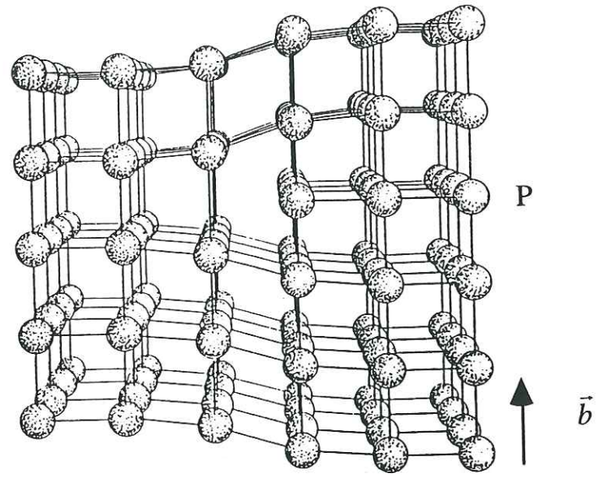

Figure IV-2. Structure d'une dislocation coin. La déformation du cristal est identique à celle crée en introduisant un plan atomique supplémentaire (P). Le déplacement atomique résultant est mesuré par le vecteur de Burgers $\vec{b}$. Le coeur de la dislocation offre un volume d'insertion plus grand que les autres sites du cristal.

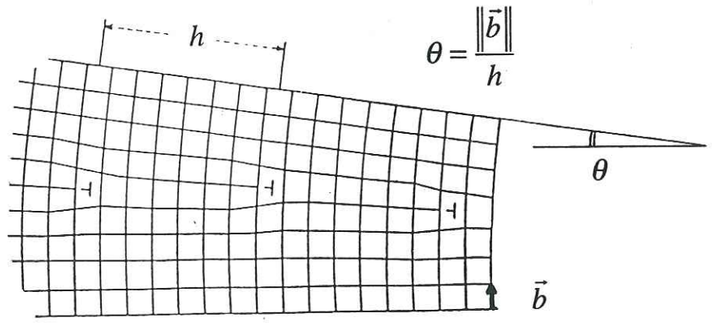

Figure IV-3. Sous-joint symétrique dans un réseau cubique simple (empilement de trois dislocations coins); θ est la désorientation qui résulte de l'empilement de dislocations de vecteurs de Burgers $\vec{b}$ sur une hauteur h.

L'effet de ces défauts est double: il y a augmentation locale de la densité de dislocations et un effet de désorientation. Les sous-joints séparent 2 parties du cristal dont l'orientation diffère en général d'une fraction de degré θ. Ces défauts peuvent se former pendant la croissance du cristal, son usinage et pendant son vieillissement.

-d- Calcul du coefficient de diffusion et de la solubilité

La solubilité et le coefficient de diffusion de HCl dans la glace ont été obtenus en n'utilisant que la première partie des profils de diffusion. Celle-ci est, comme nous allons le voir plus loin, peu affectée par les courts-circuits de diffusion.

Le traitement classique des profils de diffusion perturbés par la présence de courts-circuits repose sur le modèle de Fisher (1951). Dans ce modèle, on représente le volume du court-circuit par un cylindre de rayon a où le coefficient de diffusion vaut D' > D. La distance moyenne entre 2 courts-circuits est noté Λ. Dans le cas où les courts-circuits sont des dislocations, et si ρ_d désigne leur densité (longueur totale de dislocation par unité de volume), on a $\Lambda = 1/\sqrt{\pi\rho_d}$. Selon les paramètres structuraux et les conditions expérimentales, on peut distinguer trois régimes diffusionnels désignés par les lettres **A**, **B**, **C** suite aux travaux de Harrison (1961):

• Régime **A**: $\sqrt{Dt} >> \Lambda$. La pénétration de l'élément diffusant dans le volume de la glace est largement supérieure à la taille du réseau de dislocation (distance entre deux dislocations). Les profils de diffusion suivent alors normalement la loi de Fick avec cependant un coefficient de diffusion apparent $D_{app.}$ qui tient compte de la fraction des sites cristallins situés dans les courts-circuits (Hart, 1957):

$$D_{app.} = \left(1 - \pi a^2 \rho_d\right) D + \pi a^2 \rho_d D' \qquad \text{(E IV-8)}$$

• Régime **C**: On se trouve dans le cas opposé au régime **A**: $\sqrt{Dt} << \Lambda$. Dans ce cas la pénétration de l'espèce diffusante est négligeable devant les dimensions du réseau de dislocations. La diffusion se situe alors uniquement dans le coeur des dislocations et vérifie également la loi de Fick avec cette fois le seul coefficient de diffusion dans les dislocations D' (Philibert, 1990).

• Régime **B**: On se trouve ici dans le cas intermédiaire où: $a << \sqrt{Dt} < \Lambda/2$

Il se produit alors à la fois 1) une diffusion dans le volume du réseau à partir de l'interface de diffusion, 2) une diffusion dans les dislocations et, à partir de celles-ci, une diffusion latérale dans le volume. Les concentrations d'un profil de diffusion peuvent se décomposer en trois contributions:

- C_I due à la diffusion en volume à partir de la surface,
- C_{II} due à la diffusion en volume à partir des courts-circuits,
- C_{III} due à la diffusion dans les courts-circuits.

En général, C_{III} est négligeable devant C_I et C_{II}, et à partir d'une certaine profondeur C_I devient négligeable devant C_{II}. La Figure suivante représente les flux de diffusion F1, F2 et F3 associés à ces trois processus et à ces trois concentrations C_I, C_{II} et C_{III}.

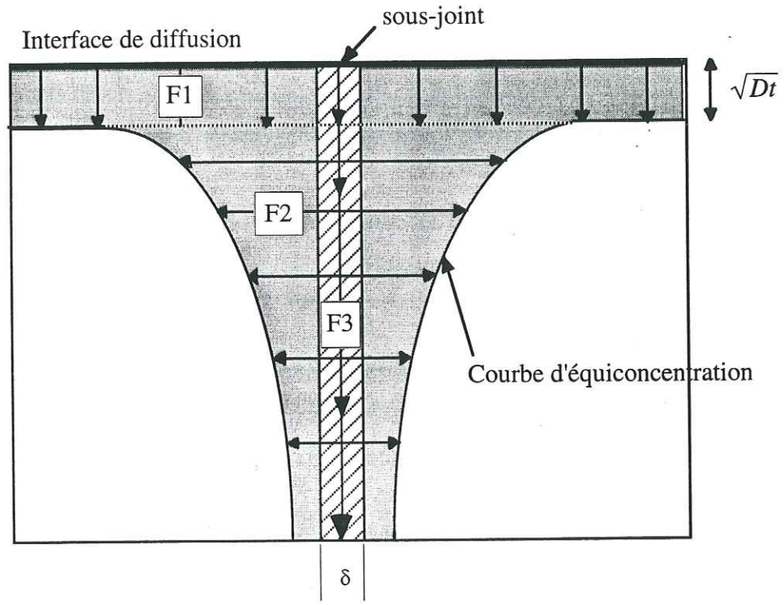

Figure IV-4. Représentation des trois contributions des flux de diffusion. (F1): diffusion dans le volume depuis l'interface de diffusion sur la profondeur $\sqrt{Dt}$. (F2) diffusion en volume depuis les dislocations: (F3) diffusion dans les dislocations.

Si l'on assimile le sous-joint à une tranche d'épaisseur $\delta_{eff.}$ perpendiculaire à la surface, et si l'on se place dans le régime de diffusion **B**, Whipple (1954) propose une solution exacte de l'équation de diffusion:

$$C(x,t) = X_{HCl}\left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{app.}t}}\right) + \frac{4}{\sqrt{\pi}}x(J_{II} + J_{III})\right] \qquad \text{(E IV-9)}$$

où $D_{app.}$ est le coefficient de diffusion apparent (équation de Hart: E IV-8), et J_{II} et J_{III} sont des fonctions de x et de t associées aux processus de diffusion F2 et F3[1]. Aux faibles distances de l'interface de diffusion, les fonctions J_{II} et J_{III} sont négligeables. On reconnaît alors l'expression en fonction d'erreur de la relation (E IV-5). La première partie du profil de diffusion peut donc être utilisée pour déterminer $D_{app.}$. La détermination exacte de D nécessite la connaissance de la densité des court circuits (équation E IV-8).

Aux fortes distances de diffusion, la contribution C_I devient négligeable et l'on mesure essentiellement la contribution C_{II}. Dans ce cas, Fisher a proposé une méthode pour déterminer le coefficient de diffusion dans les sous-joints et dans les dislocations.

Pour un sous-joint de désorientation θ constitué de dislocations distantes de h et de vecteur de Burgers $\vec{b}$, on a: $\frac{\|\vec{b}\|}{h} = \theta$. On assimile alors ce réseau de dislocations à une tranche de hauteur h et d'épaisseur $\delta_{eff.}$ telle que la surface $\delta_{eff.}$ x h soit égale à la section totale des coeurs de dislocation sur une unité de longueur de sous-joints (Figure IV-5).

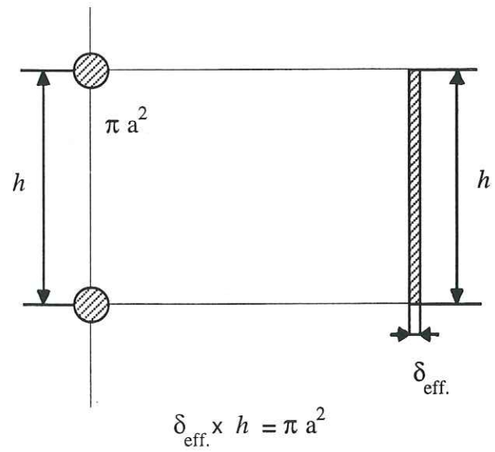

Figure IV-5. Équivalence entre un réseau de dislocations (cylindriques de rayon a) séparées par la distance moyenne h, et une tranche d'épaisseur $\delta_{eff.}$.

1 Le flux de diffusion F2 est à l'origine de la concentration $C_{II} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}xJ_{II}X_{HCl}$ (même chose pour F3 et C_{III}).

On a donc:

$$\delta_{eff.} = \frac{\pi a^2}{h} \qquad \text{(E IV-10)}$$

Si D_d représente le coefficient de diffusion dans les dislocations, le coefficient de diffusion D' dans les sous-joints est:

$$D'\delta = D_d\delta_{eff.} \qquad \text{(E IV-11)}$$

Dans le cas de l'hétérodiffusion qui nous intéresse ici (où la molécule diffusante est différente de celles constituants le réseau), le paramètre $\delta_{eff.}$ n'est pas purement géométrique. Pour rendre compte des interactions possibles de l'espèce diffusante avec les dislocations, on introduit un coefficient de ségrégation α qui dépend de la température (Philibert, 1990). Le profil de diffusion est alors fonction du produit $D'\alpha\delta$ qui peut être calculé par la relation de Fisher (1951):

$$D'\alpha\delta = \left(\frac{\partial \ln C}{\partial x}\right)^{-2}\sqrt{\frac{4D}{\pi t}} \qquad \text{(E IV-12)}$$

où le terme $\frac{\partial \ln C}{\partial x}$ désigne la pente du profil de diffusion aux fortes distances de l'interface (queue des profils de diffusion).

Nos profils de diffusion ont donc été traités de la manière suivante: La représentation des profils de diffusion en utilisant les variables ln $C(x,t)$ et x permet de mettre en évidence les deux parties où prédominent les contributions C_I et C_{II} (Figure IV-1). Les paramètres D (plus précisément $D_{app.}$) et la solubilité $X_{HCl}(T, P_{HCl})$ sont déterminés de manière à ajuster la fonction (E IV-5) sur les 4 ou 5 premiers points des profils de diffusion. Nous avons également utilisé à titre de comparaison la méthode d'intégration proposée par Krishnan et Solomon (1969) sur un certain nombre de profils de diffusion. Le Tableau IV-2 donnent les résultats de ces 2 méthodes de calcul. Comme le montrent les résultats, les 2 méthodes de calculs sont en bon accord si l'on tient compte des erreurs de mesures estimées à 50 % pour le coefficient de diffusion et 15 % pour la solubilité (§ IV-2.1 -e-). La méthode d'intégration donne généralement une plus faible variabilité que nous n'avons pas pu expliquer. Nous avons par la suite systématiquement calculé le coefficient de diffusion et la solubilité par la méthode d'interpolation appliquée sur les premiers points des profils de diffusion. L'ensemble des résultats est présenté au Tableau IV-4. Le détail des profils de diffusion est regroupé à l'Annexe 4.

Tableau IV-2. Illustration sur quelques profils de diffusion de la comparaison des deux méthodes (interpolation par la fonction d'erreur et méthode d'intégration) utilisées pour de calcul du coefficient de diffusion et de la solubilité d'HCl dans la glace. Les conditions expérimentales complètes correspondant à chaque profil sont présentées au Tableau IV-4.

Numéro d'expérience	1	2	9	10	8	6	7
Direction	//	⊥	poly.	⊥	//	//	⊥
Temps de diffusion (10^6 s)	1,26	1,26	1,04	1,55	0,756	1,29	1,29
X_{erf} [a] (10^{-6}fraction molaire)	2,69	2,81	1,94	3,19	3,7	5,36	5,42
X_{int} [b] (10^{-6}fraction molaire)	2,41	2,51	2,02	2,31	3,56	5,28	5,61
D_{erf} (10^{-12} cm^2/s)[a]	2,6	2,8	9,4	2,3	13	14,5	7,5
D_{int} (10^{-12} cm^2/s)[b]	3,1	3,0	5,6	4,3	11	10	4,4

[a] Solubilité et coefficient de diffusion déterminés par interpolation avec la fonction d'erreur.

[b] Solubilité et coefficient de diffusion déterminés en utilisant la méthode d'intégration des profils (Krishnan et Solomon, 1969).

// Diffusion mesurée parallèlement à l'axe $\vec{c}$

⊥ Diffusion mesurée orthogonalement à l'axe $\vec{c}$

poly. polycristaux dont la taille de grain est de l'ordre de 1 cm^2 ont été utilisés dans ces expériences

La diffusion dans les sous-joints a aussi été mesurée à l'aide du paramètre $D'\alpha\delta$. En utilisant une largeur de sous-joint de 0,5 nm, nous avons calculé le coefficient de diffusion $D'\alpha$ pour un certain nombre de profils de diffusion obtenus à différentes températures dans des cristaux recuits et non-recuits. Le Tableau IV-3 présente ces résultats.

Tableau IV-3. Calcul du coefficient de diffusion $D'\alpha$ de HCl dans les sous-joints.

Numéro d'expérience	1	2	9	10	13	19	22
Direction	//	⊥	poly.	⊥	//	//	⊥
Température (° C)	-8	-8	-15	-15	-25	-35	-35
Temps de diffusion (10^6 s)	1,26	1,26	1,04	1,55	2,77	1,53	1,63
D_{erf} (10^{-12} cm^2/s)[a]	2,8	2,6	9,4	2,3	1,2	5	8,3
$D'\alpha$ (10^{-5} cm^2/s)	3,3	1,5	20	28	1,8	21	26
$D'\alpha/D$ (10^7)	1,2	0,58	2,1	12,2	0,15	4,2	3,1

[a] Solubilité et coefficient de diffusion déterminés par interpolation avec la fonction d'erreur.

// Diffusion mesurée parallèlement à l'axe $\vec{c}$

⊥ Diffusion mesurée orthogonalement à l'axe $\vec{c}$

poly. polycristaux dont la taille de grain est de l'ordre de 1 cm^2 ont été utilisés dans ces expériences

Tableau IV-4. Résultats des expériences de diffusion de HCl gazeux dans la glace.

Numéro d'expérience	1£	2£	3	4	5	6£	7£	8£	9£	10
Température (°C)	-8£	-8£	-8	-8	-7,5	-15£	-15£	-15£	-15£	-15
Direction relativement à l'axe $\vec{c}$	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	poly.	⊥
P_{HCl} (10^{-3} Pa)	1,67	1,67	1,07	1,07	0,267	6,67	6,67	1,69	0,56	1,08
Temps de diffusion (10^6 s)†	1,26	1,26	0,605	0,605	0,432	1,29	1,29	0,756	1,04	1,55
Solubilité X_{HCl} x10^6 (fraction molaire)‡	2,66	2,55	2,42	2,44	1,24	5,32	5,52	3,64	1,98	2,75
Coefficient de diffusion (10^{-12} cm^2/s)	2,8£	2,6£	6,4	7,2	7,8	14,5£	7,5£	13£	9,4£	2,3

Numéro d'expérience	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21£	22£
Température (°C)	-15	-15	-25	-25	-25	-25	-35	-35	-35	-35	-35£	-35£
Direction relativement à l'axe $\vec{c}$	//	//	//	⊥	//	⊥	poly.	poly.	poly.	poly.	//	⊥
P_{HCl} (10^{-3} Pa)	4	0,267	4	4	0,267	0,267	4	4	0,267	0,267	0,4	0,4
Temps de diffusion (10^6 s)†	1,84	0,718	2,77	2,77	3,63	3,63	1,746	1,746	1,53	1,53	1,63	1,63
Solubilité X_{HCl} x10^6 (fraction molaire)‡	3,89	1,67	6,64	7,03	2,16	2,67	11,7	12,36	2,9	3,2	5,03	5,33
Coefficient de diffusion (10^{-12} cm^2/s)	2,8	5,0	1,2	1,1	8	6,8	4	4,4	5,0	6,2£	10,7£	8,3*

// La direction de diffusion est parallèle à l'axe $\vec{c}$

⊥ La direction de diffusion est perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$

† 10^6 s ≈ 11,6 jours

‡ 10^{-6} fraction molaire d' HCl ≈ 5 10^{-5} mol/l de glace à 0°C

£ pas de recuit après l'usinage et avant le dopage

poly. polycristaux dont la taille de grain est de l'ordre de 1 cm^2 ont été utilisés dans ces expériences

-e- Analyse d'erreurs

L'erreur analytique est due aux erreurs de d'étalonnage ($\sigma_{calib.}$= 5,6 x 10^{-11} mol pour un volume d'injection de 2 ml) et à la variance des blancs (σ_{blanc} = 6 x 10^{-11} mol). Les autres erreurs sont négligeable et l'erreur analytique globale est donc donnée par $e = \sigma = \sqrt{\sigma^2_{calib.} + \sigma^2_{blanc}}$ = 8,2 x 10^{-11} mol. Cette erreur sur le contenu en chlore donne une erreur sur la concentration de 3 x 10^{-8} fraction molaire et une limite de détection (prise égale à 2 x σ; CETAMA, 1989) de 6 x 10^{-8} fraction molaire dans les premières tranches (25 µm d'épaisseur). Dans les sections plus profondes (250 µm), la limite de détection est de 6 x 10^{-9} fraction molaire. Les autres sources importantes d'erreurs proviennent du positionnement des outils de coupe du tour (5 µm). Nous avons fait des tests de sensibilité pour évaluer l'effet de l'incertitude de positionnement de l'outil de coupe et de l'erreur analytique sur la détermination de la solubilité et du coefficient de diffusion. Ce test a été réalisé sur un profil de diffusion de faible solubilité (2 x 10^{-6} fraction molaire) et de coefficient de diffusion de 10^{-12} cm^2/s. Le résultat indique une erreur (σ) de 15 % sur la solubilité et de 50 % sur le coefficient de diffusion.

Comme le montre le Tableau IV-4, 14 expériences de diffusion ont été réalisées dans différentes conditions de température (de -8 à -35 °C) et de pressions partielle d'HCl (de 0,267 à 4 x 10^{-3} Pa). La diffusion a été le plus souvent possible mesurée à la fois parallèlement et orthogonalement à l'axe $\vec{c}$. Ceci a permis d'obtenir 2 mesures indépendantes de la solubilité. Ces 2 mesures ne diffèrent en moyenne que de 7,5 % ce qui contribue a valider notre méthode.

Les coefficients de diffusion que nous avons mesurés sont très faibles (10^{-12} cm^2/s). Comme les coefficients de diffusion diminuent lorsque la température décroît, il a été difficile de mettre en oeuvre des expérimentations à des températures plus basses que -35 °C. Ces dernières ont souvent duré environ une vingtaine de jours et nous avons évité d'utiliser des temps de diffusion plus élevés à cause du risque accru de problèmes expérimentaux (coupure d'électricité ou d'eau, etc....). Les résultats présentés dans le Tableau IV-3 et IV-4 et la Figure IV-6 montrent que D et D'α ne suivent pas une loi d'Arrhenius. Ceci est probablement dû au fait que l'on ne mesure que $D_{app.}$. L'utilisation des différents cristaux de glace qui, d'une expérience à l'autre, présentent des densités et des désorientations variables de sous-joints doit certainement contribuer à la variabilité de $D_{app.}$. Ces paramètres ne sont probablement pas reproductibles d'une synthèse cristalline à l'autre. Dans certains cas, nous avons observé des cristaux qui présentaient des sous-joints avec une désorientation telle qu'elle était visible entre polariseurs croisés. De tels cristaux n'ont évidemment pas été utilisés lors des expériences de diffusion, mais ceci

indique que l'importance de ces défauts peut varier de manière significative d'une expérience à l'autre.

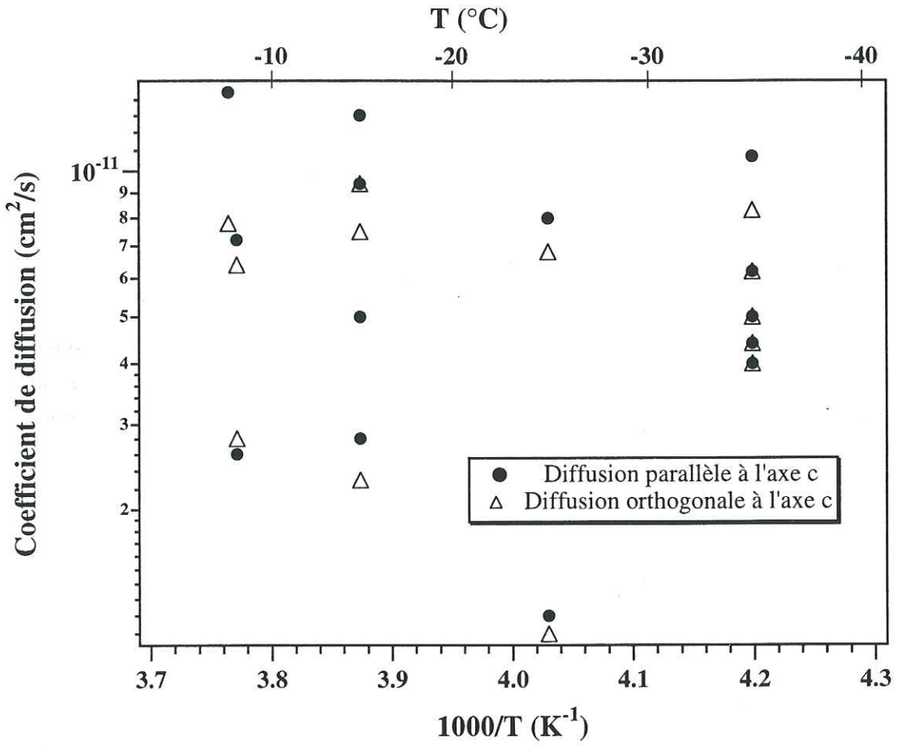

Figure IV-6. Coefficient de diffusion apparent de HCl dans la glace en fonction de l'inverse de la température absolue. Les valeurs de D_{HCl} que nous avons mesurées ne suivent pas la loi d'Arrhenius.

Les valeurs de D doivent donc être considérées comme des limites supérieures. On a donc:

- $D_{HCl} \leq 10^{-12}$ cm^2s^{-1} à -25 °C
- $D_{HCl} \leq 2 \times 10^{-12}$ cm^2s^{-1} vers -10 °C

Les coefficients de diffusion D'α dans les sous-joints déduits de la "queue" des profils de diffusion sont environ 10^7 fois supérieures à D. Philibert (1990) indique des rapports D'/D de l'ordre de 10^6 dans les cristaux moléculaires (à des températures proches du point de fusion) compatibles avec ceux que nous avons mesurés.

IV-2.2 Solubilité à l'équilibre thermodynamique

-a- Loi de dépendance de la solubilité en fonction de T et P_{HCl}

Les pressions partielles d'HCl rencontrées dans l'atmosphère (typiquement 10^{-5} à 10^{-6} Pa) sont inférieures à celles utilisées dans nos expérimentations. Dans le but de déterminer la solubilité à plus basse température et plus basse pression partielle, nous avons utilisé des relations thermodynamiques et nous avons construit un diagramme de phase température-pression partielle.

D'après la règle des phases de Gibbs rappelée au chapitre II, une solution solide en équilibre avec la phase gazeuse est un système bivariant qui possède donc 2 degrés de liberté. Parmi les trois variables T, X_{HCl} et P_{HCl}, une peut être exprimée en fonction des 2 autres. Comme indiqué par Hanson et Mauersberger (1988a), en faisant l'hypothèse que la pression de vapeur du solvant glace satisfait à la loi de Raoult, la pression de vapeur d'eau est donc donnée par:

$$P_{H_2O} = (1 - n\,X_{HCl})P^*_{glace}(T) \qquad \text{(E IV-13)}$$

où $P^*_{glace}(T)$ est la pression de vapeur de la glace pure et n est le facteur de déviation de la pression de vapeur d'eau de la glace. La pression partielle d'HCl, P_{HCl}, peut alors être calculée à partir de le relation de Gibbs-Duhem (Annexe 2) ce qui donne:

$$P_{HCl} = A(T)(X_{HCl})^n \qquad \text{(E IV-14)}$$

où A(T) est un coefficient qui dépend de la température.

Le paramètre "n" représente également le nombre d'entités créées lors de l'incorporation d'HCl dans la glace (Seidensticker, 1972). Ces entités peuvent être: la molécule d'HCl non dissociée, les ions H^+, Cl^- ou des défauts de structure comme les défauts de Bjerrum de type L (Hobbs, 1974). La détermination de ce paramètre n peut donc fournir des informations sur le mécanisme d'incorporation de HCl dans la glace.

La dépendance en température du coefficient A(T) peut être reliée à l'enthalpie molaire partielle de sublimation de HCl, Δh^s_{HCl}. Comme nous le verrons par la suite, on peut supposer que n est indépendant de la température. La dérivation logarithmique de la

relation (E IV-14) par rapport à la température et la relation de Clausius-Clapeyron donnent alors:

$$\left(\frac{\partial \ln P_{HCl}}{\partial(1/T)}\right)_{X_{HCl}} = \frac{d\ln A(T)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta h^s_{HCl}}{R} \qquad \text{(E IV-15)}$$

En supposant également que Δh^s_{HCl} est indépendant de la température, la relation (E IV-14) peut alors s'écrire:

$$P_{HCl}(X_{HCl}, T) = A_0 e^{\left(-\frac{\Delta h^s_{HCl}}{RT}\right)}(X_{HCl})^n \qquad \text{(E IV-16)}$$

où A_o est une constante. L'accord de nos résultats avec l'équation (E IV-16) a été testé et nous avons utilisé deux méthodes pour déterminer A_o, n et Δh^s_{HCl} à partir de nos données.

Détermination de A_o, n, et Δh^s_{HCl} à partir de 2 régressions linéaires indépendantes

Le paramètre n peut en effet être considéré comme une constante c'est à dire indépendant des 2 variables température et composition. Une dépendance de la composition paraît improbable car étant données les très faibles concentrations d'HCl dans la glace, HCl est certainement à dilution infinie (en moyenne, pour une molécule d'HCl, on a 200 000 molécules d'eau). La nature des interactions entre le soluté HCl et le solvant H_2O ne sont certainement pas fonction de la composition dans la gamme de concentration que nous avons mesurée. Cette hypothèse est confirmée pour les solutions aqueuses d'HCl: le paramètre n est constant ($n = 2$) dans la gamme de composition de 0,0002 à 0,02 fraction molaire où le soluté peut être considéré à dilution infinie (Fritz et Fuget, 1956). Aux plus fortes concentrations, n augmente rapidement. Cette variation de n avec la composition s'explique par le fait que la loi de Raoult n'est plus satisfaite. Le système binaire HCl/H_2O présente en effet un azéotrope à maximum à la fraction massique 14,8 % (Weast, 1973) qui est typique des phases liquides qui présentent une déviation négative par rapport au comportement idéal. Il n'est donc pas surprenant que la loi de Raoult ne soit plus satisfaite dans cette gamme de composition. Le fait que n soit indépendant de la composition est confirmé par nos résultats obtenus à -15 °C comme indiqué dans la Figure IV-7. Dans cette figure, la solubilité a été tracée en fonction de la pression partielle P_{HCl}. Pour chaque jeu de températures, log X_{HCl} est une fonction linéaire (de pente $1/n$) de log P_{HCl}.

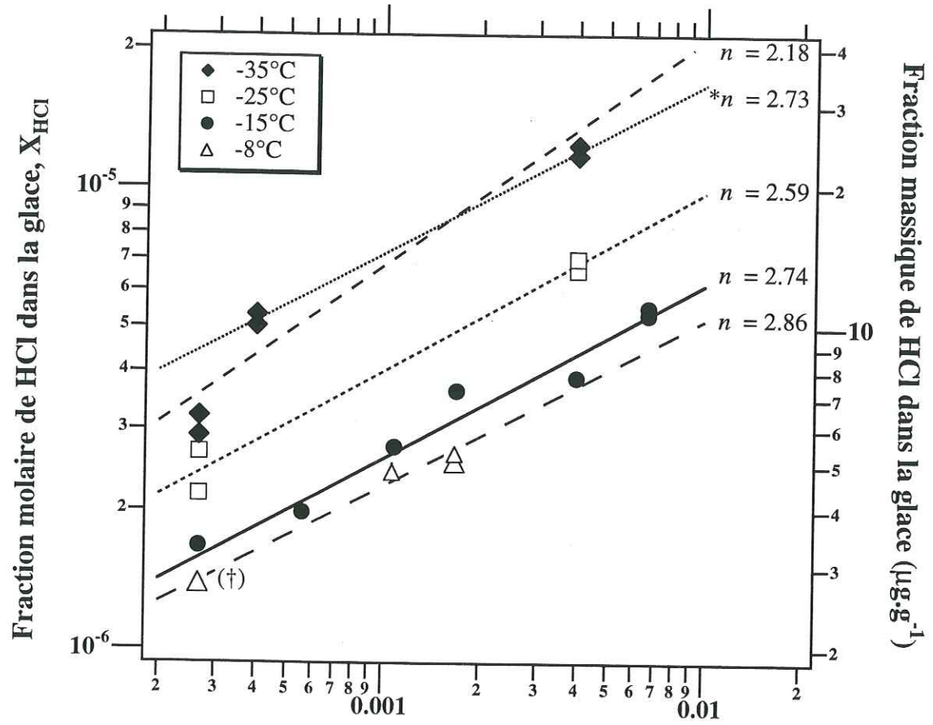

Figure IV-7. Solubilité à l'équilibre de HCl dans la glace (exprimée en fraction molaire et en fraction massique) en fonction de la pression partielle d'HCl, P_{HCl} (en Pascal). Pour chaque température, les données ont été interpolées par l'équation (E IV-14). † La solubilité de l'expérience de diffusion à -7,5 °C a été corrigée en utilisant Δh^s_{HCl} = 63,7 kJ/mol pour déterminer n à -8°C. * Interpolation des données obtenues à -35 °C en excluant les profils de diffusion n° 19 et n° 20.

Le paramètre n peut aussi être considéré comme indépendant de la température. Une dépendance en température de n serait liée à un changement de mécanisme d'incorporation de HCl dans la glace. Un tel changement de mécanisme parait improbable dans l'intervalle de température -8/-35 °C. Cependant, les données présentées à la Figure IV-7 et au Tableau IV-5 indiquent que n décroît lentement avec la température de 2,86 ± 0,3 à -8 °C, à 2,18 ± 0,6 à -35 °C. Toutefois, si l'on tient compte des erreurs analytiques, cette tendance repose principalement sur la valeur de n à -35 °C, qui dépend elle même beaucoup des valeurs de solubilité des profils de diffusion obtenus à la plus basse pression partielle (n° 19 et n° 20). Il est difficile d'expliquer pourquoi cette expérience de diffusion a donné de si faibles solubilités. Cette expérience a été la première réalisée avec le mélange

d'HCl à 9 ppm dans l'azote. Il est possible que la ligne de gaz ait été insuffisamment rincée et conditionnée après raccord de la nouvelle bouteille ce qui aurait conduit à une pression partielle plus faible que celle attendue; mais ceci n'est qu'une hypothèse. Dans tous les cas, cette expérience nous paraît moins fiable que les autres et nous avons choisit de l'éliminer de nos calculs. La valeur de n obtenue à -35 °C à partir des 4 autres valeurs de solubilité donne: n = 2,73 ± 0,3. Si les profils n° 19 et n° 20 sont exclus, n peut donc être considéré comme indépendant de la température dans la gamme étudiée. Dans la suite, les valeurs obtenues sans les profils de diffusion n° 19 et n° 20 seront repérées par le symbole *.

Tableau IV-5. Interpolation des données par l'équation (E IV-14) pour chaque jeu de température.

Température (°C)	-8†	-15	-25	-35	-35*
Nombre de profil de diffusion	5†	7	4	6	4*
A(T) (Pa)	$1{,}38 \times 10^{13}$	$1{,}82 \times 10^{12}$	$9{,}43 \times 10^{10}$	$1{,}97 \times 10^{8}$	$1{,}11 \times 10^{11}$
$n \pm \sigma$††	2,86 ± 0,3	2,74 ± 0,3	2,59 ± 0,3	2,18 ± 0,6	2,73 ± 0,3

† 1 un profil de diffusion a été obtenu à -7,5 °C. Sa solubilité a été corrigée -8°C en utilisant l'enthalpie Δh^s_{HCl} = 63,7 kJ/mol.

†† valeurs de σ tenant compte des erreurs analytiques

* les calculs ont été effectués sans les profils n° 19 et n° 20.

HCl pouvant être considéré comme étant à dilution infinie dans la glace, et la gamme de température étant relativement étroite, on peut s'attendre à ce que Δh^s_{HCl} soit indépendant de la température et de la composition. C'est ce que montrent le résultats de Fritz et Fuget (1956) pour les solutions aqueuses d'HCl dans la gamme de température 0-60 °C. Les résultats de Walrafen et al. (1994) confirment aussi cette hypothèse avec une enthalpie molaire partielle de sublimation indépendante de la température entre 20 et 110 °C. En dérivant le relation (E IV-14) à pression partielle d'HCl constante, on a:

$$\left(\frac{d\ln X_{HCl}}{d(1/T)}\right)_{P_{HCl}} = -\frac{1}{n}\frac{d\ln A}{d(1/T)} = +\frac{\Delta h^s_{HCl}}{nR} \qquad \text{(E IV-17)}$$

Les solubilités calculées à $P_{HCl} = 4 \times 10^{-3}$ Pa d'après l'interpolation de nos données (Tableau IV-5) sont tracées en fonction de 1/T à la Figure IV-8. La pente de la courbe donne $\frac{\Delta h^s_{HCl}}{nR}$ (relation E IV-17). Δh^s_{HCl} a été calculé en utilisant les valeurs moyennes de

n (2,59 et *2,73). On trouve Δh^s_{HCl} = 61,8 ± 10,4 kJ/mol. En excluant les profils n° 19 et n° 20, on a Δh^s_{HCl} = 63,7 ± 7,6 kJ/mol. Les erreurs ont été calculées d'après la régression linéaire (variables ln X_{HCl} et 1/T) et sont définies comme égale à σ. Le calcul de A_o a été également effectué par la relation (E IV-16) à partir des solubilités calculées à 4 x 10^{-3} Pa. Les résultats sont reportés dans le Tableau IV-6.

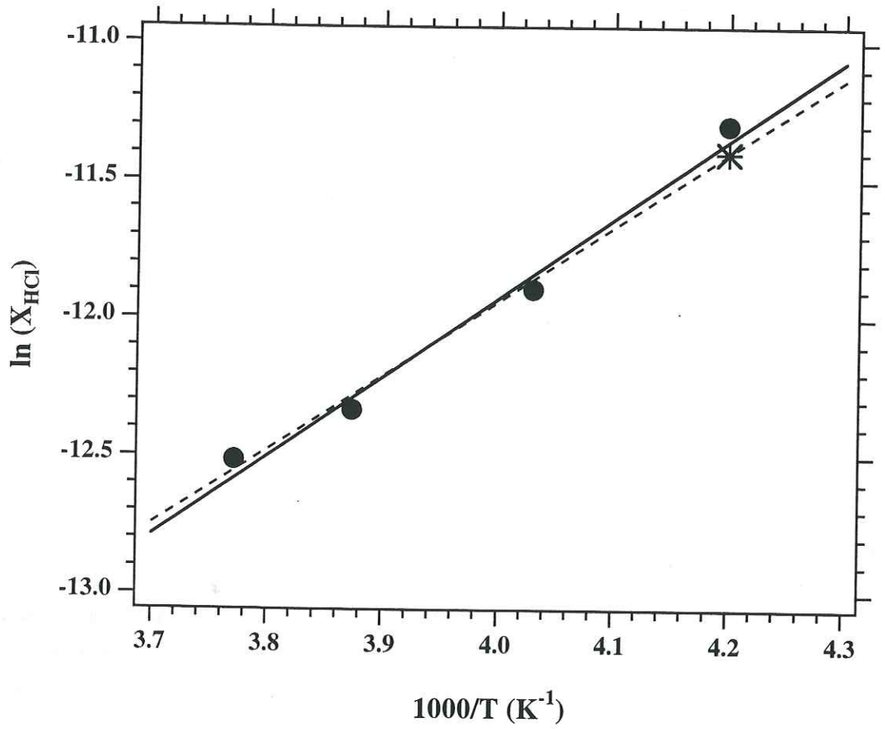

Figure IV-8. Solubilités de HCl dans la glace calculées à P_{HCl} = 4 x 10^{-3} Pa en fonction de l'inverse de la température. La pente de la courbe est égale à $\frac{\Delta h^s_{HCl}}{nR}$. Le trait continu correspond à l'interpolation de toutes les données (symbole ●). La solubilité à -35 °C (symbole *) a été calculée sans les profils de diffusion n° 19 et n° 20. La trait discontinu correspond à l'interpolation des données sans les profils n° 19 et n° 20.

Détermination de n et de A_o et Δh^s_{HCl} par une méthode de moindres carrés à trois variables

Une méthode d'interpolation par les moindres carrés sur les trois paramètres n, A_o et Δh^s_{HCl} a aussi été effectuée. Pour ceci, la fonction à 2 variables $X_{HCl}(T, P_{HCl})$ =

$\alpha(P_{HCl})^{\beta} \exp(\frac{\chi}{T})$ est ajustée à l'aide des 3 paramètres α, β et χ sur l'ensemble des points expérimentaux (Tableau IV-4) par une méthode des moindres carrés. Ces trois paramètres sont reliés aux paramètres thermodynamique cherchés par: $\beta = \frac{1}{n}$, $\alpha = (A_o)^{-\frac{1}{n}}$ et $\chi = \frac{\Delta H^s_{HCl}}{nR}$. Les calculs ont également été faits en excluant les profils de diffusion n° 19 et n° 20 comme dans la première méthode. Les résultats sont reportés au Tableau IV-6.

Tableau IV-6. Détermination des 3 paramètres A_o, Δh^s_{HCl} et n selon les 2 méthodes.

	A_o (Pa)	Δh^s_{HCl} (kJ/mol)	n
régressions linéaires indépendantes	(8,56 ± 0,94) x 10^{23}	61,8 ± 10,4	2,59 ± 0,37
	*(1,41 ± 0,31) x 10^{25}	*63,7 ± 7,6	*2,73 ± 0,30
méthode à 3 variables	8,61 x 10^{21}	53,0	2,55
	*2,78 x 10^{24}	*62,2	*2,67

* les calculs ont été fait sans les profils n° 19 and n° 20

La régression n'étant pas linéaire, nous n'avons pas calculé les erreurs sur ces trois paramètres avec cette méthode. Cependant, les valeurs obtenues sans les profils n° 19 et n° 20 sont voisines de celles obtenues avec la première méthode. Dans les 2 méthodes, les paramètres sont en bon accord puisqu'ils permettent de recalculer des valeurs de solubilité comprises dans la gamme d'incertitude expérimentales des mesures (15 %). Comme la première méthode nous fournit les incertitudes sur les trois paramètres n, A_o et Δh^s_{HCl}, et comme nous préférons écarter les profils n° 19 et n° 20, la dépendance de la solubilité de HCl dans la glace que nous utiliserons dans la suite est:

$$X_{HCl} = 6{,}13\ 10^{-10} e^{\left(2806{,}5/T\right)} \left(P_{HCl}\right)^{1/2{,}73} \qquad \text{(E IV-18)}$$

où la solubilité est exprimée en fraction molaire, la température en Kelvin et la pression partielle d'HCl en Pa.

-b- Construction du diagramme de phase température-pression partielle

Le principe de construction de ce diagramme a été présenté au chapitre II (paragraphe II-5). Nous avons complété le domaine des solutions solides par la représentation d'un certain nombre de courbes d'iso-solubilité calculées à l'aide de la relation (E IV-18), (cf. Figure IV-9).

Rappelons que ce diagramme donne les variations de la pression partielle d'HCl en fonction de l'inverse de la température absolue 1/T au dessus des solutions aqueuses et des solutions solides de solubilités données en mole %. Une des conséquences de la relation (E IV-18) est que les courbes d'iso-solubilité dans le domaine des solutions solides HCl-H_2O sont des droites de pente $-\frac{\Delta h^s_{HCl}}{R}$. Dans le domaine des solutions aqueuses, les courbes d'iso-solubilité ont été tracées à partir des données expérimentales de Fritz et Fuget (1956). La pente de ces courbes est égale à $\frac{\Delta h^v_{HCl}}{nR}$ où Δh^v_{HCl} est l'enthalpie partielle molaire d'évaporation de HCl depuis les solutions aqueuses.

Le domaine de stabilité de la solution solide est limité à basse température et aux fortes compositions par celui de l'hexahydrate d'HCl. Comme détaillé au chapitre II, nous avons utilisé pour tracer cette frontière l'enthalpie molaire partielle de sublimation d'HCl calculée dans le trihydrate et l'hexahydrate d'HCl par Wooldridge et al. (1995), soit 65,8 kJ/mol. Notre valeur de 63,7 ± 7,6 kJ/mol pour HCl dans la glace est voisine.

-c- Propriétés de mélange du système

L'enthalpie molaire partielle de mélange de HCl, Δh^m_{HCl}, et l'enthalpie de formation de HCl à dilution infinie dans la glace $\Delta H^{\infty}_{HCl,\,glace}$ définie par l'enthalpie de la réaction:

$$\tfrac{1}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}Cl_2 \rightarrow [HCl]^{\infty}_{glace} \qquad \text{(R IV-1)}$$

peuvent être reliées à l'enthalpie molaire partielle de sublimation que nous avons mesurée.

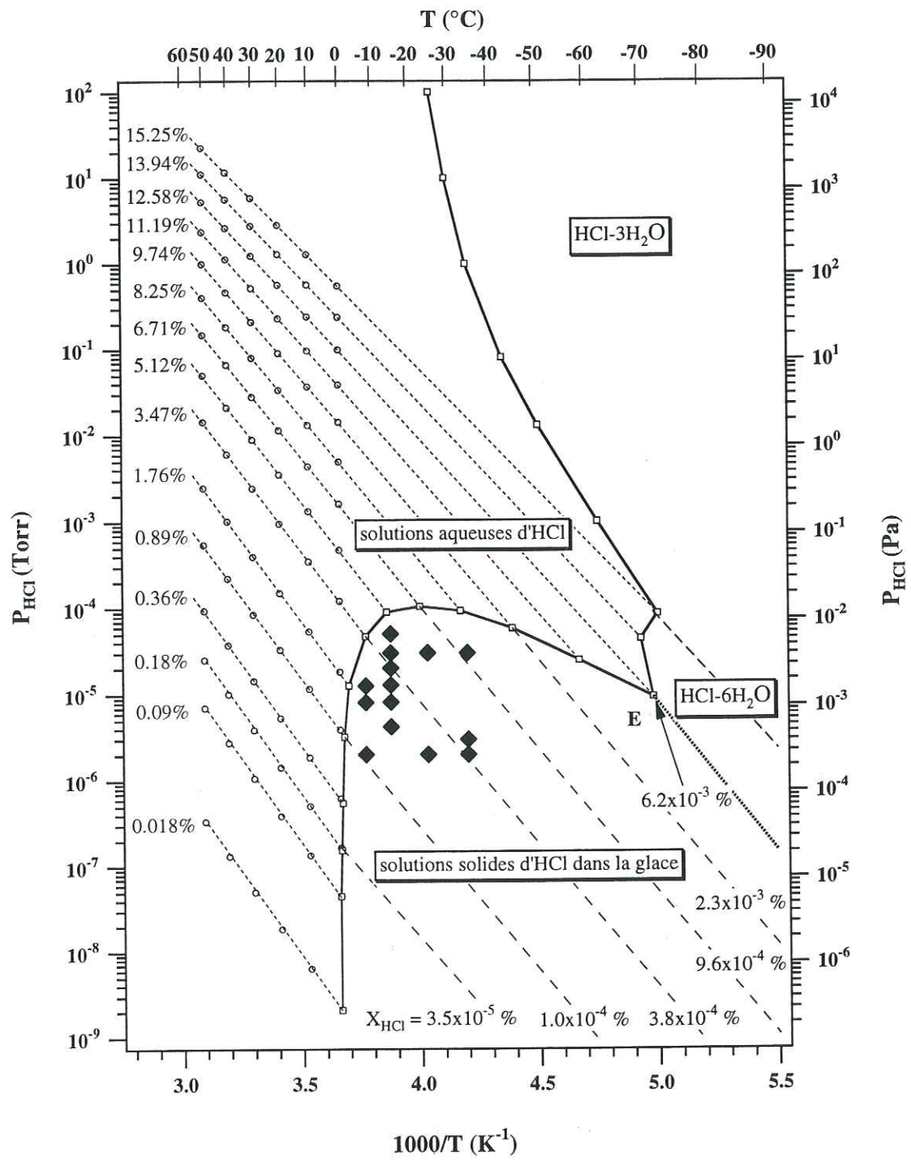

Figure IV-9. Diagramme de phase température-pression partielle du système H_2O-HCl. Les courbes d'iso-concentration dans le domaine des solutions aqueuses ont été déterminées à l'aide des mesures de Fritz et Fuget, (1956) (symbole O) et extrapolées à basses températures pour déterminer la frontière liquide-solide (trait continu). Les températures de fusion sont extraites des mesures de Ji (1994). Les courbes d'iso-solubilité dans les solutions solides sont calculées par la relation (E IV-18). Nos conditions expérimentales sont représentées par le symbole (♦). La ligne en pointillés est la frontière solution solide-hexahydrate d'HCl d'après Wooldridge et al. (1995).

L'activité du soluté HCl est habituellement définie comme:

$$a_{HCl} = \frac{P_{HCl}}{P'^{*}_{HCl}} = \gamma_{HCl} X_{HCl} \qquad \text{(E IV-20)}$$

où P'^{*}_{HCl} est la pression de vapeur de HCl liquide pur à la température considérée, et γ_{HCl} est le coefficient d'activité de HCl. Avec cette définition, γ_{HCl} prend la valeur 1 lorsque HCl est pur (état de référence de Raoult). La relation entre le potentiel chimique, μ_{HCl}, et le coefficient d'activité est: $\Delta\mu_{HCl} = \mu_{HCl} - \mu^0_{HCl} = RT \ln a_{HCl} = RT \ln \gamma_{HCl} X_{HCl}$, où μ^0_{HCl} est le potentiel chimique de HCl dans son état standard. La variation du coefficient d'activité avec la température peut être calculée à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz. A une composition X_{HCl} fixée, on a en effet:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta\mu_{HCl}}{RT} \right)}{\partial T} \right)_{P, X_{HCl}} = -\frac{\Delta h^m_{HCl}}{RT^2} \qquad \text{(E IV-21)}$$

où Δh^m_{HCl} est l'enthalpie molaire partielle de mélange de HCl (état de référence HCl liquide pur). En utilisant l'expression du potentiel chimique en fonction du coefficient d'activité, on a:

$$\left(\frac{\partial \ln a_{HCl}}{\partial T} \right)_{X_{HCl}} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{HCl}}{\partial T} \right)_{X_{HCl}} = \frac{H^0_{HCl} - h^m_{HCl}}{RT^2} = -\frac{\Delta h^m_{HCl}}{RT^2} \qquad \text{(E IV-22)}$$

où H^0_{HCl} and h^m_{HCl} sont respectivement les enthalpies de HCl liquide pur et de HCl en solution solide dans la glace. D'après la définition de l'activité de HCl, la dérivation logarithmique de la relation (E IV-20) donne:

$$\left(\frac{\partial \ln a_{HCl}}{\partial T} \right)_{X_{HCl}} = \left(\frac{\partial \ln P_{HCl}}{\partial T} \right)_{X_{HCl}} - \left(\frac{\partial \ln P'^{*}_{HCl}}{\partial T} \right)_{X_{HCl}} \qquad \text{(E IV-23)}$$

D'après la relation de Clausius-Clapeyron et les relations (E IV-22 et 23), l'enthalpie de mélange de HCl dans la glace est donc $\Delta h^m_{HCl} = L^v_{HCl} - \Delta h^s_{HCl}$, où L^v_{HCl} est la chaleur latente d'évaporation de HCl liquide pur (16,16 kJ/mol à -85 °C, Weast, 1973).

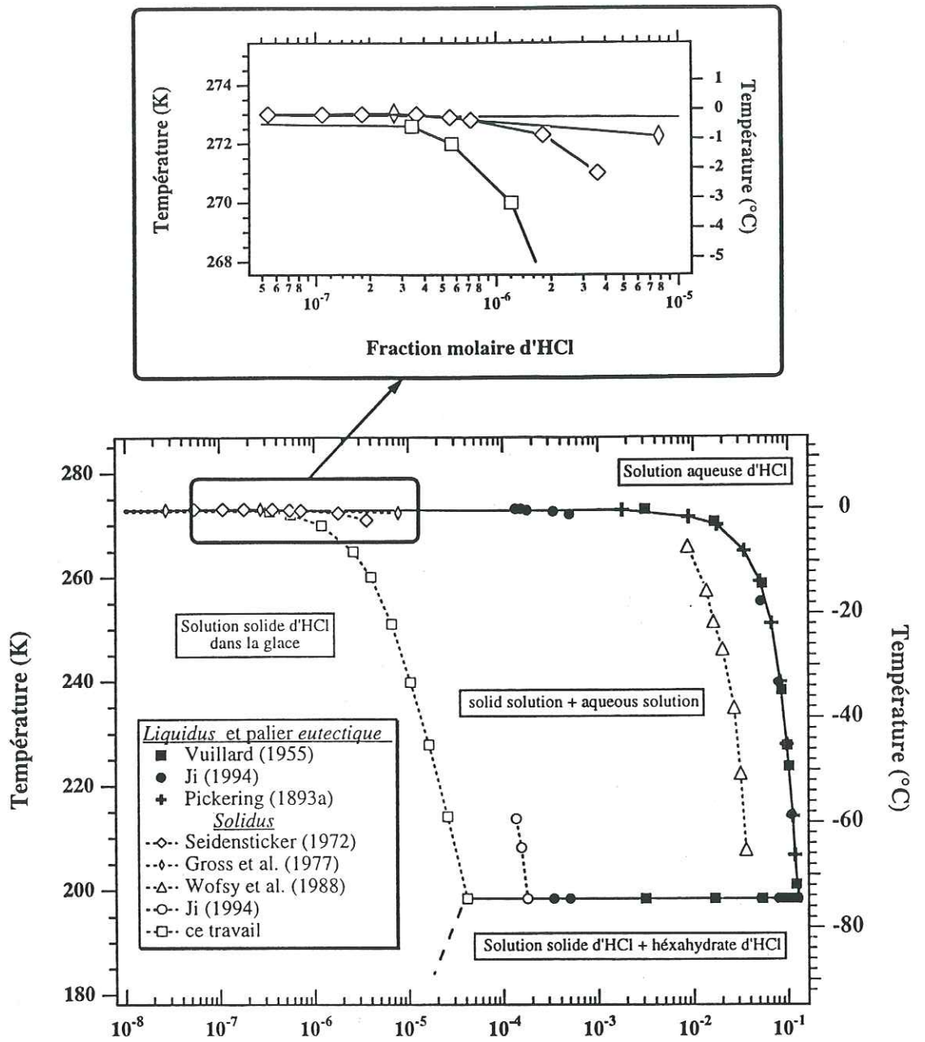

Figure IV-10. Diagramme de phase température-composition (échelle logarithmique) aux faibles fraction molaires en HCl. Les lignes continues représentent le *liquidus* et le palier *eutectique*, les lignes en pointillé sont le *solidus*.

L'enthalpie molaire partielle de mélange est donc:

Δh^m_{HCl} = -47,5±7,6 kJ/mol (état de référence: HCl liquide pur).

L'enthalpie de formation de HCl dans la glace peut être calculée à partir de la transformation $HCl_{glace} \rightarrow HCl_{gaz}$ (dont l'enthalpie est Δh^{s}_{HCl} = 63,7 ± 7,6 kJ/mol) et de l'enthalpie de formation de HCl gaz égale à -92,2 ± 1 kJ/mol (valeur moyenne entre -8 and -35 °C, calculée à partir de Weast, 1973). L'enthalpie de formation de HCl à dilution infinie dans la glace est donc:

$\Delta H^{\infty}_{HCl,\ glace}$ = -155,9 ± 8,6 kJ/mol dans la gamme de température -8/-35 °C.

-d- Composition du solidus

La composition du solidus a été calculée à l'aide de la relation (E IV-18) dans les conditions de température et de pression partielle d'HCl de la frontière solide-liquide (Figure IV-9). Cette courbe de solidus a été reportée dans le diagramme de phase température-composition de la Figure IV-10. Ce solidus obtenu à partir de nos données et la composition du liquidus de Ji (1994) ont été utilisés pour calculer le coefficient de partage K. La variation de K avec la température est présentée à la Figure IV-11.

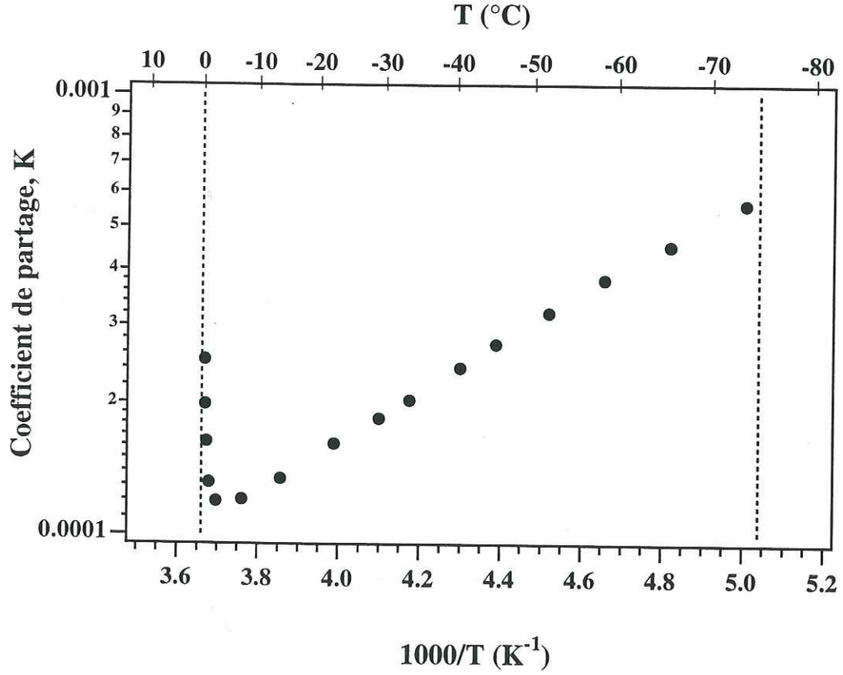

Figure IV-11. Coefficient de partage K en fonction de la température. Les lignes en pointillé sont les frontières solution aqueuse / solution solide et solution solide / hexahydrate d'HCl.

IV-2.3 Discussion

-a- Coefficient de diffusion

Nos valeurs de coefficients de diffusion sont beaucoup plus faibles que celles mesurées par Krishnan et Solomon (1969) qui ont obtenus des valeurs de D entre 2,2 et 16 x 10^{-8} cm^2/s entre -18 et -4 °C. Ces valeurs, associées aux faibles solubilités mesurées (1,2 x 10^{-7} fraction molaire) peuvent néanmoins être expliquées par un phénomène de diffusion de surface. Dans cette étude, les profils de diffusion ont été obtenus en laissant HCl diffuser dans des monocristaux de glace depuis une solution concentrée gelée à la surface du cristal. D'après les auteurs, lors de la découpe des cristaux, les faces latérales n'ont pas été éliminées. La diffusion de surface par les bords externes de l'échantillon se trouve donc comptabilisée (Figure IV-12).

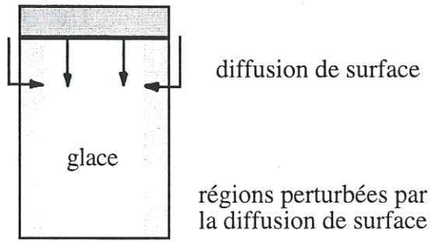

Figure IV-12. Artefact dû à la diffusion de surface lors de la mesure du coefficient de diffusion

La méthode de dopage par contact d'une solution d'HCl a également été utilisée au LGGE lors d'études préliminaires (Van Landeghem, 1993). Pendant la phase de dopage, les monocristaux étaient placés en chambre froide à -15 °C. L'interprétation des résultats obtenus est que les faibles variations de températures (< 0,5 °C) dues à la régulation de température des chambres froides provoquent un phénomène de fusion-regel continuel à l'interface de diffusion. Un tel phénomène ne se produit pas à l'équilibre thermodynamique et conduit à l'inclusion de petits volumes de solution concentrées d'HCl dans la glace (la solidification hors équilibre conduit à une structure de type dendritique, cf. IV-2.3 -b-). Il résulte de cette inclusion de solution d'HCl une mesure non reproductible de la solubilité, et des valeurs très élevées au voisinage de l'interface de diffusion. Seul le volume de glace non perturbé par ce phénomène de fonte-regel peut être traité par un profil de diffusion. Les données expérimentales de Krishnan et Solomon ne

comportent que des concentrations éloignées de la surface ce qui confirme que les auteurs ont certainement rencontré des difficultés au voisinage de l'interface de diffusion.

Nos valeurs de coefficient de diffusion sont en revanche plus élevées que celles mesurées par Wolff et al. (1989) soit $D < 10^{-13}$ cm²/s à - 20 °C. En considérant les valeurs de solubilité que nous avons mesurées qui sont plus faibles que la limite de détection (1,8 x 10^{-4} fraction molaire) annoncée par les auteurs, il est fort probable qu'ils n'ont pas pu détecter toute la diffusion. La limite supérieure qu'ils donnent pour D_{HCl} est donc trop basse.

A partir de mesures d'adsorption d'HCl sur des films de glace de 0,3 à 0,5 µm d'épaisseur, Koehler et al. (1992) donnent une estimation du coefficient de diffusion de HCl de 10^{-12} cm²/s à 158 K. D'après nos données, on pourrait s'attendre à une plus faible valeur à cette température. En fait cette valeur est directement liée à la microstructure de leur film de glace. Celui-ci, obtenu par condensation de vapeur d'eau, est certainement polycristallin, et les nombreux joints de grains ont certainement agit comme court-circuit de diffusion (Philibert, 1990). Les valeurs de D'α présentées au Tableau IV-2 montrent que l'effet des sous-joints peut être important. L'effet des joints de grain est supposé être encore plus important (Philibert, 1990). Il est également possible que leurs films de glace présentent une microporosité (fréquent pour les solides formés par dépôt de vapeur) qui permet à la diffusion de surface d'intervenir.

-b- Composition du solidus et coefficient de partage

Divers auteurs (De Micheli et Iribarne, 1963; Seidensticker, 1972; Gross et al., 1977; et Wofsy et al., 1988) ont essayé de mesurer le coefficient de partage, K, de HCl entre l'eau et la glace en faisant croître des cristaux à partir de solutions aqueuses d'HCl. Nous allons rappeler rapidement les résultats de ces études, puis nous les discuterons.

i) Rappels sur les résultats des études portant sur le solidus. De Micheli et Iribarne (1963) ont étudiés le coefficient de partage de quelques électrolytes dans la glace. Ces auteurs ont trouvés un coefficient K de 0,003 pour une concentration du liquide égale à 1,8 x 10^{-5} fraction molaire. K augmente avec la concentration de la solution. Seidensticker (1972) a également mesuré K pour HCl. Il observe que la concentration de la glace ne peut pas dépasser 3,6 x 10^{-6} fraction molaire. K diminue de 2 x 10^{-2} à 1,8 x 10^{-4} lorsque la concentration du liquide augmente de 3 x 10^{-6} à 2 x 10^{-2} fraction molaire. Gross et al. (1977) ont mesuré le coefficient de partage dans des monocristaux formés à partir de solutions d'HCl. Ils obtiennent K = 0,0027 indépendant de la concentration du liquide et

pour une solution de concentration [HCl] = 0,16 mol/l. Wofsy et al. (1988) ont mesuré le coefficient de partage durant la solidification de solution d'HCl entre -6 et -66 °C. Ils trouvent K = 0,3 indépendant de la concentration du liquide.

Les concentrations de solidus que l'on peut calculer à partir de chacune de ces études sont représentées à la Figure IV-10. Comme on peut l'observer, ces résultats montrent des désaccords importants. Nous pouvons soupçonner que des artefacts expérimentaux soient à l'origine de ces différences dans les résultats.

ii) Discussion. Toutes ces mesures de coefficient de partage ont été effectuées par croissance de cristaux de glace à partir de solutions d'HCl. A cause du rejet de HCl par la glace (K < 1), une couche concentrée d'HCl apparaît à l'interface solide-liquide. Le gradient de concentration d'HCl qui se développe dans le liquide induit un phénomène de diffusion (Figure IV-13). Le coefficient de partage mesuré dans ce cas est celui du partage qui s'opère entre la glace et cette couche de liquide, soit $K = \frac{C_o}{C_l}$ dans le cas de la Figure IV-13.

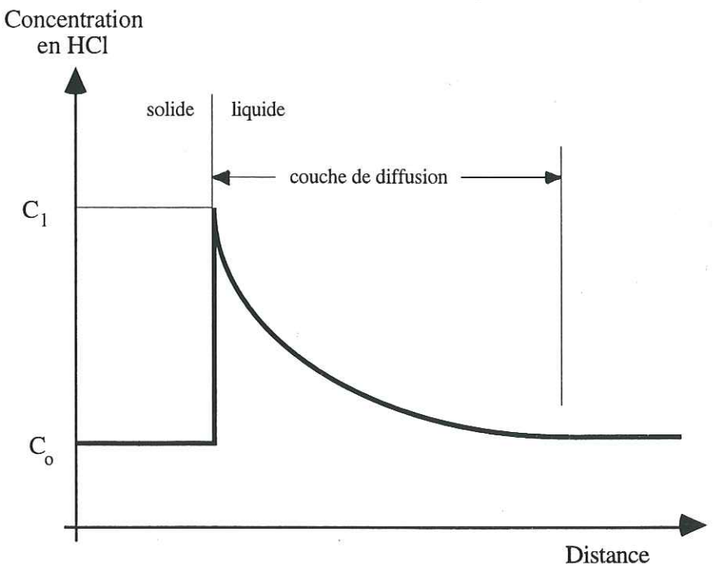

Figure IV-13. Variation de la concentration en HCl dans le liquide devant le front de solidification. C_o est la concentration du solide, C_l est la concentration du liquide à l'interface.

BIBLIOTHÈQUE SCIENCES GRENOBLE UNIVERSITAIRE

La distribution du soluté HCl dans le liquide est déterminée par la diffusion en phase liquide, la convection naturelle ou l'agitation mécanique du liquide lorsque ce processus est appliqué pour réduire le gradient de concentration proche de l'interface. Les deux cas extrêmes du mélange parfait du soluté dans le liquide (Christian, 1965) et du transport du soluté par diffusion (Tiller et al., 1953) ont été étudiés de manière théorique. Les études expérimentales de Wofsy et al. (1988), De Micheli et Iribarne (1963), Seidensticker (1972), et Gross et al. (1977) ont essayé de se placer dans des conditions proches des ces deux cas théoriques où le coefficient de partage a été calculé.

iii) Les artefacts de mesure du coefficient de partage. Dans les expériences de Seidensticker (1972), la quantité d'HCl rejetée à l'interface est supposée être transportée par diffusion. Dans ce cas, le coefficient de partage K est déterminée à partir de la concentration du liquide à l'interface (C_l). Celle-ci est déterminé d'après les calculs théoriques de Tiller et al. (1953) qui s'appliquent dans ce cas. Cependant, les expressions fournies par Tiller supposent que K ne dépend pas de la concentration (K est une constante). Cette hypothèse n'est pas vérifiée par les résultats de Seidensticker dans lesquels K décroît de 4×10^{-2} à 2×10^{-4} lorsque la concentration du liquide augmente de 3×10^{-6} à 2×10^{-2} fraction molaire. La valeur calculée de la concentration du liquide à l'interface et le coefficient de partage sont donc discutables. La plus forte solubilité d'HCl dans la glace mesurée par Seidensticker est de 3×10^{-6} fraction molaire obtenue pour une concentration dans le liquide de 0,014 fraction molaire. Au delà de cette concentration, Seidensticker observe une instabilité lors de la croissance de la glace et les cristaux deviennent troubles. Comme on l'observe souvent en métallurgie lors de la solidification des alliages (Dorlot et al., 1986), le phénomène de surfusion structurale intervient. En avant du front de solidification, la composition du liquide varie dans la couche de diffusion de C_o à C_l (Figure IV-14 **A**). Par conséquent, la température du liquide varie également dans cette couche de diffusion (en accord avec le liquidus) de θ_s à θ_l (Figure IV-14 **B**). Cependant, la température réelle du liquide est gouvernée par la vitesse de refroidissement imposée et la conductivité thermique du milieu. Ces deux paramètres imposent un gradient de température représenté par la droite E sur la Figure IV-14 **C**). La zone où la température est inférieure à la température du liquidus est en surfusion: c'est la zone de surfusion structurale. Dans cette région, il y a instabilité, l'interface de solidification ne peut rester plane et la croissance devient dendritique. Ce type de croissance cristalline est à l'origine de la ségrégation c'est à dire la distribution non uniforme du soluté dans le solide. Lors de la solidification, du liquide se trouve emprisonné entre les branches de dendrites et n'est plus en contact avec le reste du liquide (Figure IV-15). Ce liquide est très riche en soluté.

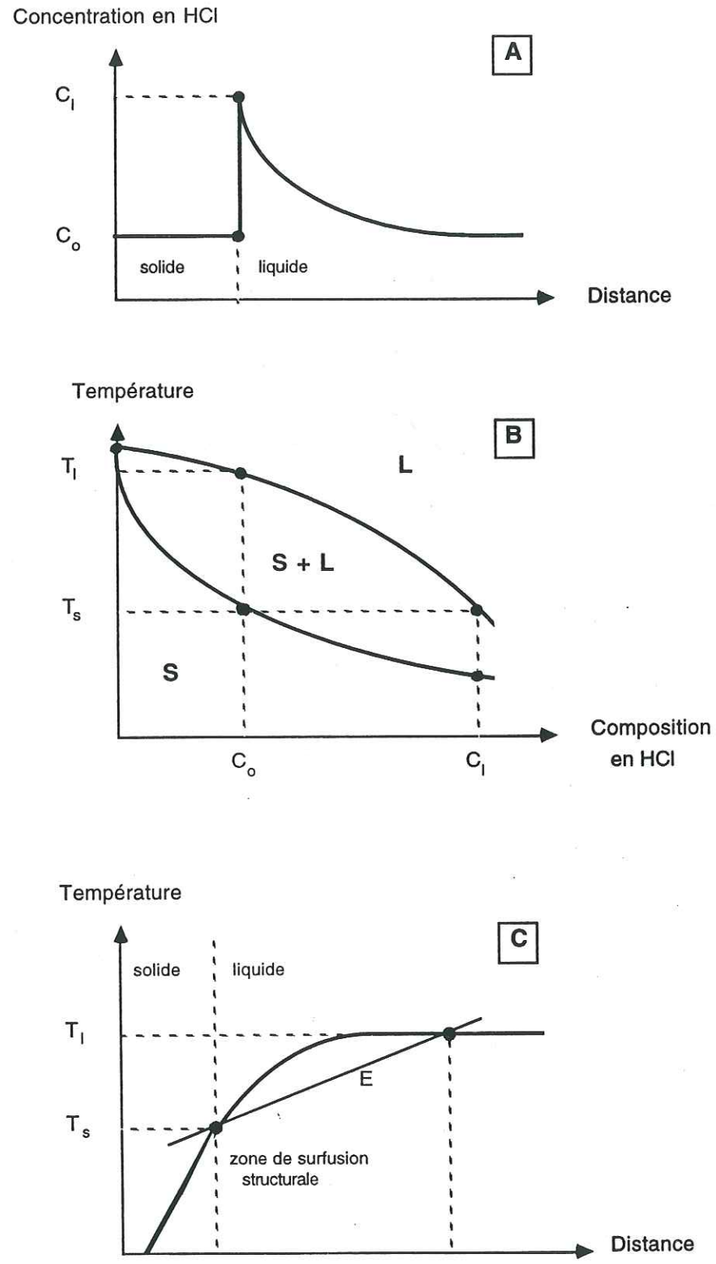

Figure IV-14. Représentation de la surfusion structurale. **A** Variation de la concentration du soluté en avant du front de solidification. **B** Diagramme de phase température-composition du système. **C** Profils de température en avant du front de solidification.

Dans le cas de la glace et du système HCl/H_2O, ces inclusions peuvent demeurer liquides jusqu'à des température de -50 °C.

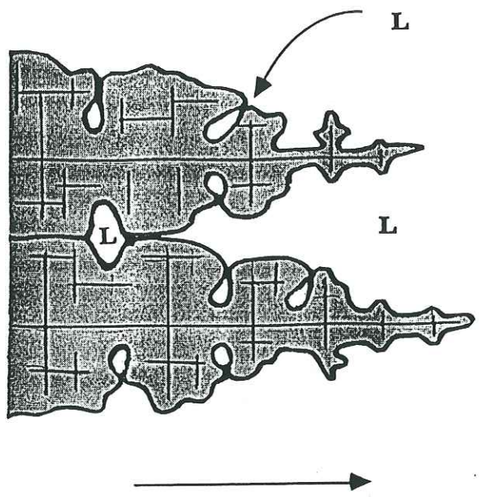

Figure IV-15. Solidification dendritique. Des inclusions liquides se trouvent piégées entre les branches des dendrites.

Dans le but de limiter les effets de l'interface de solidification sur le partage d'HCl entre la glace et l'eau, De Micheli et Iribarne (1963) et Gross et al. (1977) ont effectué à des expériences à très faible vitesse de solidification et en agitant le liquide au voisinage de l'interface de solidification. Les résultats qu'ils obtiennent sont en bon accord avec ceux de Seidensticker ($K = 3 \times 10^{-3}$ pour une composition du solidus de 2×10^{-6} fraction molaire). Par contre, dans ces résultats, K est indépendant de la concentration. Dans ce type d'expérience, il n'est pas du tout évident que le liquide soit parfaitement homogène en composition et l'on ne peut pas exclure l'existence une couche riche en HCl en avant du front de solidification (Hobbs, 1974). Dans ces cas, le coefficient de partage mesuré est toujours le coefficient de partage effectif qui surestime la vrai valeur de K.

Le coefficient de partage de 0,3 mesuré par Wofsy et al. (1988) est en désaccord total avec les précédents résultats. Apparemment, ces auteurs n'étaient pas au courant des bien plus faibles valeurs mesurées antérieurement et des difficultés expérimentales dues au fractionnement du soluté lors de la solidification.

Dans la pratique, la solidification d'un système binaire peut rarement se produire à l'équilibre thermodynamique en raison de ce processus de fractionnement du soluté à la

frontières liquide-solide. Un cristal qui croît à partir d'une solution peut incorporer le soluté de manière non homogène comme le montre l'étude de Oguro et Igashi (1971). Ces auteurs ont fait croître des cristaux de glace à partir de solutions d'ammoniaque. Ils ont observé à la surface du cristal un nombre plus important de boucles de dislocations que sur des cristaux de glace pure synthétisés dans les mêmes conditions. Lors de la croissance cristalline, le déplacement du front de solidification s'effectue de manière non continue par la propagation de marches. Celles-ci sont souvent générées à la surface de la glace par des défauts émergeants comme des dislocations vis (Hobbs, 1974). De telles marches ont été observées à la surface de la glace par Ketcham et Hobbs (1968) avec une hauteur pouvant atteindre 1 µm. Oguro et Igashi expliquent leurs observations par le fait que le soluté est redistribué sur la tranche des ces marches qui se propagent. Cette accumulation de soluté retarde la propagation de la marche. La marche suivante rattrape la marche ralentie et recouvre alors l'ensemble en piégeant un excès de soluté.

Ce processus intervenant à l'échelle microscopique est susceptible d'incorporer plus de soluté que ne le prévoit l'équilibre thermodynamique et n'est donc pas détectable à l'échelle macroscopique comme peut l'être l'inclusion interdendritique. Le coefficient de partage mesuré dans ces conditions est donc systématiquement surestimé. Ces processus d'inclusions ont certainement eut lieu dans les expériences de Wofsy et al. (1988). La détermination de la composition du solidus à partir de mesures du coefficient de partage est donc sujette à plusieurs artefacts expérimentaux. Ces artefacts ne sont pas présents dans nos expérimentations relatives à l'équilibre solide-gaz.

L'étude de Wolff et al. (1989) déjà citée pour l'étude du coefficient de diffusion fournit une valeur du solidus de $1,8 \times 10^{-4}$ fraction molaire à -20 °C. Cette valeur est en fait la limite de détection de la microsonde X utilisée. Même si cette valeur n'est qu'une limite supérieure, elle est en accord avec nos résultats.

iv) Variation du coefficient de partage avec la température. Le coefficient de partage calculé à partir de nos données expérimentales ($K \approx 10^{-4}$ entre 0 et -73 °C) est inférieur à toutes les valeurs données par les études antérieures. Nous trouvons également que K varie avec la température et que la tendance de variation s'inverse vers 270 K. Ceci s'explique principalement par la différence des valeurs de n entre les solutions aqueuses et les solutions solide. Wofsy et al. (1988) ont relié la variation de K avec la température à la différence entre les enthalpie partielles molaire d'évaporation et de sublimation de HCl par la relation suivante:

$$2\frac{d\ln K}{d(1/T)} = \frac{\Delta h^s_{HCl} - \Delta h^v_{HCl}}{R} \qquad \text{(E IV-24)}$$

Cependant, Wofsy et al. utilisent l'hypothèse que $n = 2$ dans la relation (E IV-14), ce qui n'est pas confirmé par nos données. En reconsidérant l'équation proposée par Wofsy et al. avec cette fois 2 valeurs distinctes pour n dans les solutions solides et les solutions aqueuses (n_l pour le liquide et n_s pour le solide), on aboutit à la relation suivante (Annexe 5):

$$n_l \frac{d\ln K(T)}{d(1/T)} = \frac{\Delta h^s_{HCl} - \Delta h^v_{HCl}}{R} + (n_l - n_s)\frac{d\ln S(T)}{d(1/T)} \qquad \text{(E IV-25)}$$

où S(T) est la composition du solidus. Comme on peut le remarquer dans la Figure IV-11, K augmente rapidement lorsque la température tends vers 0 °C. Cette variation est expliquée par la relation (E IV-25). Aux températures voisines de 273 K, HCl est incorporé à dilution infinie dans le liquide: l'enthalpie molaire partielle d'évaporation d'HCl est constante (Δh^v_{HCl} = 74 kJ/mol) and n_l = 2 (calculée d'après les résultats de Fritz et Fuget, 1956). Dans la phase solide, on a Δh^s_{HCl} = 63,7 kJ/mol et n_s = 2,73. On a donc finalement $\frac{d\ln K}{d(1/T)} < 0$. Plus précisément, on peut démontrer à partir de la loi d'abaissement du point de fusion, que au voisinage de 0 °C, le coefficient de partage varie en $\left(\frac{1}{\theta}\right)^{n_s - n_l + 1}$, ce qui est confirmé par la Figure IV-11 lorsque la température θ (°C) tends vers 0°C. A plus basses températures (entre 270 et 230 K c'est à dire. pour une composition du *liquidus* entre 10^{-2} et 10^{-1} fraction molaire), on observe d'après les résultats de Fritz and Fuget que n_l augmente ($n_l > 2{,}73$) et Δh^v_{HCl} diminue ($\Delta h^v_{HCl} < 64$ kJ/mol à 230 K). On a donc $\frac{d\ln K}{d(1/T)} > 0$ (relation E IV-25). La dérivée $\frac{d\ln K}{d(1/T)}$ s'annule à une température voisine de 270 K où n a approximativement la même valeur dans le liquide et dans le solide soit 2,73. La relation (E IV-25) montre clairement que la variation du coefficient de partage est reliée aux nombres de défauts ($n_l - n_s$) créés lors de l'incorporation de HCl dans le réseau de la glace et à Δh^v_{HCl}, qui varie avec la température. Les paramètres n_s et Δh^s_{HCl} dans le solide ne varient pas comme le montre nos données expérimentales (dilution infinie). Dans le liquide au contraire, ces mêmes paramètres varient et le changement de tendance dans les variations du coefficient de partage reflètent les changements d'interaction entre HCl et H_2O en phase liquide au fur et à mesure que la température et la composition de la solution varient ensemble le long de la frontière liquide-solide.

-c- Mécanisme d'incorporation

i) Structure de la glace. La glace cristallise dans le groupe d'espace *P6₃/mmc* (symboles d'Hermann et Mauguin). La maille est hexagonale, l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé est l'axe $\vec{c}$ (0001). Le type de centrage est primitif. Les paramètres de maille sont a = 4,523 Å et c = 7,367 Å ce qui donne un rapport c/a = 1,629 voisin de la valeur 1,633 correspondant à l'empilement hexagonal compact. Le motif associé à chaque noeud du réseau est constitué de 4 atomes d'oxygène . La Figure IV-16 représente la maille élémentaire et les positions des 4 atomes composant le motif.

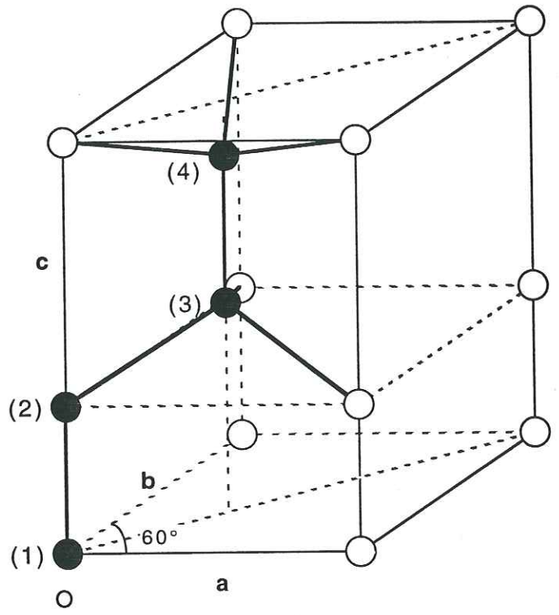

Figure IV-16. Maille hexagonale de la glace I_h. Les sphères noires représentent les positions des quatre atomes d'oxygène composant le motif de la maille élémentaire.

La coordinence est de 4 (nombre de premiers voisins). Les deux atomes d'hydrogène associés à l'atome d'oxygène sont situés sur deux des quatre axes oxygène-oxygène. La présence de deux atomes d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène constitue un défaut de Bjerrum de type D. L'absence d'atome d'hydrogène constitue un défaut de Bjerrum de type L. Dans la glace pure, les deux défauts sont généralement associés. Ces défauts de Bjerrum peuvent être décrits comme un défaut d'orientation des molécules d'eau dans le réseau de la glace. L'énergie d'une paire de défauts L-D est estimée à 67,4 kJ/mol (Hobbs, 1974).

ii) Mécanisme d'incorporation. En faisant l'hypothèse que la molécule HCl se substitue dans le réseau à une molécule d'eau (Figure IV-17), on remarque qu'il y a simultanément création d'un défaut L dans le réseau. Il manque en effet un atome d'hydrogène entre 2 atomes d'oxygène voisins.

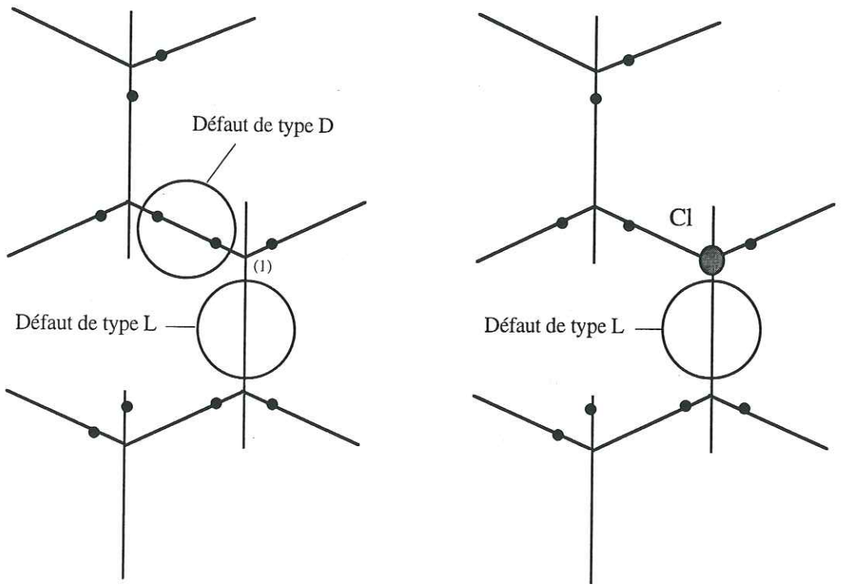

Figure IV-17. Représentation des défauts de Bjerrum dans la glace. A gauche: paire de défauts L-D associée à la rotation de la molécule d'eau (1). A droite: apparition d'un défaut de Bjerrum L suite à l'incorporation d'une molécule d'HCl en substitution dans le réseau de la glace (la molécule d'HCl n'est pas dissociée).

Une fois incorporé dans le réseau en site substitutionnel, si HCl se comporte comme un électrolyte fort et s'ionise totalement on peut remarquer (Figure IV-18) qu'il y a formation d'un défaut ionique H_3O^+.

Des données de spectroscopie infrarouge relatives à l'incorporation de HCl à la surface de la glace semblent confirmer cette hypothèse de dissociation (Horn et al., 1992; et Delzeit et al., 1993). Des mesures de conductivité électrique basses fréquences effectuées par Young (1968) laissent aussi supposer que HCl est dissocié (Seidensticker, 1972). Afin de vérifier cette hypothèse de dissociation, on peut calculer le coefficient de partage de manière théorique en fonction du nombre d'entités (HCl, Cl^-, H_3O^+, Défaut de Bjerrum L) créées lors de l'incorporation substitutionnelle de HCl dans le réseau de la glace (Seidensticker, 1972).

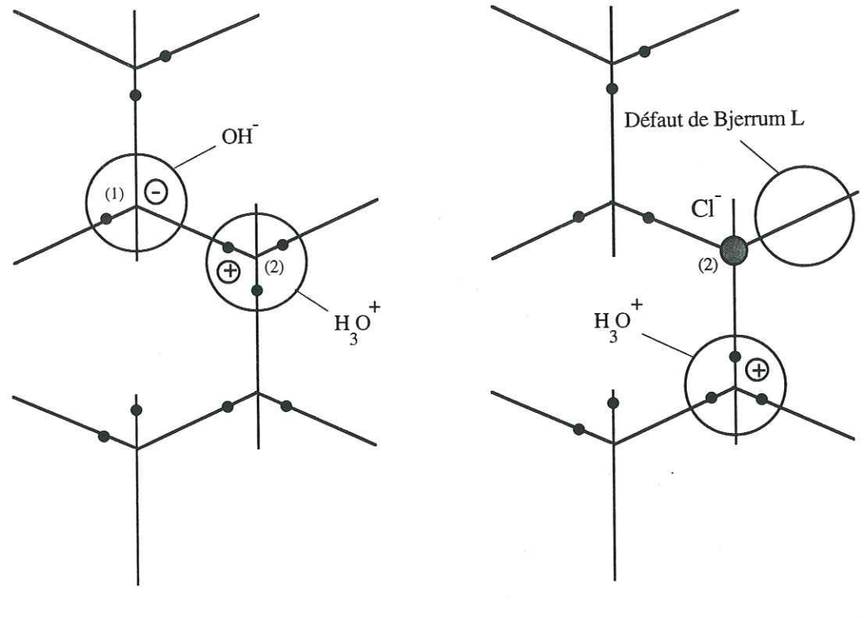

Figure IV-18. Représentation des défauts ioniques dans la glace. A gauche: paire de défauts ioniques H_3O^+ et OH^- associée au déplacement d'un proton de (1) en (2). A droite: apparition d'un défaut de Bjerrum L et d'un défaut ionique H_3O^+ suite à l'incorporation substitutionnelle d'une molécule d'HCl et à sa dissociation.

Si n_s indique le nombre d'entité, on peut écrire symboliquement l'équilibre thermodynamique entre HCl_{gaz} et HCl en solution solide dans la glace:

$$HCl_{gaz} \longleftrightarrow [HCl]^{\infty}_{glace} = \sum_{i}^{n_s} Ei \qquad (E_s)$$

où E_i désigne une entité parmi HCl, Cl^-, H_3O^+, et un défaut de Bjerrum L. En faisant l'hypothèse que les concentrations initiales en défauts ioniques et en défauts de Bjerrum L sont négligeables devant celles introduites par HCl, la concentration de ces défauts est égale à celle d'HCl dans la glace, X_{HCl}. On peut donc écrire la loi d'action de masse pour cet équilibre sous la forme:

$$K_{E_s} = \frac{(X^s_{HCl})^{n_s}}{\frac{P_{HCl}}{P_o}} \qquad \text{(E IV-26)}$$

où P_o = 1 atm. On retrouve dans cette équation que la pression partielle est proportionnelle à $(X^s_{HCl})^{n_s}$ comme dans l'équation (E IV-14). Si l'on considère cette fois l'équilibre solution aqueuse-gaz, on peut écrire un équilibre thermodynamique (E_l) analogue à (E_s) et l'on obtient sa constante d'équilibre par:

$$K_{E_l} = \frac{(X^l_{HCl})^{n_l}}{\frac{P_{HCl}}{P_o}} \qquad \text{(E IV-27)}$$

où X^l_{HCl} désigne la fraction molaire de HCl dans la phase aqueuse et n_l le nombre d'entités crées lors de l'incorporation de HCl dans la phase aqueuse (n_l = 2 pour les 2 entités Cl^- et H^+). Si l'on se place à la fusion, (équilibre liquide-solide), les pressions partielles d'HCl sont égales et les compositions du liquide et du solide sont respectivement celles du liquidus, L, et du solidus, S. On a donc:

$$\frac{L^{n_l}}{K_{E_l}} = \frac{S^{n_s}}{K_{E_s}} \qquad \text{(E IV-28)}$$

Le coefficient de partage K est donc:

$$K = \frac{S}{L} = \left(\frac{K_{E_s}}{K_{E_l}}\right)^{\frac{1}{n_s}} (L)^{\left(\frac{n_l - n_s}{n_s}\right)} \qquad \text{(E IV-29)}$$

Si HCl est en site substitutionnel et totalement dissocié dans la glace, n_s = 3. En supposant HCl à dilution infinie dans le solide et dans le liquide (donc T voisin de 273 K), on a $\frac{K_{E_s}}{K_{E_l}}$ qui est indépendant de la température, et par conséquent $K \propto L^{-\frac{1}{3}}$. Ce résultat relatif au coefficient de partage est confirmé par les expériences de Seidensticker (1972). En revanche, cette valeur de n n'est pas confirmée par nos résultats expérimentaux. D'après nos données, si HCl est en site de substitution, il ne peut être que partiellement dissocié.

HCl est donc probablement incorporé en site interstitiel. Dans ce cas, la détermination de la nature et de la concentration des défauts introduits dans le réseau n'est pas évidente car cette position interstitielle risque d'introduire des distorsions du réseau (Gross, 1987). Pour répondre à cette question, des informations structurales pourrait être obtenues par spectroscopie d'absorption X (EXAFS) sur des échantillons de glace dopés en HCl.

-d- Solubilité dans le domaine des solutions solides

Comme le montre la Figure IV-9, les solubilités prévues par nos données expérimentales sont bien plus faibles que celle annoncées dans les études antérieures. Molina et al. (1987) ont trouvé une forte solubilité comprise entre 3 x 10^{-3} et 10^{-2} fraction molaire à 200 K dans la gamme de pression partielle 1,33/133 Pa. Cependant, comme le montre la Figure IV-9, ces conditions expérimentales ne correspondent pas au domaine de stabilité des solutions solides HCl-H_2O. Dans les conditions expérimentales adoptées par Molina et al. (T = 200 K et P_{HCl} variant entre 1,33 et 133 Pa) la phase attendue à l'équilibre thermodynamique n'est pas la glace mais le trihydrate d'HCl. (X_{HCl} = 0,25). La très forte solubilité mesurée peut donc s'expliquer par la formation d'un film de trihydrate d'HCl à la surface de l'échantillon de glace.

Le diagramme de phase proposé par Wofsy et al. (1988) repose sur le coefficient de partage qu'il ont mesuré et une hypothèse sur la valeur de Δh^s_{HCl}. Ce diagramme prévoit une solubilité d'environ 0,02 fraction molaire dans les conditions rencontrées en hiver dans la stratosphère polaire (200 K et 1,3 x 10^{-5} Pa). Comme nous l'avons souligné plus haut (partie IV-2.3 -b-), ce coefficient de partage de 0,3 est sans doute incorrect. De plus l'hypothèse de prendre pour l'enthalpie molaire partielle de sublimation de HCl, Δh^s_{HCl}, la valeur de l'enthalpie molaire partielle d'évaporation fournie par les données de Fritz et Fuget (1956), n'est pas justifiée par nos résultats.

Dans une première publication, Hanson et Mauersberger (1988) ont étudié directement la pression partielle d'HCl en équilibre au dessus de film de glace formés par condensation de vapeur d'eau. Ces films de glace sont exposés à une pression partielle d'HCl à 200 K. Après un temps d'équilibre de quelques minutes (que les auteurs estiment suffisant), le film de glace est évaporé et sa composition est mesurée par spectrométrie de masse. Pour interpoler leurs données (couples de valeurs pression partielle-composition) obtenues à de faibles pression partielle d'HCl (10^{-7} - 6 x 10^{-6} Torr), Hanson et Mauersberger utilisent en plus le point eutectique comme point "haute pression". La composition de la glace à l'eutectique est calculée avec le coefficient de partage de Wofsy et al. (1988). L'interpolation de ces données puis leur extrapolation à plus basses pressions partielles permet aux auteurs de prédire pour HCl une solubilité dans la glace de 3 x 10^{-4} fraction molaire dans les conditions stratosphériques. Comme nous l'avons déjà indiqué, le coefficient de partage de Wofsy et al. (1988) est sans aucun doute surestimé et la solubilité annoncée par Hanson et Mauersberger est donc discutable. De plus, le temps d'équilibre utilisé suppose que HCl diffuse en moins de 1 s dans les films de glace de 1 µm. Notre coefficient de diffusion (10^{-12} cm^2/s à -15 °C) suggère que le volume des substrats de glace n'est pas en équilibre avec la phase gazeuse. En utilisant un coefficient de diffusion

de 10^{-12} cm^2/s pour un polycristal à 200 K, le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre serait supérieur à 3 heures.

Dans une seconde étude, Hanson et Mauersberger (1990) ont démontré l'existence de ce problème expérimental. En utilisant des substrats de glace de différentes masses (donc de différents rapport surface/volume), ils ont montré qu'ils ne pouvaient pas distinguer l'équilibre de la surface de la glace de l'équilibre du volume entier des substrats. Les auteurs ont proposé une autre méthode pour déterminer la solubilité (Figure IV-19).

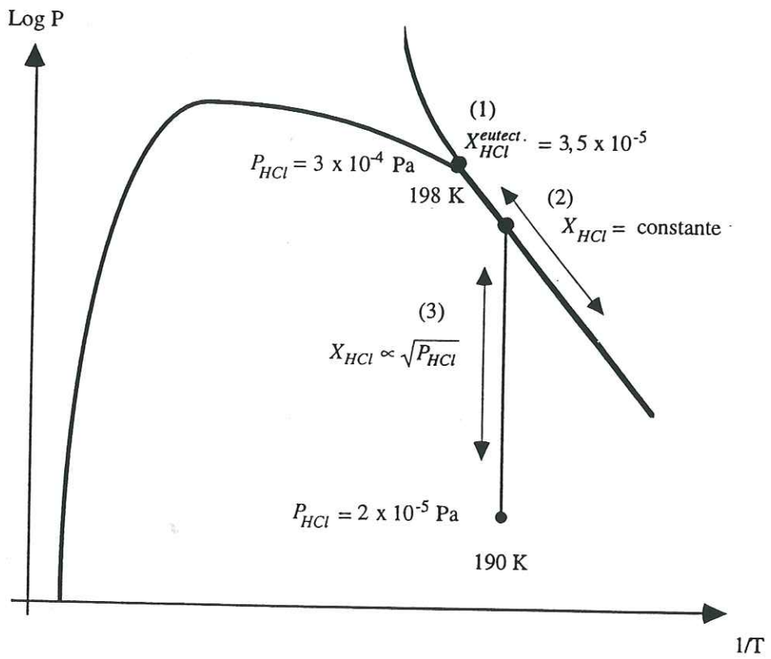

Figure IV-19. Méthode de calcul de la solubilité utilisée par Hanson et Mauersberger (1990). **(1)** Calcul de la composition de la glace au point eutectique = composition du liquide eutectique (0,1285) x coefficient de partage (0,0027). **(2)** Extrapolation de la composition de la glace à plus basse température et pression partielle sur la frontière glace-hexahydrate d'HCl (X_{HCl} = constante). **(3)** Extrapolation à température constante à plus basse pression partielle ($X_{HCl} \propto \sqrt{P_{HCl}}$).

Hanson et Mauersberger proposent d'abord de déterminer la pression partielle d'HCl à la frontière entre la glace et l'hexahydrate d'HCl. Celle-ci est estimée expérimentalement à 3 x 10^{-4} Pa à 190 K. Ils font ensuite l'hypothèse que la solution solide en équilibre avec l'hexahydrate à 190 K a la même composition que la glace au point eutectique (198 K). Cette composition est calculée à l'aide du coefficient de partage (0,0027) mesuré par Gross et al. (1977), soit 3,5 x 10^{-4} fraction molaire. En faisant l'hypothèse qu'à température

constante, P_{HCl} est proportionnel à $(X_{HCl})^2$ (n_s = 2) dans la solution solide, ils trouvent une solubilité de 9 x 10^{-5} fraction molaire à 190 K sous une pression de 2 x 10^{-5} Pa.

Dans les mêmes conditions, nos données (équation E IV-16) donnent une solubilité de 3 x 10^{-5} fraction molaire. L'accord entre ces deux résultats peut être considéré comme raisonnable car la valeur calculée par Hanson et Mauersberger est en fait une limite supérieure. D'abord parce que la composition de la glace à l'eutectique (étape **(1)** du calcul) est certainement inférieure. Le coefficient de partage de Gross et al. de 0,0027 est sans doute surestimé. Notre valeur de K (6 x 10^{-4} au point eutectique) donne une composition de la glace bien plus faible de 7,7 x 10^{-5} fraction molaire. Ensuite, dans l'étape **(2)** du calcul, la composition du solvus décroît probablement avec la température sous le palier eutectique ce qui est généralement le cas pour les systèmes binaires qui présentent un défaut de miscibilité à l'état solide (Lupis, 1983). Cette décroissance de la composition du solvus avec la température est également suggérée par La Figure IV-9 où les courbes d'iso-solubilité et la frontière glace-hexahydrate ne sont en fait pas parallèles. Enfin, dans la dernière étape **(3)** du calcul, nos données suggèrent une valeur plus élevée pour n_s ce qui diminuerait la valeur proposée par Hanson et Mauersberger.

Ces trois éléments explique bien pourquoi ces auteurs ont estimés une valeur trop élevée pour la solubilité dans les conditions stratosphériques.

Conclusion. Les études antérieures portant sur la composition des solutions solides d'HCl dans la glace ont été confrontées à nos données. La principale raison susceptible d'expliquer la dispersion des résultats disponibles est certainement le fait que ces études ont utilisé les équilibres solide-liquide pour prédire les équilibres solide-gaz. Même si la thermodynamique permet de tels calculs, les mesures de coefficient de partage solide-liquide sont souvent difficiles en raison d'instabilités à l'interface liquide-solide lors de la solidification. Notre méthode d'étude directe de l'équilibre solide-gaz permet d'éviter ces artefacts. En revanche, notre mesure du coefficient de diffusion est affectée par la présence des courts-circuits de diffusion, probablement des sous-joints.

IV-3 Système HNO_3/H_2O

IV-3.1 Traitement des profils de diffusion

-a- Correction des blancs

Lors de l'expérience de détermination des blancs, nous avons procédé de manière analogue à HCl. Nous avons mesuré le contenu en nitrate de 10 tranches de sections comprises entre 25 et 250 µm. Le résultat est présenté au Tableau IV-7.

Tableau IV-7. Niveau de blanc de nitrate et sa variation due à notre protocole de découpe pour des sections de 25, 50, 100 et 250 µm.

épaisseur des sections	25 µm	50 µm	100 µm	250 µm
teneur moyenne en nitrate (10^{-8} fraction molaire)*	1,1	1,0	0,6	0,8
σ_{blanc} (10^{-8} fraction molaire)	0,9	0,8	0,7	0,8

* Pour une masse de copeaux de 50 mg (premières tranches) la quantité de nitrate est donc de 3,1 x 10^{-11} mole et la variance de 2,5 x 10^{-11} mole.

Ces quantités moyennes de nitrate ont été retranchées aux quantités mesurées dans les profils de diffusion avant le calcul des concentrations dans la glace.

-b- Mise en évidence des courts-circuits de diffusion

Les sous-joints présents dans les échantillons de glace ont également perturbé les profils de diffusion d'HNO_3. Les profils obtenus ont également montré une déviation par rapport à l'équation (E IV-5). Cependant, cet écart n'est significatif qu'à plus grande distance de l'interface de diffusion typiquement 300 µm au lieu de 200 µm pour HCl. La Figure IV-20 présente un profil de diffusion où apparaissent 2 parties du profil correspondant au 2 régimes de diffusion (régimes **A** et **B**, paragraphe IV-2.1 -d-).

Comme pour HCl, on peut donc s'attendre à ce que les coefficients de diffusion mesurés soient affectés par la présence des sous-joints (dans une moindre mesure probablement) et que les valeurs soient surestimées.

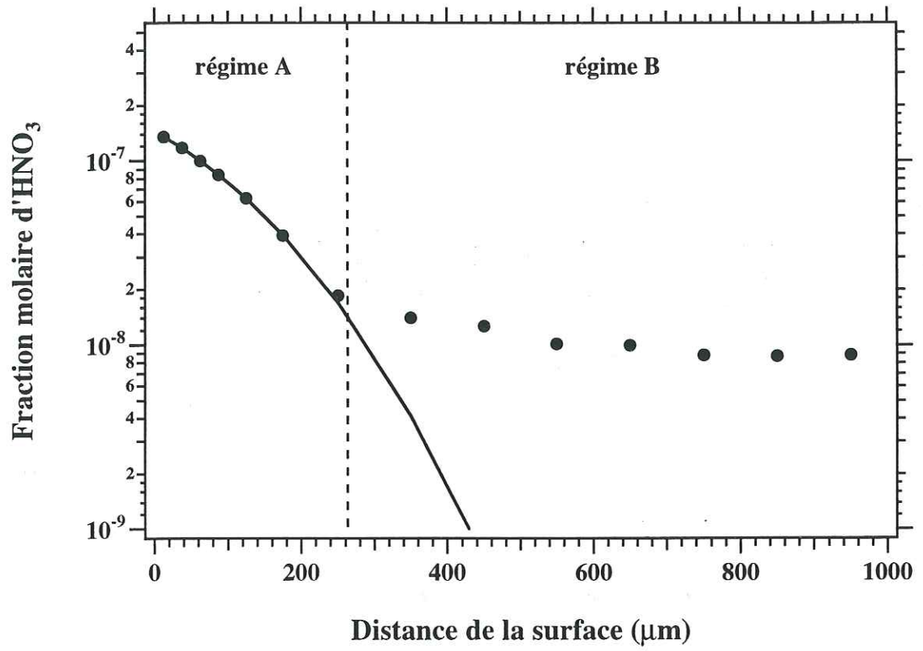

Figure IV-20. Exemple de profil de diffusion obtenu pour HNO_3: profil de diffusion n° 6 corrigé des blancs. Les points sont les concentrations expérimentales. La courbe en trait continu est l'interpolation des données en utilisant les 5 premiers points du profil.

-c- Calcul du coefficient de diffusion et de la solubilité

Nous avons appliqué la méthode de calcul utilisée pour HCl à savoir le calcul par ajustement de la fonction d'erreur. L'ensemble des résultats est présenté au Tableau IV-8. Le détail des profils de diffusion est donné à l'Annexe 4. Les coefficients de diffusion obtenus entre -8 et -15 °C sont un à deux ordres de grandeur supérieurs à ceux mesurés pour HCl. En revanche, les solubilités sont beaucoup plus faibles, inférieures d'un facteur environ 25 aux solubilités mesurées pour HCl dans les mêmes conditions de températures et de pression.

Tableau IV-8. Résultats des expériences de diffusion de HNO_3 gazeux dans la glace

Numéro d'expérience	1	2	15	16	3	4	5	6	7
Température (°C)	-8	-8	-8	-8	-15	-15	-15	-15	-15
Direction relativement à l'axe $\vec{c}$	//	⊥	//	⊥	//	//	⊥	//	//
P_{HNO_3} (10^{-3} Pa)	1,28	1,28	0,426	0,426	8,56	4,3	4,3	1,06	0,534
†Temps de diffusion (10^6s)	0,59	0,59	0,83	0,83	0,58	0,58	0,58	1,14	1,27
‡X_{HNO_3} (10^{-7} fraction molaire)	0,670	0,719	0,529	0,48	2,86	2,25	2,0	1,44	0,831
Coefficient de diffusion (10^{-12} cm²/s)	223	261	247	235	110	76	84	112	97

Numéro d'expérience	8	9	10	11	12	13	14	17£	18£
Température (°C)	-15	-25	-25	-25	-25	-35	-35	-35£	-35£
Direction relativement à l'axe $\vec{c}$	⊥	⊥	//	⊥	//	⊥	//	//	⊥
P_{HNO_3} (10^{-3} Pa)	0,534	4,29	4,29	0,716	0,716	0,618	0,618	2,13	2,13
†Temps de diffusion (10^6s)	1,27	1,29	1,29	1,63	1,63	0,83	0,83	1,33	1,33
‡X_{HNO_3} (10^{-7} fraction molaire)	0,987	3,89	3,23	1,63	1,7	2,73	2,41	4,68	4,02
Coefficient de diffusion (10^{-12} cm²/s)	109	46	57	69	63	11	19	31£	25£

// La direction de diffusion est parallèle à l'axe $\vec{c}$
⊥ La direction de diffusion est perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$
† 10^6 s ≈ 11,6 jours
‡ 10^{-7} fraction molaire d'HNO_3 ≈ 5 10^{-6} mol/l de glace à 0°C
£ pas de recuit après l'usinage et avant le dopage

Le fait que nous ayons mesuré de faibles solubilités associées à des coefficients de diffusion relativement élevés pourrait suggérer que la diffusion a seulement eut lieu dans les courts-circuits. En effet, comme indiqué au paragraphe IV-2.1 -d-, si le temps de diffusion est trop court, la distance de pénétration de l'espèce diffusante dans le réseau cristallin, $\sqrt{Dt}$, est négligeable devant la dimension, Λ, du réseau de courts-circuits (régime **C**). La diffusion s'effectue alors principalement dans ces défauts. Selon Philibert (1990), les profils de diffusion suivent la loi de Fick et donc l'équation (E IV-5) mais avec le coefficient de diffusion D' (D' > D) dans les défauts. Les profils de diffusion obtenus pour HNO_3 présentent cependant nettement 2 différentes parties (Figure IV-20) comme observé pour HCl. Ce type de profil est caractéristique des expériences se déroulant dans

le régime de diffusion **B** où la diffusion intervient à la fois dans le réseau cristallin et dans les courts-circuits.

Ces valeurs plus élevées du coefficient de diffusion (qui est le coefficient de diffusion apparent $D_{app.}$) nous ont permis d'utiliser généralement les 5 premiers points des profils pour réaliser les interpolations. Comme le montre la Figure IV-21, ces valeurs de $D_{app.}$ suivent approximativement une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 45 kJ/mol. Ces valeurs semblent donc ne pas être affectées par la présence et la variabilité des courts-circuits de diffusion. Ceci est certainement en relation avec les plus fortes valeurs de $D_{app.}$ observées pour HNO_3. Le coefficient de diffusion apparent $D_{app.}$ est certainement plus proche du coefficient de diffusion D pour HNO_3 que pour HCl (relation E IV-8) et on peut admettre $D_{HNO_3} \approx D_{app.}$. Un autre élément est que dans le cas de HNO_3, les cinq premiers points des profils de diffusion généralement utilisés dans la méthode d'interpolation appartiennent bien au régime de diffusion **A**. Pour HCl, le quatrième ou cinquième point doit se situer parfois dans le régime **C**, ce qui affecte probablement la valeur de D.

L'erreur analytique due aux erreurs d'étalonnage est de $\sigma_{calib.}$= 3,3 x 10^{-11} mol (pour un volume d'injection de 2 ml) et la variance des blancs est de σ_{blanc} = 2,5 x 10^{-11} mol). L'erreur analytique globale est donc donnée par $e = \sigma = \sqrt{\sigma^2_{calib.} + \sigma^2_{blanc}}$ = 4,4 x 10^{-11} mol. Cette erreur sur le contenu en nitrate donne une erreur sur la concentration de 1,5 x 10^{-8} fraction molaire et une limite de détection (2 x σ) de 3,0 x 10^{-8} fraction molaire dans les premières tranches (25 µm). Dans les sections plus profondes et plus larges (250 µm) cette limite de détection est de 7 x 10^{-9} fraction molaire. Deux profils de diffusion (n° 15 et 16) présentent des concentrations voisines de cette limite de détection.

La diffusion dans les sous-joints a été calculée en utilisant la queue des profils de diffusion et la loi de Fisher (E IV-12). Les résultats sont reportés au Tableau IV-9.

Tableau IV-9. Calcul du coefficient de diffusion $D'\alpha$ de HNO_3 dans les sous-joints.

Numéro d'expérience	1	2	6	7	10	14	17
Direction	//	⊥	//	//	//	//	//
Température	-8	-8	-15	-15	-25	-35	-35
Temps de diffusion (10^6 s)	0,59	0,59	1,14	1,27	1,29	0,83	1,33
D (10^{-12}cm²/s)[a]	223	261	112	97	46	19	31
D'α (10^{-5}cm²/s)	10,6	11,0	1,3	2,2	0,38	0,41	0,57
$D'\alpha/D$ (10^7)	4,7	4,0	1,2	2,2	0,8	2,1	1,8

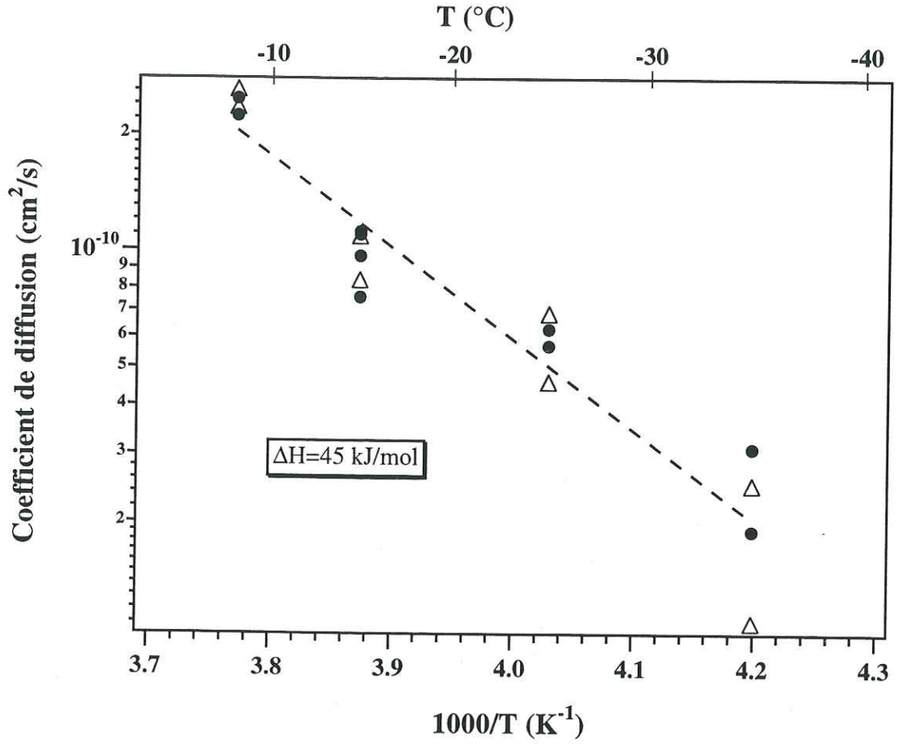

Figure IV-21. Coefficient de diffusion apparent en fonction de l'inverse de la température. $D_{app.}$ suit une loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation de 45 kJ/mol. On peut donc faire l'approximation $D_{HNO3} \approx D_{app.}$.

IV-3.2 Solubilité à l'équilibre thermodynamique

-a- Loi de dépendance en fonction de T et P_{HNO3}

Comme on l'a démontré pour HCl (paragraphe IV-2.2 -a-), la pression partielle d'HNO_3 est reliée à la température et à la solubilité par la relation suivante:

$$P_{HNO_3}\left(X_{HNO_3},T\right) = A_o\, e^{\left(-\frac{\Delta h^s_{HNO_3}}{RT}\right)}\left(X_{HNO_3}\right)^n \qquad \text{(E IV-31)}$$

où A_o est une constante, et le paramètre n et l'enthalpie partielle molaire de sublimation de HNO_3, $\Delta h^s_{HNO_3}$, sont supposés indépendants de la température. Ces trois paramètres ont été déterminés par les 2 méthodes utilisées pour HCl. La paramètre n a été considéré

comme indépendant de la composition car HNO_3 peut être considéré, comme HCl, à dilution infinie dans la glace. Afin de déterminer la valeur de n, nous avons interpolé nos données pour chaque température par la relation (E IV-14) et reporté les résultats au Tableau IV-10 et à la Figure IV-22 où log X_{HNO3} a été tracée en fonction de log P_{HNO3}. Nous avons également considéré que n est indépendant de la température. Nos données obtenues à -8 °C fournissent une valeur de n, 3,21, significativement différente des valeurs obtenues pour les autres jeux de température. En fait, cette valeur de n à -8 °C est obtenue comme à -25 °C et -35 °C avec seulement 2 pressions d'HNO_3. De plus, ces valeurs sont les moins fiables car les concentrations mesurées dans ces profils sont très faibles, voisines de la limite de détection. En tenant compte des erreurs analytiques, cette valeur de 3,21 nous parait trop singulière par rapport au 3 autres et nous avons décidé de prendre pour n la valeur moyenne sur les 3 autres températures soit 2,3.

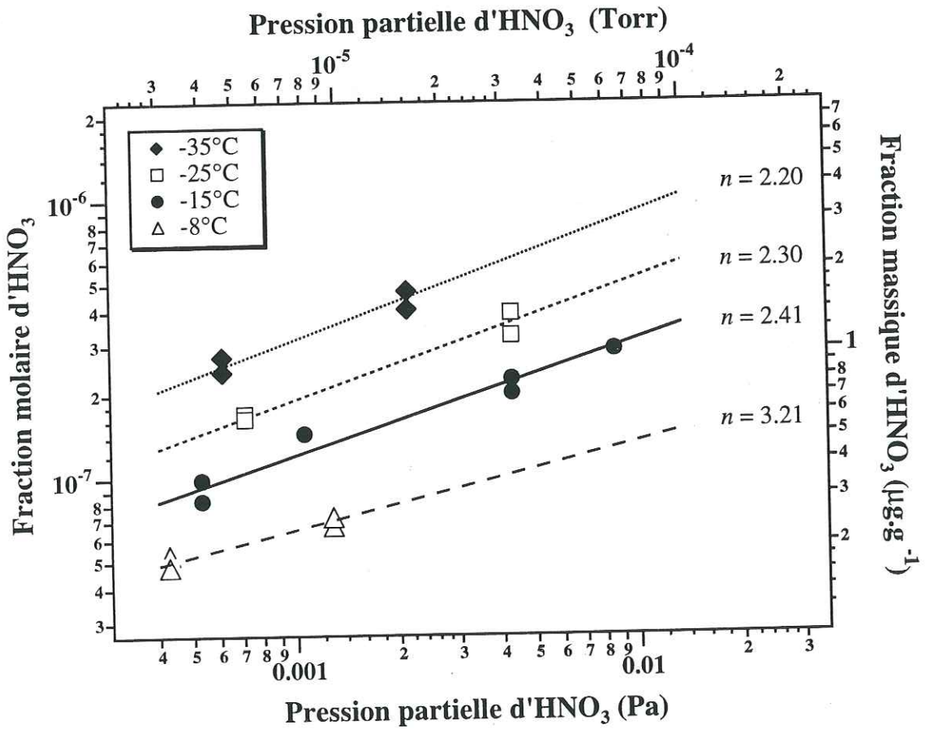

Figure IV-22. Solubilité à l'équilibre de HNO_3 dans la glace (exprimée en fraction molaire et en fraction massique) en fonction de la pression partielle d'HNO_3 P_{HNO_3} (en Pascal). Pour chaque température, les données ont été interpolées par l'équation (E IV-14).

Tableau IV-10. Interpolation des données par l'équation (E IV-14) pour chaque de température.

Température (°C)	-8	-15	-25	-35
Nombre de profil de diffusion	4	6	4	4
A(T) (Pa)	$1,09 \times 10^{20}$	$5,31 \times 10^{13}$	$2,76 \times 10^{12}$	$2,11 \times 10^{11}$
$n \pm \sigma$†	3,21 ± 0.5	2,42 ± 0.4	2,30 ± 0.2	2,2 ± 0.4

† les valeurs de σ tiennent compte des erreurs analytiques

Nous avons également fait l'hypothèse que $\Delta h^s_{HNO_3}$ ne varie pas avec la composition puisque HNO_3 est à dilution infinie dans la glace, ni avec la température. $\Delta h^s_{HNO_3}$ désignera donc la valeur moyenne de l'enthalpie molaire partielle de sublimation sur l'intervalle de température -8/-35 °C. La relation (IV-17) nous permet de calculer $\Delta h^s_{HNO_3}$ à partir de valeurs de solubilité calculées à la même pression partielle. Ces solubilités calculées d'après nos interpolations à la pression partielle de 10^{-3} Pa sont reportées à la Figure IV-23. La pente de la courbe est égale à $+\frac{\Delta h^s_{HNO_3}}{nR}$ (relation E IV-17). En utilisant pour n la valeur de 2,3, on trouve $\Delta h^s_{HNO_3}$ = 67,5 ± 8,9 kJ/mol et $A_o = (5,47 \pm 1,3) \times 10^{26}$ Pa.

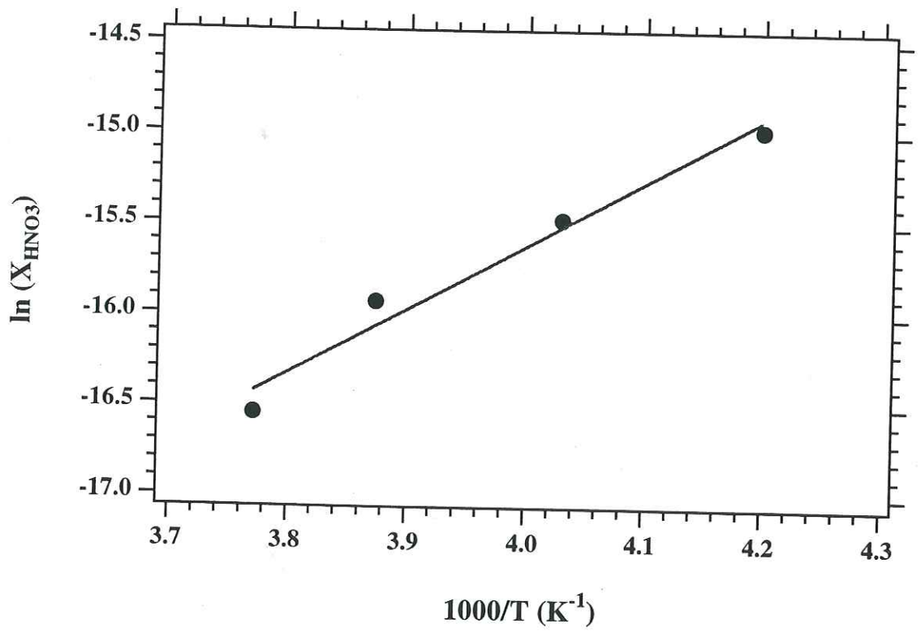

Figure IV-23. Solubilité de HNO_3 dans la glace calculées à $P_{HNO3} = 10^{-3}$ Pa en fonction de l'inverse de la température. La pente de la courbe est égale à $\frac{\Delta h^s_{HNO_3}}{nR}$.

Nous avons également utilisé la méthode d'interpolation directe à trois paramètres de toutes les données. Les calculs ont également été conduits en excluant les profils de diffusion n° 15 et n° 16 obtenus à -8 °C et fournissant les plus basses solubilités. Les résultats sont présentés au Tableau IV-11.

Tableau IV-11. Détermination des 3 paramètres A_o, $\Delta h^s_{HNO_3}$ et n selon les 2 méthodes.

	A_o (Pa)	$\Delta h^s_{HNO_3}$ (kJ/mol)	n
régressions linéaire			
indépendantes	*(5,47 ± 1,3) x 10^{26} 1,56 x 10^{26}	*67,5 ± 8,9 65,9	*2,30 ± 0,10 2,27
méthode à 3 variables	*1,32 x 10^{27}	*68,9	*2,32

* les calculs ont été fait sans les profils n° 15 et n° 16

Dans les 2 cas, les jeux de 3 paramètres permettent de recalculer les solubilités dans la gamme d'incertitude expérimentale (15 %). La première méthode nous fournissant les incertitudes sur les trois paramètres, l'expression de la solubilité que nous utiliserons dans la suite a été calculée à partir des paramètres: $A_o = 5,47 \times 10^{26}$ Pa, $\Delta h^s_{HNO_3}$ = 67,5 kJ/mol, n = 2,3 , soit:

$$X_{HNO_3} = 2,37 \times 10^{-12}\ e^{\left(3532,2/T\right)}\left(P_{HNO_3}\right)^{1/2,3} \qquad \text{(E IV-32)}$$

où la solubilité est exprimée en fraction molaire, la pression partielle en Pa et la température en Kelvin.

-b- Construction de diagramme de phase température-pression partielle

Comme pour HCl, nous avons ici complété le diagramme de phase construit au chapitre II (§ II-5) en représentant quelques courbes d'iso-solubilités dans le domaine des solutions solides (Figure IV-24). Les courbes d'iso-solubilité sont des droites ($\Delta h^s_{HNO_3}$ ne dépend pas de T) parallèles entre elles ($\Delta h^s_{HNO_3}$ ne dépend pas de la composition). Dans le domaine des solutions aqueuses, les courbes d'iso-solubilité ont été tracées à partir des données de Jaecker-Voirol et al. (1990). La frontière liquide-solide a été tracée à partir de la composition du liquidus de Ji (1994).

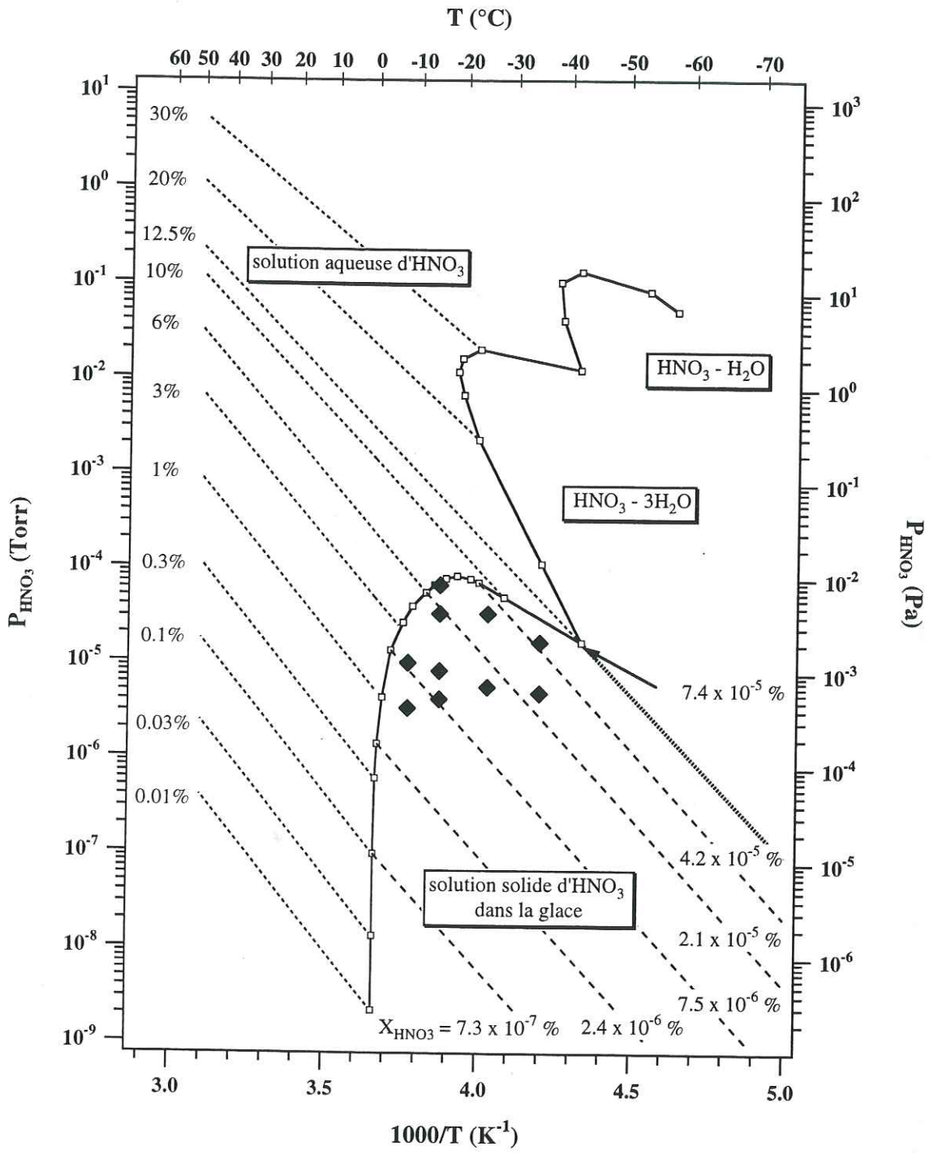

Figure IV-24. Diagramme de phase température-pression partielle du système H_2O-HNO_3. Les courbes d'iso-concentration ont été déterminées à l'aide des mesures de Clavelin et Mirabel, (1979) et extrapolées à basses températures selon la méthode de Jaecker-Voirol et al., (1990). La frontière liquide-solide est extraite des mesures de Ji (1994). Les courbes d'iso-solubilité ont été calculées par la relation (E IV-32). Nos conditions expérimentales sont représentées par le symbole (♦). La ligne en pointillé est la frontière solution solide-trihydrate d'acide nitrique d'après Wooldridge et al. (1995).

Le domaine de stabilité des solutions solides d'HNO_3 dans la glace est limité aux fortes compositions par celui du trihydrate d'acide nitrique. La frontière entre ces deux domaines de stabilité a été calculée à l'aide de l'enthalpie molaire partielle de sublimation d'HNO_3 calculée dans le trihydrate et le dihydrate par Wooldridge et al. (1995). Cette valeur de 75,9 kJ/mol est voisine de notre valeur de 67,5 ± 8,9 kJ/mol (ces valeurs sont *a priori* différentes, Chapitre II § 5.2).

-c- Propriétés de mélange du système H_2O-HNO_3

De manière similaire à HCl, l'enthalpie de formation de HNO_3 à dilution infinie dans la glace, $\Delta H^{\infty}_{HNO_3,glace}$, définie par la réaction:

$$\tfrac{1}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}N_2 + \tfrac{3}{2}O_2 \longrightarrow [HNO_3]^{\infty}_{glace} \qquad \text{(R IV-2)}$$

peut être calculée à partir de l'enthalpie de formation de HNO_3 gaz égale à -137,4 kJ/mol (valeur moyenne entre -8 et -35 °C calculée à partir des données de Weast, 1973) et de l'enthalpie molaire partielle de sublimation que nous avons mesurée (-67,5 kJ/mol). L'enthalpie de formation de HNO_3 à dilution infinie est donc:

$\Delta H^{\infty}_{HNO_3,glace}$ = -204,5 kJ/mol dans la gamme de température -8/-35 °C.

-d- Composition du solidus et coefficient de partage

Le solidus a été déterminé à partir de la relation (E IV-32) en utilisant les conditions de température et de pression partielle de la frontière solide-liquide représentée à la Figure IV-24. Le coefficient de partage a ensuite été calculé à partir de la composition du liquidus (Ji, 1994). Le diagramme de phase température-composition du système H_2O-HNO_3 est représenté à la Figure IV-25, et la variation du coefficient de partage avec la température et reportée à la Figure IV-26.

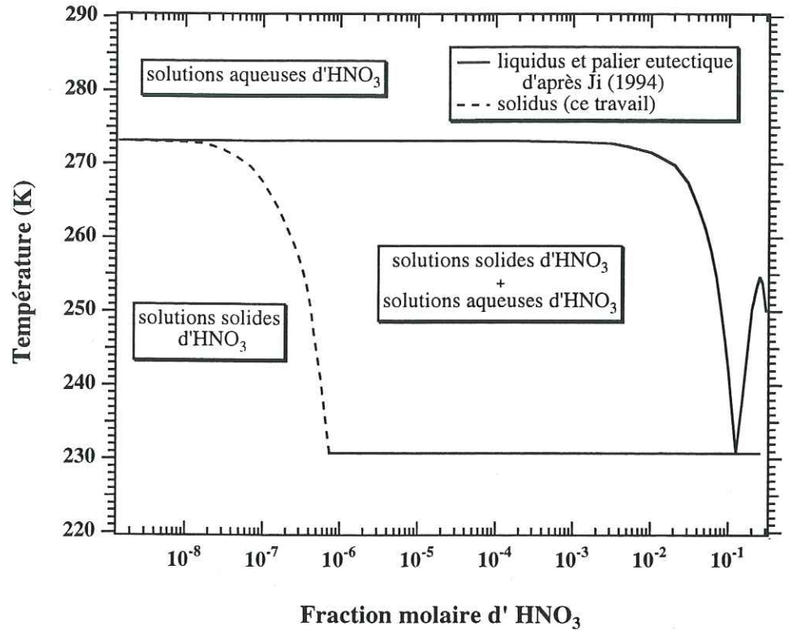

Figure IV-25. Diagramme de phase température-composition (échelle logarithmique) du système H_2O-HNO_3 aux faibles fraction molaires. La ligne en pointillé est le solidus calculé d'après nos données.

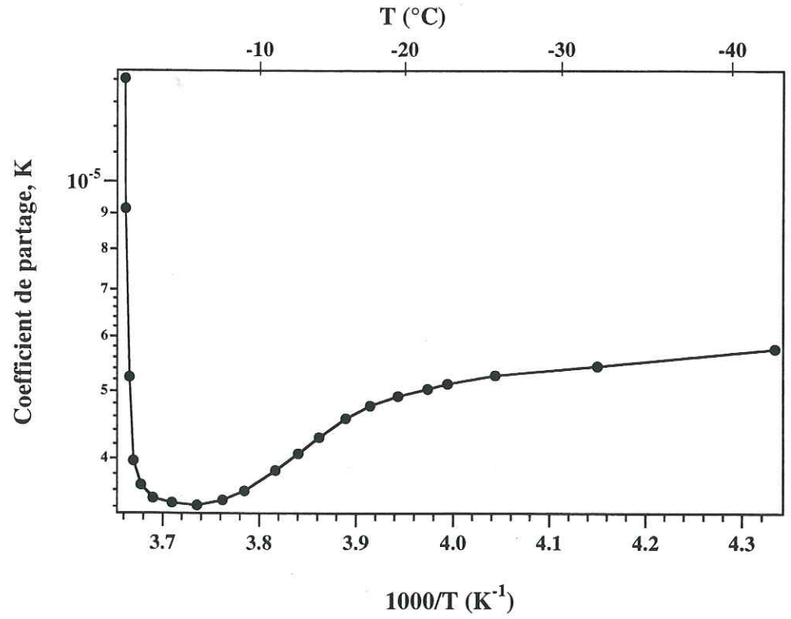

Figure IV-26. Coefficient de partage K en fonction de la température.

Comme nous l'avons montré pour HCl, les variations du coefficient de partage avec la température reflètent les changements d'interaction entre HNO_3 et H_2O dans la solution aqueuse puisque la solution solide est considérée comme idéale dans toute la gamme de température et de composition. Ces changements d'interaction se traduisent par une variation des 2 paramètres n_l et $\Delta h^{v}_{HNO_3}$ avec la température et la composition d'où résultent les variation de K avec la température (relation E IV-25). L'étude de Taylor (1925) sur les mélanges liquides HNO_3/H_2O permet par exemple de voir que l'enthalpie molaire partielle d'évaporation d'HNO_3 à la composition eutectique (12,5 % molaire) a diminuée de 36 % par rapport à l'enthalpie molaire partielle d'évaporation à dilution infinie.

IV-4 Discussion

Contrairement à HCl, aucune étude n'avait traité à ce jour de l'incorporation de HNO_3 dans la glace[2]. Les résultats que nous avons obtenus pour ce dernier composé ont donc été comparés à ceux obtenus pour HCl et à ceux disponibles dans la littérature pour d'autres composés comme HF, NH_3, KOH, et NaOH.

IV-4.1 Solubilité

De nombreuses études se sont intéressées à la modification des propriétés électriques de la glace lors de l'incorporation d'impuretés comme HCl (Takei et Maeno, 1984 et 1987); HF, NaCl, KF, NH_4F, NH_4OH, NH_4Cl, NH_4HCO_3 (Gross et al., 1978); et KOH (Zaretskii et al., 1988; Howe et Withworth, 1989). Comme le soulignent Petrenko et Withworth (1994), malgré les nombreuses techniques disponibles pour l'étude des structures cristallines à l'échelle atomique (microscopie électronique à transmission haute résolution, microscopie à effet tunnel, etc.), la structure de la glace dopée par ces composés n'a toujours pas été étudiée. Les localisations de ces impuretés dans le réseau proposées actuellement par différents auteurs ne s'appuie en fait que sur des considérations de rayons ioniques, de longueurs de liaisons et plus rarement d'énergies de liaison.

Il est en effet bien connu en métallurgie que la solubilité d'atomes et de molécules en substitution ou en insertion dépend entre autres des dimensions des sites d'incorporation et de la taille de l'entité à placer dans le réseau. Cependant, il ne faut pas oublier que la

2 Excepté l'étude de Laird et Sommerfeld (1995), présentée au chapitre II § 4.2 -b-.

solubilité n'est pas uniquement déterminée par cet effet stérique, mais aussi par des facteurs électroniques (liaisons chimiques entre le solvant et le soluté).

Sites substitutionnels. Lorsqu'une molécule d'eau est absente du réseau, cette structure offre un site de substitution de forme tétraédrique (La structure de la glace est rappelée à la Figure IV-27). La dimension de ce site, définie comme la plus petite dimension de l'espace laissé libre entre les atomes d'oxygène premiers voisins, est de 2,76 Å (distance entre 2 molécules d'eau dans le réseau de la glace). Ce site est représenté à la figure IV-28-**A**.

Sites interstitiels. Le réseau ponctuel construit sur la maille hexagonale compacte présente 6 sites tétraédriques et 3 sites octaédriques. Dans le réseau de la glace I_h, 2 de ces sites tétraédriques (sites (2) et (4) en Figure IV-27) sont occupés par des molécules d'eau. Du fait de l'abaissement de symétrie, il ne reste que 3 sites interstitiels disponibles (P, Q, R) dans le réseau représentés à la Figure IV-28-**B**. Les sites (P) et (Q) sont en fait équivalents car situés sur l'axe hélicoïdal 6_3. Pour ces sites, la distance à l'atome d'oxygène premier voisin est de 2,95 Å. Pour le site (R), cette distance est de 2,31 Å.

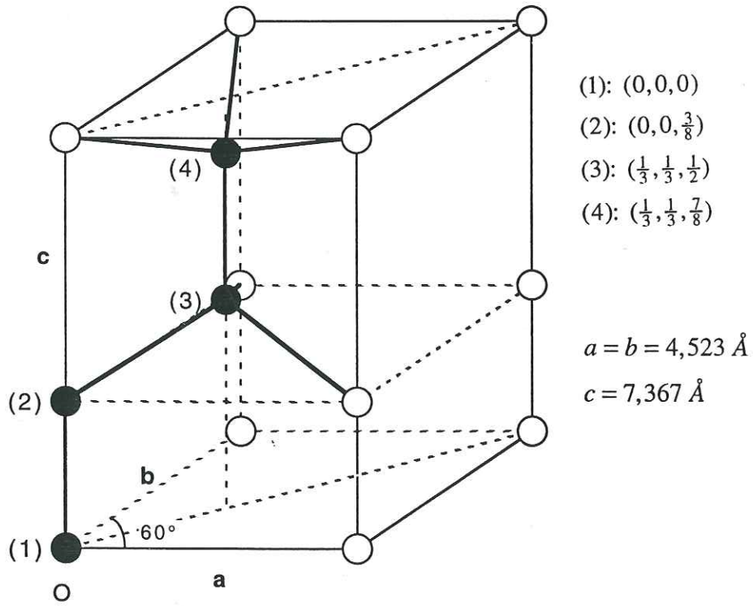

Figure IV-27. Maille hexagonale de la glace I_h. Les sphères noires représentent les positions des quatre atomes d'oxygène composant le motif de la maille élémentaire.

Le rayon ionique de F^- (1,36 Å, rayon de Pauling, Pascal, 1960) voisin du rayon ionique de O^{2-} (1,4 Å) fait qu'il est raisonnable de penser que HF puisse s'incorporer dans le réseau en site de substitution. Comme HF ne peut fournir qu'un seul proton pour les deux liaisons hydrogènes provenant des 4 sommets du tétraèdre, il apparaît un défaut de Bjerrum de type L. En solution aqueuse, HF est un acide faible ($pK_a = 3,5$). Il est donc possible que dans la glace HF s'ionise également, et en libérant un proton fournisse un défaut ionique H_3O^+.

De même, le faible rayon ionique de l'ion ammonium NH_4^+ (1,48 Å) doit permettre à l'ammoniac NH_3 de s'incorporer facilement en site substitutionnel. Cette fois, 3 protons sont apportés par la molécule incorporée ce qui provoque l'apparition d'un défaut de Bjerrum de type D. L'ammoniac est une base en solution aqueuse et acceptera peut être dans la glace un proton pour former l'ion ammonium et un ion OH^-. Les composés mixtes NH_4OH, NH_4F s'incorporent également dans la glace avec des fraction molaires de l'ordre de 2×10^{-4} (Hobbs, 1974).

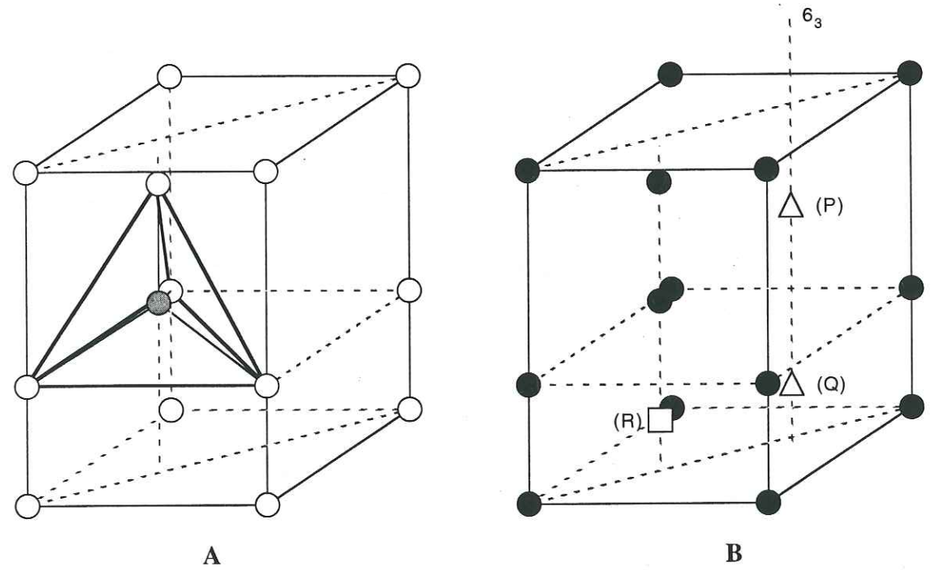

Figure IV-28. Sites d'incorporation possibles dans le réseau de la glace. **A**) Site substitutionnel tétraédrique, **B**) Les 3 sites interstitiels (P, Q, R).

En plus de l'effet de taille qui joue en faveur de ces composés, il est important de remarquer le rôle probable des liaisons hydrogènes pouvant s'établir entre les molécules d'eau et ces solutés. En tant que corps pur, il est bien connu que les composés H_2O, NH_3 et HF présentent des points de fusion et d'ébullition "anormalement" élevés par rapport

aux autres composés hydrogénés. Ces anomalies sont expliquées par l'existence de la liaison hydrogène. De manière générale, cette liaison résulte de l'interaction entre le dipôle d'une liaison X-H et le dipôle constitué par le doublet libre d'un atome Y. Cette liaison est d'autant plus forte que X et Y sont très électronégatifs ce qui est le cas des atomes F, O et N (électronégativité de Mulliken: 4,1; 3,5; et 3,1). D'autres éléments expérimentaux suggèrent que la liaison hydrogène peut stabiliser la position substitutionnelle de F^- et NH_4^+. Dans la glace, l'énergie de la liaison hydrogène O-H---O est d'environ 24 kJ/mol. Pour la liaison O-H---N, l'énergie a une valeur voisine de 21 kJ/mol (Ouahes, 1982). D'autre part, contrairement aux autres halogénures d'amonium NH_4Cl, NH_4Br, NH_4I qui cristallisent dans des structures de coordinance 6/6 et 8/8 fréquentes pour les solides ioniques, le fluorure d'amonium cristallise dans une structure de type Wurtzite (coordinence 4 comme la glace I_h) typique des solides liés par liaison hydrogène.

L'ordre des solubilités croissantes de NH_3, HF, NH_4OH à NH_4F rapporté par Hobbs (1974) peut donc s'expliquer à la fois par l'effet de taille et l'effet de stabilisation par liaison hydrogène.

Cas de HCl. D'après nos données, HCl est beaucoup moins soluble dans la glace que ces tous ces composés. Comme nous l'avons expliqué, notre méthode expérimentale relative à l'équilibre gaz-solide fournit des valeurs de solubilités bien plus faibles que celles obtenues par les méthodes "classiques" d'étude du partage solide-liquide des solutés. On ne peut donc pas comparer nos valeurs de solubilité pour HCl à celles disponibles pour NH_3, HF, NH_4OH et NH_4F. On peut néanmoins utiliser les résultats de Gross (1977) pour HCl qui indiquent une solubilité plus faible que celle de HF, NH_4OH et NH_4F. L'ion chlorure est bien sur plus gros que l'ion fluorure avec un rayon ionique de 1,81 Å, et il est aussi moins électronégatif (2,83 sur l'échelle de Mulliken). Sur la base de résultats de conductivité électrique de glace dopée similaires à ceux observés lors d'un dopage à HF, certains auteurs ont proposé que HCl, HBr et HI puissent s'incorporer en site de substitution comme on l'admet pour HF (Petrenko, 1993). Les rayons ioniques de ces halogènes sont cependant beaucoup plus importants que celui de l'ion O^{2-} avec les valeurs de 1,81 Å pour Cl^-, 1,95 Å pour Br^- et 2,16 Å pour I^-. Ces mêmes arguments de conductivité pour de la glace dopée avec KF suggèrent en revanche que K^+ est incorporé en site interstitiel en dépit d'un faible rayon ionique (1,33 Å) favorable à une position substitutionnelle (Hobbs, 1974). Il est donc difficile de conclure sur cet effet de taille.

Cas de HNO_3. Levi et Arias (1964) ont indiqué que la glace dopée à HNO_3 présente un comportement électrique analogue à la glace dopée à HF, ce qui pourrait suggérer un même mécanisme d'incorporation en substitution. L'ion nitrate présente néanmoins une

structure différente puisqu'il est de géométrie trigonale et plane. On peut tout de même lui associer un rayon ionique de 1,88 Å (Pascal, 1960). Cette valeur supérieure de 25 % au rayon ionique de O^{2-} laisse plutôt supposer une incorporation en site interstitiel. Dans le cas d'HCl, l'écart avec le rayon ionique de O^{2-} est d'environ 23 %. Il parait donc raisonnable d'après ce seul critère de taille que nos résultats prévoient une solubilité de HNO_3 dans la glace plus faible que celle de HCl (facteur 25 sur les solubilités).

IV-4.2 Diffusion

La théorie atomique de la diffusion permet de relier la grandeur macroscopique qu'est le coefficient de diffusion aux grandeurs physiques concernant les processus élémentaires comme les longueurs et les fréquences de saut de l'atome ou de la molécule qui constitue l'élément diffusant. Dans une structure anisotrope comme la glace, le coefficient de diffusion D_x dans la direction x est relié à la fréquence de saut Γ des différents sauts atomiques de composante x par (Philibert, 1990):

$$D_x = \frac{1}{2}\sum_{s=1}^{\zeta}\Gamma_s x_s^2 \qquad \text{(E IV-34)}$$

où Γ_s désigne la fréquence du saut n°s de la molécule, x_s est la composante sur l'axe x du saut n°s. La somme représente la contribution de tous les sauts possibles (au nombre total de ζ) d'un site aux autres sites premiers voisins (substitutionnels ou interstitiels). La fréquence de saut Γ_s peut par ailleurs s'écrire:

$$\Gamma_s = \tilde{\nu}\exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \qquad \text{(E IV-35)}$$

où $\tilde{\nu}$ est une fréquence de vibration, et ΔS et ΔH sont l'entropie et l'enthalpie (ou énergie d'activation) de diffusion.

La structure de la glace étant anisotrope, il faut considérer 2 coefficients de diffusion $D_{//}$ et $D_\perp$ et considérer également 2 fréquences de saut $\Gamma_{//}$ et $\Gamma_\perp$. Comme nous allons le voir, deux mécanismes de diffusion sont envisageables: lacunaire et interstitiel.

Indépendamment de ces 2 mécanismes, les molécules HCl et HNO_3 peuvent être dissociées dans la glace. Ce sont alors 2 espèces qui diffusent (H^+ et l'ion Cl^- ou NO_3^-) et on parle dans ce cas de diffusion ambipolaire (terme utilisé surtout pour les cristaux ioniques; Philibert, 1990). Les 2 flux de diffusion résultants sont couplés car ils donnent naissance à un champ électrique (champ de Nernst). Ce couplage électrique de la diffusion

ambipolaire se traduit par un coefficient de diffusion effectif, $D_{eff.}$, que l'on mesure expérimentalement et qui est relié au coefficient de diffusion des deux ions par la relation (écrite ici pour HNO_3, Philibert, 1990):

$$D_{eff.} = \frac{D_{H^+} + D_{NO_3^-}}{D_{H^+}.D_{NO_3^-}} \qquad \text{(E IV-36)}$$

Dans notre cas, il est bien évident que $D_{H^+} >> D_{NO_3^-}$ et $D_{H^+} >> D_{Cl^-}$. On a donc $D_{eff.} \approx D_{NO_3^-}$ de sorte que le coefficient de diffusion mesuré est égal au coefficient de diffusion de l'anion (le flux de matière est limité par la diffusion du constituant le plus lent). Expérimentalement, on ne mesure que les paramètres de diffusion relatifs à l'anion: constante de diffusion, énergie d'activation, fréquence de saut, etc.).

-a- Mécanisme lacunaire

Si les composés HCl et HNO_3 sont en site de substitution, il peuvent diffuser sur un des quatre sites premiers voisins du réseau (la coordinence ζ est de 4 dans la glace, Figure IV-29). La distance de saut est de 2,76 Å. Pour la diffusion selon l'axe $\vec{c}$ (0001), le saut (1) a une composante de $\frac{3}{8}c$, les sauts (2-3-4) ont une composante de $\frac{1}{8}c$. On a donc d'après l'équation (E IV-34):

$$D_{//} = \frac{3}{128}c^2\left(\Gamma_\perp + 3\Gamma_{//}\right) \qquad \text{(E IV-37)}$$

Pour la diffusion dans le plan de base (0001), le saut (1) a une composante nulle, sur l'axe x $(11\bar{2}0)$, les sauts (2-3-4) ont respectivement une composante de $\frac{a}{2}$, $a\frac{\sqrt{3}}{6}$ et $a\frac{\sqrt{3}}{6}$. On a donc:

$$D_\perp = \frac{5}{24}a^2\Gamma_\perp \qquad \text{(E IV-38)}$$

Dans la glace, le rapport c/a est voisin du rapport idéal des structures compactes soit $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$. On peut également considérer que, par isotropie des sites substitutionnels, les probabilités de sauts $\Gamma_{//}$ et $\Gamma_\perp$ sont égales. L'anisotropie de diffusion est donc dans le cas d'un mécanisme de diffusion lacunaire:

$$A = \frac{D_{//}}{D_\perp} = \frac{3}{10}\left(1 + 3\frac{\Gamma_{//}}{\Gamma_\perp}\right) = \frac{6}{5} \qquad \text{(E IV-39)}$$

La diffusion parallèlement à l'axe $\vec{c}$ est donc théoriquement plus rapide que la diffusion dans les plans de base, mais l'anisotropie est faible, de l'ordre de 16 %, et donc bien inférieure à notre incertitude expérimentale de mesure de D. Si ce mécanisme opère dans la glace, il est donc normal que nous n'ayons pas vu d'anisotropie.

Lorsque l'élément diffusant est en substitution, l'enthalpie d'activation de diffusion ΔH peut se décomposer en 3 termes: l'énergie requise pour former une lacune, ΔH_l, l'énergie d'échange d'une lacune et d'une molécule d'eau, $\Delta H_m^{H_2O}$, et l'énergie de migration de l'élément diffusant, ΔH_m, correspondant à la barrière énergétique que la molécule doit franchir pour se déplacer d'un site à l'autre. Les 2 premiers termes correspondent à l'énergie d'activation du mécanisme lacunaires d'autodiffusion des molécules d'eau dans la glace. D'après Eldrup (1976), cette énergie d'activation est de l'ordre de 40 kJ/mol pour T<223 K [3].

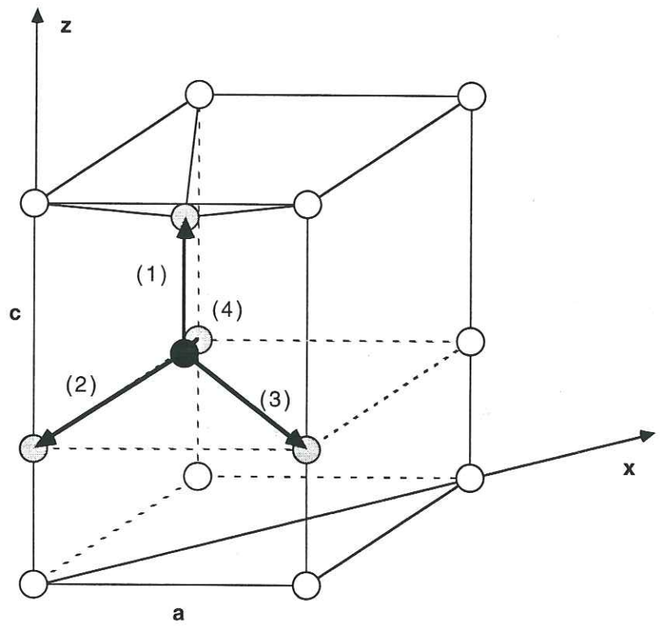

Figure IV-29. Maille hexagonale de la glace I_h: sauts sur les sites substitutionnels.

[3] Le mécanisme d'autodiffusion de l'eau dans la glace est un mécanisme d'auto-interstitiels aux températures supérieures à -50 °C. Aux températures supérieures à -50 °C, les auto-interstitiels (molécules d'eau en site interstitiel) sont en effet les défauts majoritaires en particulier par rapport aux lacunes (Hondoh, 1987).

-b- Mécanisme interstitiel

Si l'élément diffusant est en position interstitielle, il peut diffuser sur les cinq sites interstitiels voisins: (P) et (P-1) (Figure IV-30) et (R), (R1) et (R2) (Figure IV-31). Seuls les 2 sauts Q → P et Q → P_{-1} contribuent à la diffusion selon l'axe $\vec{c}$ (0001) avec une longueur de saut de c/2 soit 3,68 Å. On a donc:

$$D_{//} = \frac{1}{4} c^2 \Gamma_{//} \qquad \text{(E IV-40)}$$

Pour les saut situés dans les plans de base d'un site (Q) à un site (R), (R_1) et (R_2), la distance de saut est $a\frac{\sqrt{3}}{2}$ soit 3,92 Å. La constante de diffusion dans les plans de base est donc:

$$D_{\perp} = \frac{9}{16} a^2 \Gamma_{\perp} \qquad \text{(E IV-41)}$$

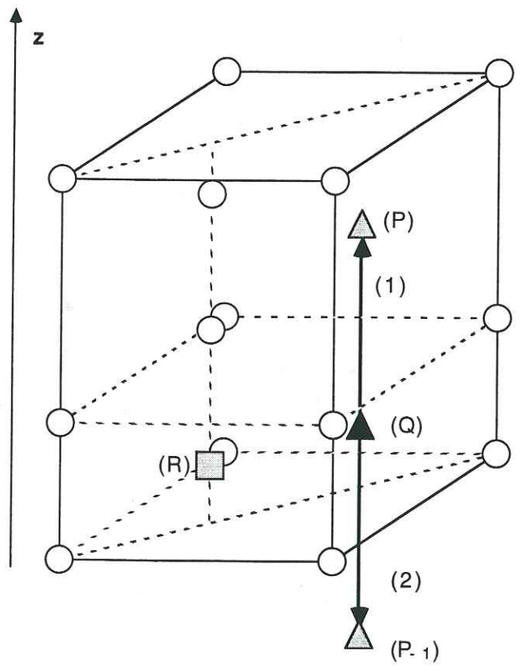

Figure IV-30. Maille hexagonale de la glace I_h: sauts parallèles à l'axe $\vec{c}$ sur les sites interstitiels du réseau.

Contrairement au mécanisme lacunaire, il existe pour le mécanisme interstitiel une anisotropie entre les sauts parallèles à l'axe $\vec{c}$ et les sauts dans les plans de base et on a

$\Gamma_{//} \neq \Gamma_{\perp}$. Les sauts dans les plans de base font intervenir les sites interstitiels de type (R) où la distance aux oxygènes premiers voisins est de 2,31 Å. Les sauts parallèles à l'axe $\vec{c}$ ne font intervenir que les sites interstitiels (Q) et (P) où la distance aux oxygènes premiers voisins est de 2,95 Å. Compte tenu de ces remarques, on peut simplement affirmer que $\Gamma_{//} > \Gamma_{\perp}$ sans pouvoir préciser l'importance de cette différence sur les probabilités de saut. Le facteur d'anisotropie est donc dans le cas de la diffusion par un mécanisme interstitiel:

$$A = \frac{D_{//}}{D_{\perp}} = \frac{32}{27} \frac{\Gamma_{//}}{\Gamma_{\perp}} > 1 \qquad \text{(E IV-42)}$$

La diffusion selon l'axe $\vec{c}$ est donc dans ce cas aussi plus rapide que la diffusion dans les plans de base.

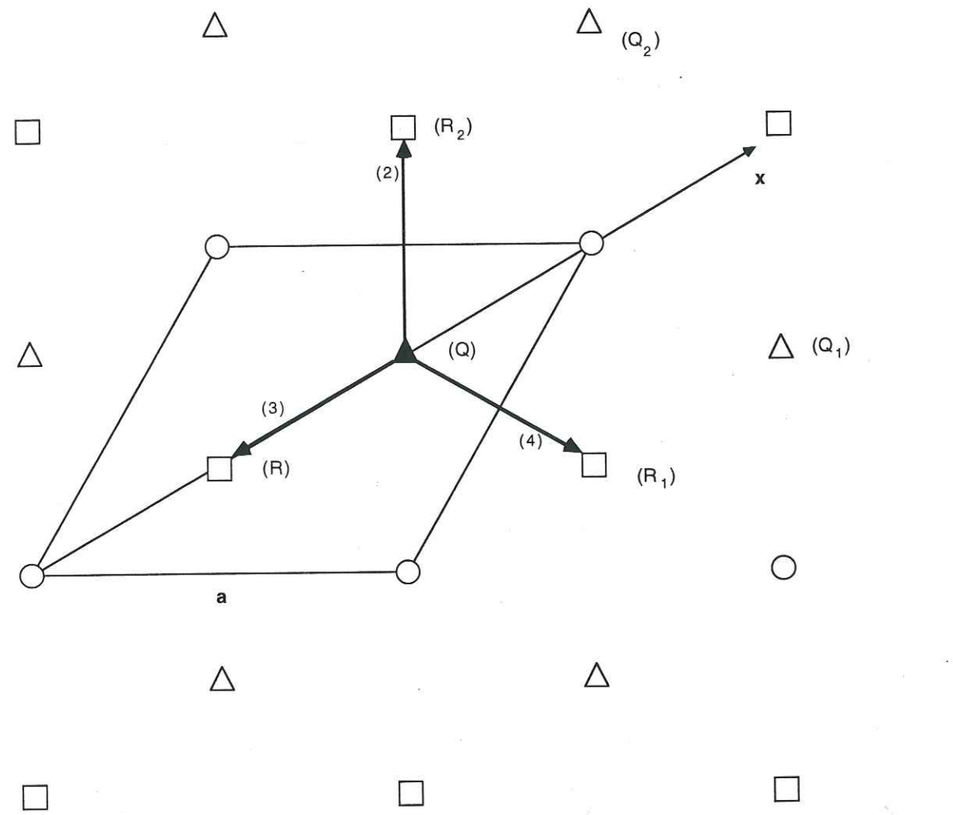

Figure IV-31. Maille hexagonale de la glace I_h: sauts perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$ sur les sites interstitiels du réseau. Le symbole O désigne les sites des molécules d'eau dans le réseau, Δ désigne les sites interstitiels de type (Q), et □ désigne les sites interstitiels de type (P).

L'élément diffusant étant en site interstitiel, les lacunes n'interviennent pas et l'énergie d'activation est égale ici à la seule énergie de migration ΔH_m. Ces différents calculs permettent de déterminer les fréquences de saut à partir de nos mesures de coefficients de diffusion. Dans le cas des deux scénarios de mécanisme de diffusion lacunaire et interstitiel, nous avons calculé les fréquences de sauts $\Gamma_{//}$ et $\Gamma_{\perp}$. Pour HNO_3, les calculs ont été effectués en fonction de la température. Pour HCl, les calculs ont été réalisés à partir du coefficient de diffusion moyen mesuré à -15 °C. Les résultats sont reportés au Tableau IV-12.

Tableau IV-12. Fréquences de sauts des molécules HCl et HNO_3 calculées à partir des coefficients de diffusion. Nous avons utilisé la valeur moyenne des coefficients de diffusion mesurés à chaque température. Dans le cas du mécanisme interstitiel, nous avons distingué les coefficients mesurés dans chaque direction cristalline puisque les fréquences de sauts sont *a priori* anisotropes.

mécanisme	**Lacunaire**	**Interstitiel**	
HNO_3			
Température (° C)	Γ (s^{-1})	$\Gamma_{//}$ (s^{-1})	$\Gamma_{\perp}$ (s^{-1})
-8	$4{,}3 \times 10^5$	$1{,}4 \times 10^5$	$1{,}7 \times 10^5$
-15	$1{,}8 \times 10^5$	$7{,}3 \times 10^4$	$8{,}4 \times 10^4$
-25	$1{,}1 \times 10^5$	$4{,}4 \times 10^4$	$4{,}3 \times 10^4$
-35	$3{,}9 \times 10^4$	$1{,}8 \times 10^4$	$1{,}6 \times 10^4$
HCl			
(-15 °C)	$3{,}8 \times 10^3$	$1{,}3 \times 10^3$	$2{,}1 \times 10^3$

Le temps moyen de résidence dans les sites d'incorporation, Γ^{-1}, (temps entre 2 sauts) est d'environ 10 ms pour HNO_3 et 100 ms pour HCl. Pour ces 2 composés, le temps de résidence est plus élevé si le mécanisme est supposé interstitiel.

Nos données fournissent une énergie d'activation de diffusion, ΔH, pour HNO_3 de 45 kJ/mol. Si le mécanisme de diffusion est lacunaire, l'énergie requise pour former une lacune et déplacer une molécule d'eau contribue à ΔH à hauteur de 40 kJ/mol (Eldrup, 1976). L'enthalpie de migration de HNO_3 serait donc de 5 kJ/mol ce qui parait très faible étant donné que l'énergie de migration de H_2O dans la glace est de 15,4 kJ/mol (Hondoh, 1987). Le mécanisme interstitiel parait donc plus probable avec une énergie d'activation (égale à l'énergie de migration de HNO_3 dans la glace) de 45 kJ/mol. Un argument thermodynamique conforte également cette hypothèse pour HCl. Nos résultats qui

indiquent une valeur $n = 2{,}73$ dans l'équation IV-14, suggèrent que l'incorporation d'HCl s'effectue probablement en site interstitiel (voir § IV-2.3 -c-).

A titre de comparaison, on peut prendre le cas de l'autodiffusion dans les cristaux moléculaires de gaz rares. Dans le cas de mécanisme lacunaire, les calculs théoriques montrent que l'enthalpie de formation des lacunes et l'enthalpie de migration des molécules sont du même ordre que la chaleur latente de sublimation L_s. On a alors une énergie d'activation de diffusion qui est théoriquement de $\Delta H = 2L_s$ ce qui est confirmé expérimentalement (Philibert, 1990). Dans le cas de la glace où l'autodiffusion suit un mécanisme interstitiel (Hondoh, 1987), l'énergie de migration d'une molécule d'eau d'un site interstitiel à l'autre est de l'ordre de 15,4 kJ/mol soit environ 0,6 x L_S (Hondoh, 1987).

Si l'on admet que ce rapport énergie de migration/enthalpie de sublimation molaire partielle (égal à 0,6) est valable pour les composés HCl et HNO_3, l'enthalpie de migration serait donc de 0,6 x Δh^s_{HCl} = 38 kJ/mol pour HCl, et de 0,6 x $\Delta h^s_{HNO_3}$ = 41 kJ/mol pour HNO_3. En supposant que ces composés diffusent dans la glace par un mécanisme interstitiel, ces valeurs doivent donc fournir un ordre de grandeur de l'énergie d'activation de diffusion. Pour HNO_3, cette valeur est en bon accord avec l'énergie d'activation (45 kJ/mol) que nous avons mesurée. Les valeurs croissantes d'énergie de migration de H_2O, HCl à HNO_3 paraissent raisonnables si l'on tient compte de l'effet de taille (§ IV-3.3-a-). Ces calculs confortent l'hypothèse d'un mécanisme interstitiel.

IV-5 Conclusion

L'ensemble des expériences de diffusion que nous avons menées nous ont permis de mesurer la cinétique de diffusion de HCl et HNO_3 dans la glace dans une gamme de température de -8 à -35 °C. Dans les deux cas, nous avons mis en évidence que les profils de diffusion étaient perturbés par la présence, dans les monocristaux de glace, de sous-joints qui agissent comme courts-circuits (accélérateurs) de diffusion. Nous avons pu néanmoins déterminer les coefficients correspondant à la diffusion dans le réseau de la glace et atteindre pour HNO_3 l'énergie d'activation de diffusion (45 kJ/mol). A toutes températures, HNO_3 diffuse plus rapidement que HCl (Tableau IV-13).

Tableau IV-13. Coefficients de diffusion mesurés pour HCl et HNO_3 à -15 °C

Température	**HCl** (10^{-12} cm^2/s)	**HNO_3** (10^{-12} cm^2/s)
-15 °C	**2**	**98**

L'analyse des profils de diffusion nous a également permis de calculer la solubilité dans la glace des 2 composés HCl et HNO_3. Cette grandeur qui est une fonction de la température et de la pression partielle, est plus élevée pour HCl, d'un facteur environ 25 à -15 °C. HNO_3 est donc moins soluble dans la glace que HCl ou, dit autrement, plus volatile. Le Tableau IV-14 permet de comparer les solubilités de ces deux composés calculées dans les mêmes conditions de température et de pression partielle. On a également reporté dans ce tableau les pressions partielles d'équilibre d'HCl et d'HNO_3 pour des solutions solides de même composition.

Tableau IV-14. Solubilité et pression de vapeur comparées pour HCl et HNO_3 dans la glace à -15 °C

	HCl	**HNO_3**
Solubilité	(fraction molaire)	(fraction molaire)
-15 °C $P_{gaz} = 10^{-3}$ Pa	$2,6 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-7}$ **(moins soluble)**
Pression de vapeur	(Pa)	(Pa)
-15 °C $X_{gaz} = 10^{-8}$ (fraction molaire)	$2,6 \times 10^{-10}$	$4,6 \times 10^{-7}$ **(plus volatile)**

D'un point de vu qualitatif, les mécanismes possibles d'incorporation des 2 composés ont été discutés. Des arguments géométriques, énergétiques et thermodynamiques laissent plutôt supposer que HCl et HNO_3 se placent en position interstitielle dans le réseau de la glace.

L'évolution de la solubilité en fonction de la température et de la pression partielle peut être décrite comme si HCl et HNO_3 sont incorporés à dilution infinie dans la glace. Dans cette hypothèse, nous avons pu extrapoler nos résultats à des conditions de température et de pression partielle non accessibles par notre dispositif expérimental. Nous avons ainsi construit un diagramme de phase température-pression partielle utilisable pour des application atmosphériques qui font l'objet des trois chapitres suivants.

Chapitre V

APPLICATION A LA FONCTION DE TRANSFERT AIR-NEIGE

Chapitre V

APPLICATION A LA FONCTION DE TRANSFERT AIR-NEIGE

V-1 Introduction

L'étude des précipitations solides qui s'accumulent sur les calottes polaires (Antarctique et Groenland) depuis plusieurs milliers d'années représente aujourd'hui le seul moyen d'obtenir des informations détaillées sur la composition atmosphérique préindustrielle et ses variations en réponse aux changements climatiques (Legrand, 1994). Cependant, l'interprétation de ces archives glaciaires est à ce jour limitée par notre faible connaissance de la fonction reliant la composition de la neige à celle de l'atmosphère au moment du dépôt (Jaffrezo et al., 1994a).

La complexité de cette fonction, appelée fonction de transfert air-neige, dépend beaucoup de la nature (gazeuse ou particulaire) des composés étudiés. Pour les composés non réactifs et non volatils dérivés des aérosols (tels que le sel de mer ou les poussières terrigènes), l'incorporation dans la précipitation solide est en règle générale définitive, et l'on peut considérer que les signaux enregistrés dans la glace traduisent en grande partie les variations atmosphériques (Mosher et al., 1993; Jaffrezo et al., 1994b). En ce qui concerne les espèces gazeuses, la fonction de transfert est en général beaucoup plus compliquée. Quelques gaz, comme CH_4 et dans une moindre mesure CO_2, interagissent peu avec la glace et se retrouvent dans les bulles d'air piégées dans la glace. L'analyse de ces gaz a permis de reconstituer leurs concentrations atmosphériques du passé (Chapellaz et al., 1990; Raynaud et Barnola, 1985). Cependant, pour la plupart des gaz qui interagissent avec la glace (tels que HCl, HNO_3, HF, H_2O_2, HCHO et les acides carboxyliques CH_3COOH et HCOOH, Legrand et al., 1996), la fonction de transfert est beaucoup plus compliquée du fait des nombreux processus physico-chimiques pouvant intervenir pendant la formation des cristaux et après leur dépôt au sol (appelés processus

post-dépôt). La nature et l'amplitude de ces mécanismes a certainement changé au cours du passé en fonction des conditions météorologiques et climatiques (température, accumulation des précipitations).

Ces processus comprennent entre autre la solubilisation des gaz dans les gouttelettes d'eau des nuages, leur devenir lors de la rupture de surfusion des gouttelettes (givrage) et leur incorporation lors de la croissance depuis la phase gazeuse des cristaux de neige dans l'atmosphère. Parmi les processus post-dépôt, la diffusion des gaz dans le réseau de la glace et la redistribution des composés entre les phases solide et atmosphérique sont aussi des processus importants. Ce phénomène de redistribution a été observé pour HCl (De Angelis et Legrand, 1995), HNO_3 (Mayewsky et Legrand, 1990; Neubauer et Heumann, 1988; Silvente et Legrand, 1995), et d'autres composés comme les acides organiques (Legrand et De Angelis, 1995), H_2O_2 et HCHO (Sigg et al., 1992; Staffelbach et al., 1991).

Comme indiqué au chapitre I, HCl et HNO_3 sont les principaux acides minéraux avec H_2SO_4 qui participent à l'acidité de l'atmosphère. Ces deux composés présentent donc un intérêt atmosphérique tout particulier. La fonction de transfert air-neige sera abordée dans la suite de ce chapitre principalement à partir de données de terrain obtenues au Groenland. Nous allons d'abord rappeler les cycles biogéochimiques de HCl et de HNO_3 dans les régions des hautes latitudes nord. Nous présenterons également de manière synthétique les archives glaciaires obtenues pour ces composés en Antarctique et au Groenland. Nos données de laboratoire exposées au Chapitre IV peuvent être appliquées ici pour prévoir la composition de la glace en équilibre avec l'atmosphère. Ces données seront comparées à des données de terrain, ce qui nous permettra de proposer un mécanisme d'incorporation des gaz lors de la croissance des cristaux.

V-2 Budget de HCl et de HNO_3 dans les régions des hautes latitudes nord

V-2.1 Cycle biogéochimique du chlore aux hautes latitudes nord

La principale source naturelle d'HCl dans la troposphère est le phénomène de fractionnement de l'aérosol marin. L'action conjuguée des vagues et du vent à la surface de la mer émet des gouttelettes d'eau contenant du sel de mer. Une grande partie de ces particules se redépose rapidement. Cependant, une partie non négligeable (3 à 20%) séjourne dans l'atmosphère. Ces gouttelettes s'évaporent alors pour former l'aérosol marin dont la composition ionique est très voisine de celle de l'eau de mer (Buat-Ménart et al., 1974) soit un rapport massique Cl^-/Na^+ voisin de 1,8. Le vieillissement ultérieur de

l'aérosol conduit à un déficit de chlore (par rapport au sodium) qui est expliqué par un mécanisme de dégazage de HCl. Cette libération de HCl se produit lorsque les particules se sont suffisamment acidifiées (pH<3) selon la réaction (Brimblecombe et Clegg, 1988; Keene et al., 1989):

$$2\ NaCl_{(aérosol)} + H_2SO_{4(aérosol)} \rightarrow Na_2SO_{4(aérosol)} + 2\ HCl_{(gaz)} \quad \text{(R V-1)}$$

et la réaction (Fenter et al. 1994)

$$NaCl_{(aérosol)} + HNO_{3(gaz)} \rightarrow NaNO_{3(aérosol)} + HCl_{(gaz)} \quad \text{(R V-2)}$$

Ce mécanisme de dégazage de HCl a pour conséquence d'appauvrir l'aérosol en chlorure relativement au sodium et est appelé de ce fait fractionnement de l'aérosol marin. Ce mécanisme constitue la principale source d'HCl dans la troposphère. Les autres sources troposphériques sont mineures devant ce processus. HCl est néanmoins produit par l'activité volcanique, l'oxydation photochimique de composés organochlorés d'origine biogénique tels que le chlorure de méthyle CH_3Cl émis depuis la surface de l'océan (Zafiriou, 1975). Parmi les sources d'origine anthropique figurent la combustion du charbon, l'incinération des ordures et les apports de dégradation des chlorofluorocarbures et d'autres composés chlorés (PVC, etc.).

V-2.2 Cycle biogéochimique du nitrate aux hautes latitudes nord

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la chaîne d'oxydation des oxydes d'azote (Crutzen, 1979; Penner et al., 1991). HNO_3 est le composé de fin de chaîne d'oxydation des NO_y. (regroupant NO + NO_2 + NO_3 + N_2O_5 + HNO_2 + HNO_3 + HNO_4 + organonitrés). Dans la troposphère, la source de HNO_3 qui prédomine de jour est l'oxydation de NO_2 par les radicaux hydroxyles OH:

$$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3 \quad \text{(R V-2)}$$

Durant la nuit, c'est l'action de H_2O sur N_2O_5 (en phase aqueuse) qui prédomine:

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 \quad \text{(R V-3)}$$

L'action de NO_3 sur les hydrocarbures peut représenter une source importante de HNO_3 la nuit en régions polluées. Les origines et les sources de NO_x dans la troposphère des hautes latitudes nord sont mal connues. Singh et al. (1992) ont proposé que la troposphère

libre de l'hémisphère nord est un important réservoir de PAN (péroxyacétylnitrate = CH_3COONO_2) à l'origine du bruit de fond de nitrate observé dans les neiges récentes du Groenland. Ce réservoir, d'origine essentiellement anthropique, peut constituer une source dominante d'acide nitrique. Des composés organonitrés d'origine anthropique ont également été proposés comme espèces intervenant dans le budget de HNO_3 via la chimie des oxydes d'azote. Les feux de forêts et la stratosphère ont également été proposés comme source d'appoint par Wofsy et al. (1992). Cependant, pour cette dernière source, la répartition des oxydes d'azote (rapport HNO_3/NO_y) observée dans la troposphère arctique d'été n'est pas en faveur de HNO_3 (ratio faible, Jacob et al., 1992), alors que les NO_y présents dans la stratosphère sont essentiellement sous forme d'HNO_3. La stratosphère ne semble donc pas une source importante pour la troposphère arctique en été.

V-3 Enregistrement des signaux d'ions chlorure et nitrate dans les archives glaciaires

V-3.1 Chlorure

De nombres études ont été consacrées au sel de mer NaCl et à HCl incorporés dans la glace des calottes polaires. Lorsque, dans la glace, le rapport Cl^-/Na^+ est identique à celui de l'eau de mer (1,8), cela signifie que le fractionnement de l'aérosol marin n'a pas eu lieu. C'est le cas dans les couches de neige d'hiver et dans la glace déposée durant les périodes de maximum glaciaires (Legrand et Delmas, 1988). Dans ces conditions climatiques, la réaction (R V-1) n'a donc qu'une efficacité limitée en raison principalement d'une circulation atmosphérique plus intense qui se traduit par un temps de transport plus rapide de l'aérosol vers son lieu de dépôt (Figure V-1).

En revanche, le rapport Cl^-/Na^+ observé dans les neiges d'été est en général supérieur à 1,8. On est donc obliger d'envisager un apport de chlore non associé au sodium marin. Le budget ionique de la neige, obtenu en analysant l'ensemble des ions majeurs (Na^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, H^+, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}), montre que cette quantité de chlorure non imputable à l'aérosol marin[1] est associée au proton H^+. Ce chlore en excès est donc lié à la présence d'HCl dans la neige (Legrand et Delmas, 1984). Cette observation suggère donc un vieillissement de l'aérosol marin plus efficace selon la réaction (R V-1 et R V-2). Cette efficacité accrue peut s'expliquer par un temps de transport plus long dans ces conditions climatiques qui favorisent une déshydratation et une acidification plus importante de l'aérosol marin (Steffensen, 1988).

[1] Cette quantité, appelée chlore en excès, est égale $[Cl^-]$ - 1,8 x $[Na^+_m]$, où $[Na^+_m]$ représente la composante d'origine marine du sodium.

Enfin, dans la glace déposée dans les régions où l'accumulation des précipitations est faible comme par exemple dans les régions centrales de l'Antarctique de l'Est (Vostok et Dôme C), on peut observer un rapport Cl^-/Na^+ inférieur à 1,8 (atteignant parfois 0,4; Legrand 1985). Pour expliquer cette faible valeur, on ne peut qu'avancer l'hypothèse d'une perte de chlore sous forme de HCl (dégazage) certainement en relation avec les très faibles taux d'accumulation de neige (De Angelis et Legrand, 1995). Les neiges récentes du Groenland (depuis 1950) montrent une tendance à l'augmentation du chlore en excès (Mayewsky et al., 1993). Celle-ci peut être interprétée à la fois comme une augmentation des sources d'HCl (due à l'activité humaine) et de l'acidité atmosphérique pouvant accroître l'efficacité du fractionnement de l'aérosol marin (réaction R V-1et R V-2).

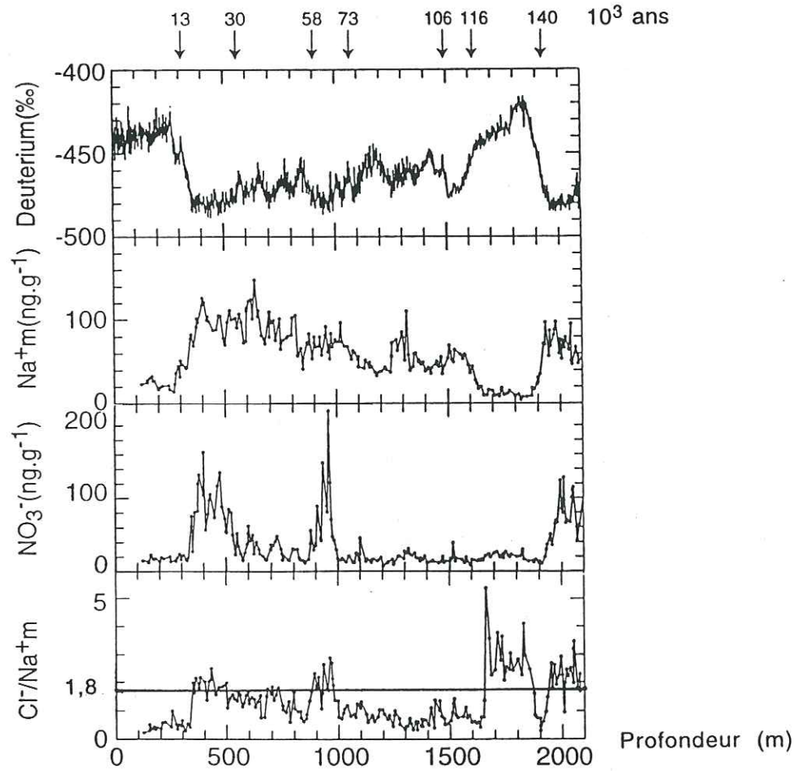

Figure V-1. Enregistrement (0-160 000 ans) de la carotte de Vostok: les faibles teneurs en deutérium indiquent les périodes glaciaires (Jouzel et al., 1987). Sont également représentés les teneurs en sodium d'origine marine (Na^+_m), du nitrate, et le rapport Cl^-/Na^+_m (Legrand et al., 1988 et Legrand et al., 1991). D'après Legrand et al. (1996), avec modifications.

V-3.2 Nitrate

Pour la période climatique actuelle correspondant à des conditions interglaciaires, la détermination de la balance ionique a permis de mettre en évidence que le nitrate est principalement sous forme d'HNO_3 dans les précipitations **Antarctiques** (Legrand et Delmas, 1986). Depuis environ 1975, on observe en différents sites Antarctique une augmentation des teneurs en nitrate au printemps (Mayewsky et Legrand, 1990). Cette tendance récente est interprétée en terme d'une augmentation de la dénitrification de la stratosphère (Mayewsky et Legrand, 1990). Durant les périodes glaciaires, les teneurs en nitrate sont plus importantes (facteur 4 à 5) et NO_3^- semble présent sous forme de sel (forme neutre) associé aux ions calcium et magnésium d'origine terrigène (Legrand et al., 1988).

Au **Groenland**, les taux d'accumulation plus importants qu'en Antarctique permettent d'observer des variations saisonnières de nitrate. Ces variations sont liées au maximum d'efficacité des sources en été, du transport et du dépôt (Wolff, 1995). Cette saisonnalité est d'ailleurs mise à profit pour contribuer à la datation des carottes de glace jusqu'à deux mille ans. On observe pour les deux derniers siècles que le nitrate est, comme en Antarctique, préférentiellement sous forme d'HNO_3 mais on ne peut pas exclure la présence de nitrate sous forme de nitrate d'amonium (Savarino, 1996). Depuis environ 1950, on enregistre une augmentation des teneurs en nitrate. Cet enregistrement observé en plusieurs sites correspond à une augmentation du transport longue distance de NO_x en provenance des moyennes latitudes de l'hémisphère nord (Neftel et al., 1985; Mayewsky et al., 1990). Pour les enregistrements plus anciens, les nivaux de nitrate n'ont que peu évolué en réponse aux changements climatiques (Legrand et al., 1996), et il est pour l'instant difficile de mettre à profit ces enregistrements.

Il est pour l'instant difficile de déduire de manière non équivoque des informations atmosphériques des enregistrements glaciaires étant donnée notre faible connaissance des processus impliqués dans la fonction de transfert air neige des composés HCl et HNO_3. L'incorporation de ces composés dans la neige implique de nombreux processus physiques et chimiques qui ont certainement changés en fonction des conditions météorologiques et climatiques (température, accumulation des précipitations, vent à la surface du manteau neigeux, etc.). Les changements météorologiques peuvent certainement avoir modulé les concentrations de ces composés dans la glace, même si la concentration atmosphérique est restée inchangée. Ces points d'interrogation ont motivé le développement d'études de laboratoire et de terrain sur la fonction de transfert air-neige.

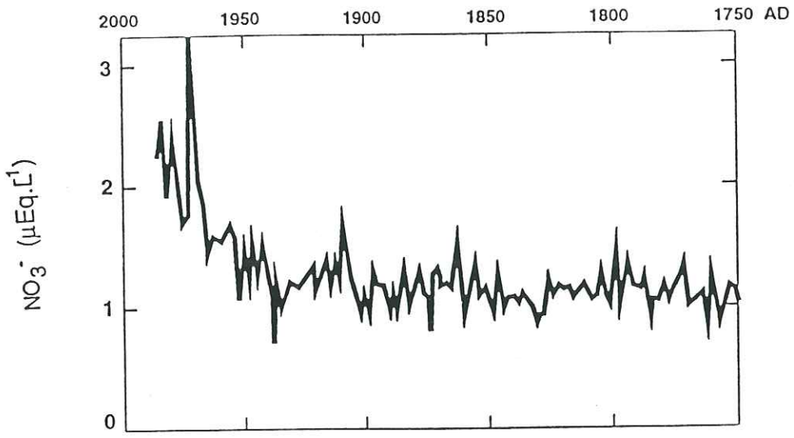

Figure V-2. Évolution récente des teneurs en nitrate en excès depuis 1800 ap. J. C. des neiges de Summit (Groenland central) d'après Mayewsky et al., (1993). 1 µEq.L^{-1} = 62 ng.g^{-1} = 1,8 x 10^{-8} fraction molaire.

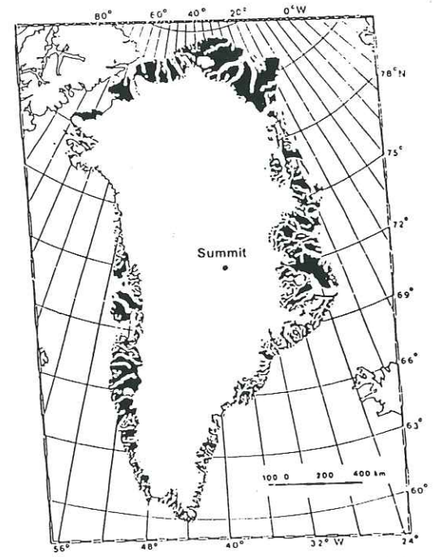

Figure V-3. Localisation du site de prélèvement de Summit au Groenland.

V-4 Contribution à l'étude de la fonction de transfert air-neige des composés HCl et HNO_3

Le but de ce chapitre est d'utiliser nos résultats de laboratoire pour de contribuer à la compréhension de la fonction de transfert air-neige des espèces HCl et HNO_3. Nos résultats de laboratoire permettent en effet de prédire la composition de la glace (à l'équilibre) en présence d'une composition atmosphérique donnée. En utilisant des données de terrain (Silvente, 1993; Leopold, 1995), nous pourrons comparer cette composition "théorique" à la composition observée pour la neige. Cette étude comparative nous permettra de dégager, en fonction du gaz étudié, plusieurs processus possibles d'incorporation dans les cristaux. Après quelques rappels sur la formation des cristaux de neige, nous présenterons les résultats de terrain que nous avons confrontés à nos données de laboratoire. A la suite de cette étude comparative, nous proposerons un mécanisme d'incorporation des gaz dans les cristaux.

V-4.1 La formation des cristaux de neige dans l'atmosphère

Exceptés les nuages de glace de haute altitude (cirrus, cf. chapitre VI) constitués de cristaux de glace, les nuages sont généralement formés de gouttelettes d'eau de 1 à 20 µm de diamètre (Mason, 1957) qui restent surfondues jusqu'aux températures voisines de -20/-25 °C. En dessous de ces températures, il y a généralement rupture de surfusion d'un certain nombre de gouttelettes qui donnent naissance à des noyaux de condensation solides. La pression de vapeur saturante de la glace étant inférieure à celle de l'eau surfondue (à la même température), les gouttelettes d'eau "distillent" sur les particules de glace par évaporation et recondensation (effet Bergeron). La condensation de vapeur d'eau conduit à la formation de cristaux de neige. Selon les conditions de température et de sursaturation en vapeur d'eau, différents types de cristaux peuvent se former (Mason, 1957; Nakaya, 1954). Aux températures voisines de -15 °C, et pour des sursaturations relativement importantes (10 à 30 %), la croissance des cristaux est rapide (> 1,5 µm/s) et conduit à la formation de cristaux dendritiques (étoiles). Ces cristaux, représentés à la Figure V-4, sont des monocristaux de glace. Les six dendrites principales correspondent aux axes cristallins $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. On peut observer parfois plusieurs monocristaux réunis en un polycristal lorsque plusieurs noyaux de condensation sont actifs. Mais en général, les associations de monocristaux sont simplement d'origine mécanique: l'enchevêtrement des dendrites regroupe les cristaux en flocons.

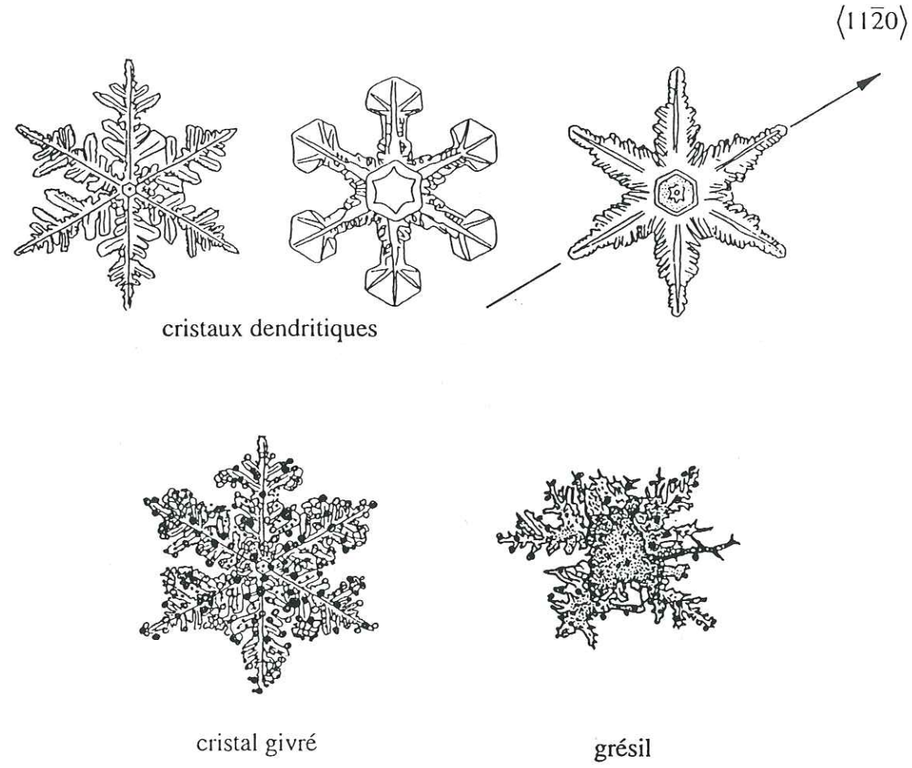

Figure V-4. Schéma de différents type de cristaux de neige: cristaux dendritiques, cristal dendritique givré, et grésil (d'après Lliboutry, 1964; avec modifications).

Lorsque ces cristaux de neige ont pris une taille importante (700 µm), et lorsque la sursaturation dépasse 30 % ou en présence d'une forte densité de gouttelettes, les gouttelettes d'eau heurtant les cristaux se congèlent instantanément. Les cristaux de neige se recouvrent alors de givre dur (riming, en anglais). Pour caractériser ces cristaux, on définit souvent leur degré de givrage par le rapport entre le volume des gouttelettes impactées sur le volume du cristal initial. Ce phénomène de givrage est susceptible de modifier de manière importante la composition des cristaux. Lorsque ce phénomène de givrage devient important, les cristaux prennent l'aspect d'une pelote: c'est le grésil. Comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, ces deux types de cristaux - dendritiques et dendritiques givrés - ont été observés à Summit au Groenland.

V-4.2 Composition chimique des cristaux de neige et de l'atmosphère

-a- Sites de prélèvements

A la suite de deux forages profonds GISP et GRIP effectués sur le site de Summit au Groenland, des camps d'étude atmosphérique ont permis au laboratoire d'effectuer une première série de mesures de la composition de la neige et de l'atmosphère pour les espèces HCl et HNO_3 en été 1991, Silvente (1993), puis en 1993 (Leopold, 1995). Le site de mesure est situé au sommet de la calotte groenlandaise (72°40' N, 38°45' W) à 3200 m d'altitude. La pression atmosphérique est d'environ 665 mb et la température moyenne annuelle est de -25°C, la température moyenne en été est de -15°C.

-b- Mesures de terrain

La campagne de 1991 a permis de réaliser des mesures de HCl et HNO_3 gaz, de Cl^- et NO_3^- en phase particulaire, ainsi que des teneurs en chlorure et nitrate dans la neige de surface. Les prélèvements gazeux ont été réalisés à l'aide de tubes dénudeurs revêtus de NaF selon le protocole décrit par Rosenberg et al. (1988). La limite de détection était de 20 ng/m^3 STP pour HCl (Silvente, 1993) soit 0,89 x 10^{-6} Pa (13,4 pptv) et de 6 ng/m^3 STP pour HNO_3 (Silvente et Legrand, 1995) soit 1,55 x 10^{-7} Pa (2,33 pptv) pour des volumes de pompage de l'ordre de 5 m^3. Les valeurs de P_{HCl} et de P_{HNO_3} mesurées à ATM sont reportées respectivement en Figure V-5 et V-6. Les valeurs moyennes observées sont de 1,8 x 10^{-6} Pa pour HCl et 9,9 x 10^{-7} Pa pour HNO_3. En ce qui concerne la phase aérosol, le chlore et nitrate particulaires ont été collectés à l'aide de filtres Téflon Zefluor (Gelman Inc.) de 1 µm. Il résulte de ces mesures que 90% du chlore est sous forme gazeuse HCl et 95% du nitrate sous forme gazeuse d'HNO_3.

Durant la campagne suivante de 1993, la collecte des gaz a été réalisée à l'aide de chambre à nébulisation (Leopold, 1995). Dix prélèvements ont été effectués et les gammes de concentrations obtenues sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de la première campagne à l'aide d'une technique de collecte différente. Nous avons représenté dans le Tableau V-1 les concentrations moyennes obtenues lors des 2 campagnes du laboratoire ainsi que les résultats d'une étude de Dibb et al. (1994).

En raison des faibles concentrations atmosphériques, et des faibles débits de pompages imposés par ces deux techniques, les temps de prélèvements étaient généralement voisins de la dizaine d'heures et les mesures doivent donc être considérées comme des valeurs journalières.

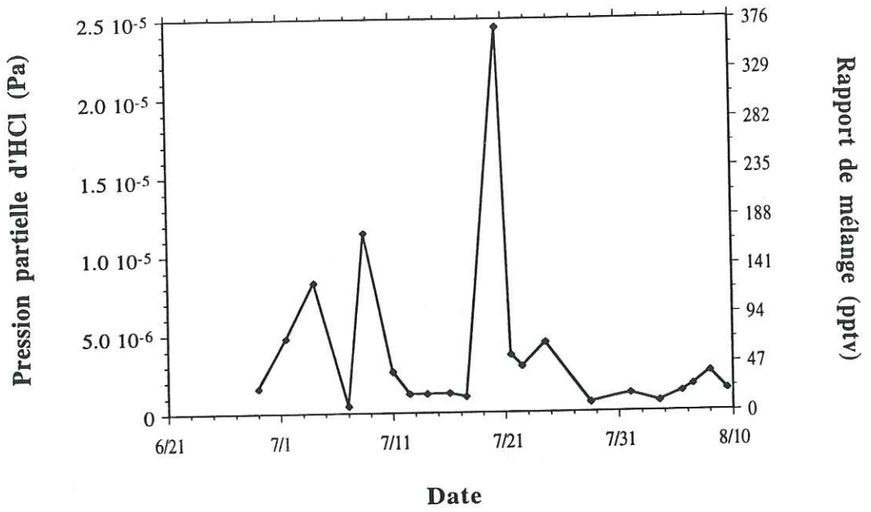

Figure V-5. Pression partielle d'HCl mesurée dans la couche limite au camp atmosphérique (ATM) de Summit pendant l'été 1991 (Silvente 1993).

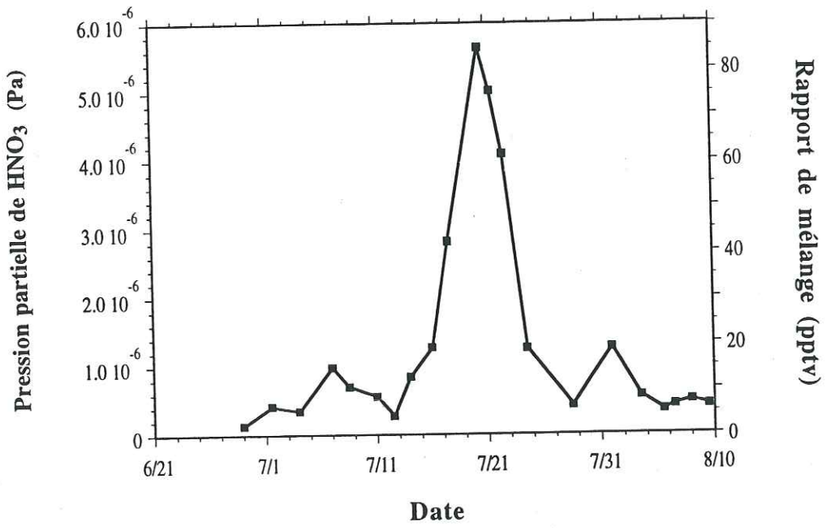

Figure V-6. Pression partielle d'HNO_3 mesurée dans la couche limite au camp atmosphérique (ATM) de Summit pendant l'été 1991 (Silvente 1993).

Tableau V-1. Pressions partielles moyennes (exprimées en Pa) des espèces HCl et HNO_3 mesurées dans la couche limite atmosphérique à Summit durant les étés 1991 (Silvente, 1993) et 1993 (Leopold, 1995; Dibb et al., 1994).

	Silvente (1993)	Leopold (1995)	Dibb et al. (1994)
HCl	(1,8 ± 2,7 [a]) x 10^{-6} Pa	(3,1 ± 1,7 [a]) x 10^{-6} Pa	-
HNO_3	(7,1 ± 13,9 [a]) x 10^{-7} Pa	(19,8 ± 13,9 [a]) x 10^{-7} Pa	(14,5 ± 9,9 [a]) x 10^{-7} Pa

[a] écart type des mesures

Parallèlement aux mesures atmosphériques, des échantillons de neige fraîche ont été collectés sur le terrain lors d'épisodes neigeux précis. Ils ont été par la suite analysés au LGGE par chromatographie ionique (Silvente 1993). Les valeurs obtenues pour le chlore en excès, le nitrate et le sulfate (espèce chimique présente sous forme d'aérosol) sont représentées en Figure V-7. Le Tableau V-2 donne les concentrations relevées pour les espèces HCl et HNO_3 dans la neige fraîche (en fraction molaire) lors des deux épisodes de précipitations (symbole ∗ à la Figure V-7).

Tableau V-2. Concentrations (en fraction molaire) mesurées dans la neige fraîche de Summit pour HCl et HNO_3 en 1991 lors des deux épisodes neigeux (Silvente, 1993)

HCl	5 x 10^{-9}
HNO_3	3 x 10^{-8}

Pour confronter nos résultats de laboratoire avec ces données de terrain, nous avons fait référence à ces deux événements météorologiques précis. Les valeurs de pressions partielles utilisées par la suite sont celles mesurées par Silvente (1993) présentées au Tableau V-1.

V-4.3 Composition des cristaux à l'équilibre thermodynamique

L'examen du Tableau V-1 permet de constater que les pressions partielles rencontrées sur le terrain sont bien inférieures à celles accessibles dans nos expérimentations de diffusion en laboratoire. Cependant, le fait que nos données, tant pour HCl que pour HNO_3, suivent la loi (E IV-14) sur des gammes de pression partielle relativement importantes (chapitre IV), nous permet d'extrapoler à plus basse pression nos valeurs de solubilité. Ces extrapolations effectuées à -15°C pour les deux espèces HCl et HNO_3 sont représentées en Figure V-8. Nous avons également reporté sur cette figure les concentrations en HCl et HNO_3 mesurées dans la neige fraîche (Silvente, 1993).

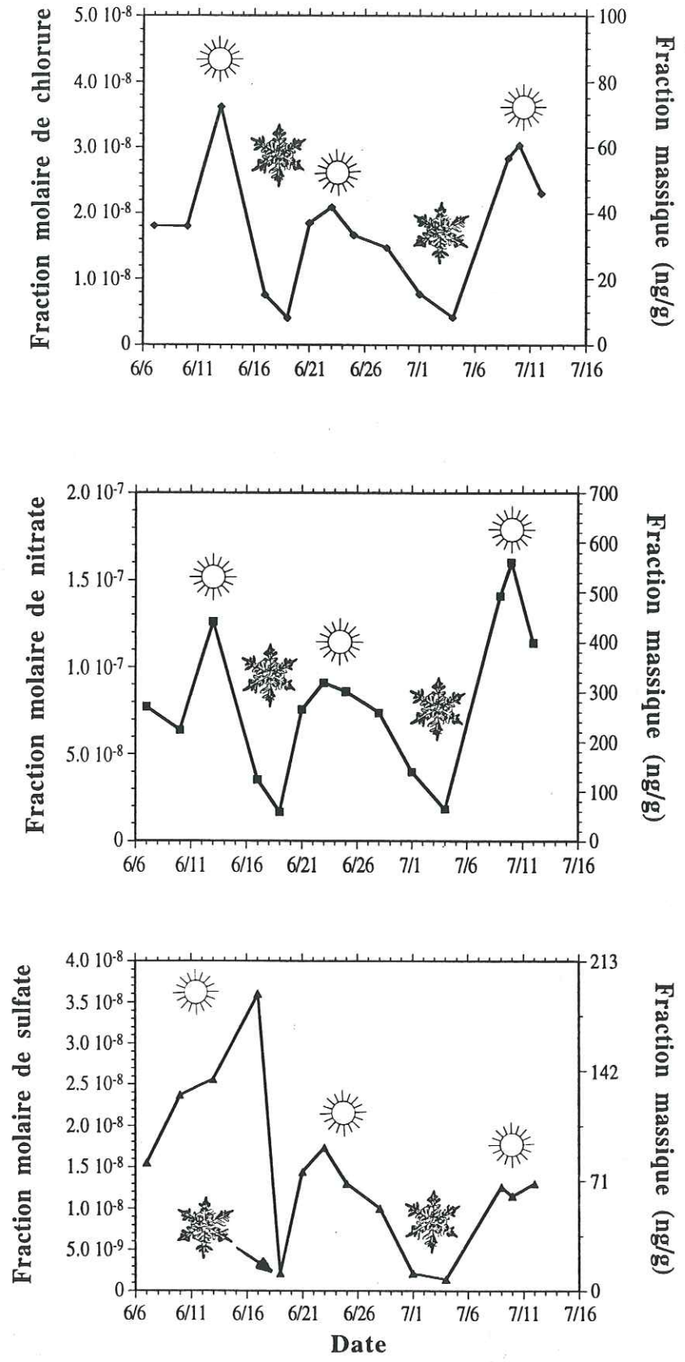

Figure V-7. Évolution des concentrations en nitrate, chlorure et sulfate des neiges de surface (Silvente 1993).

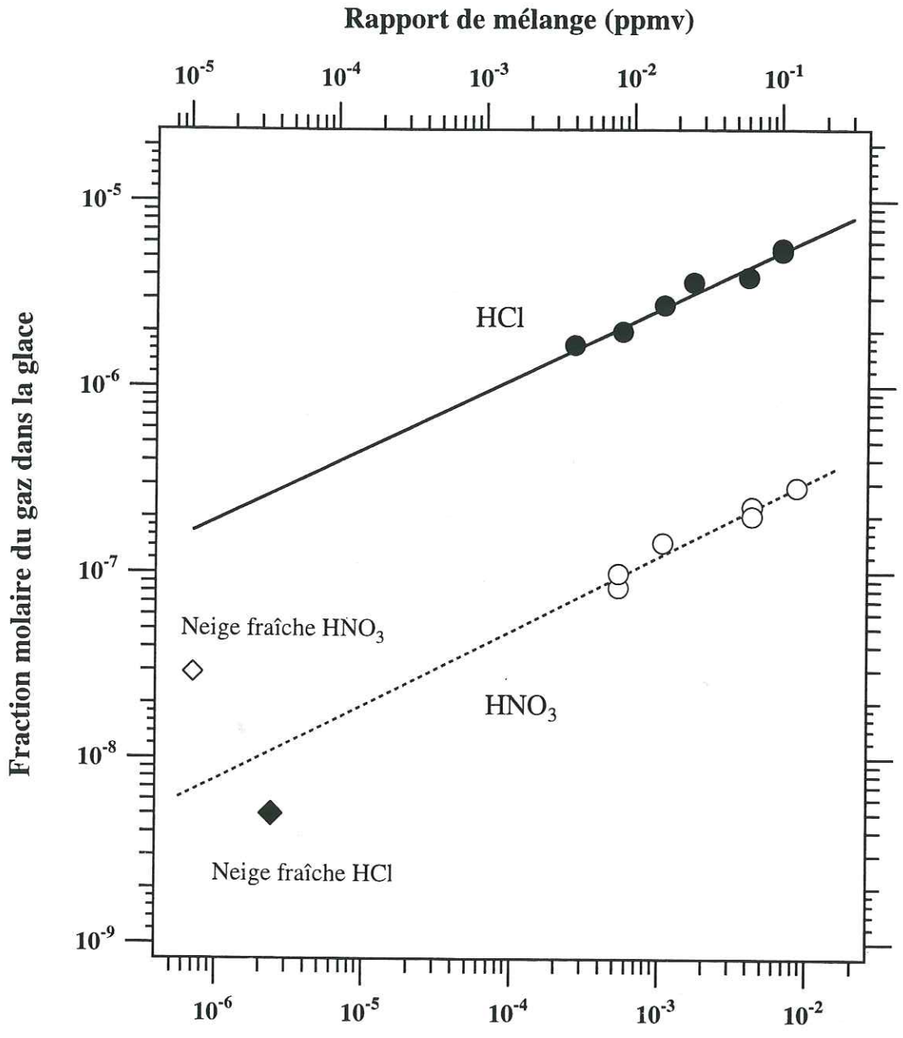

Figure V-8. Mesures de laboratoire de la solubilité de HCl et d'HNO_3 dans la glace à -15°C. Les mesures de composition des neiges fraîches effectuées au Groenland sont aussi reportées. Les lignes sont les extrapolations de la relation IV-14 aux faibles pressions partielles.

Les concentrations mesurées dans la neige indiquent que pour HCl l'équilibre avec la phase gazeuse n'a pas été atteint dans les flocons. L'équilibre thermodynamique prévoit en effet une concentration de 2,6 x 10^{-7} (fraction molaire) pour une pression partielle d'HCl typique de Summit de 1,8 x 10^{-6} Pa. La concentration mesurée est bien inférieure (environ 5 x 10^{-9}).

En revanche, pour HNO_3, il semble que la neige soit sursaturée puisque l'équilibre thermodynamique prévoit une composition de 4,4 x 10^{-9} (fraction molaire) alors que la teneur mesurée est de l'ordre de 3 x 10^{-8} fraction molaire. Cette observation tend à prouver que les processus impliqués lors de l'incorporation dans les cristaux de neige de ces deux composés ne sont pas identiques. Une compréhension détaillée des différents processus intervenants de la formation des cristaux jusqu'à leur dépôt au sol est donc nécessaire.

V-4.4 Discussion

Les différentes étapes de la formation d'un cristal de neige aux cours desquelles les gaz et les aérosols sont susceptibles d'être incorporés ont été proposées par Barrie (1992) (Figure V-9). Pour expliquer l'écart entre les prédictions thermodynamiques et les résultats des mesures de terrain, on peut d'abord s'interroger sur les conditions de température et de pressions partielles présentes lors de la formation des cristaux.

-a- Température et pressions partielles lors de la formation des cristaux

Température

Les nuages de Summit sont formés dans la troposphère libre dans des conditions de températures qui peuvent être différentes de celles de la couche limite où ont été réalisées les mesures. En été, les températures dans la troposphère libre ne sont en fait pas significativement différentes de celle de la couche limite et oscillent entre -10 et -20°C (Borys et al., 1992). On observe d'ailleurs fréquemment la présence d'une couche d'inversion. Comme déjà signalé plus haut, la structure des cristaux de neige fraîche récoltés est le plus souvent dendritique. Ceci indique une température de formation comprise entre -13 et -17°C (Pruppacher et Klett, 1980) donc très voisine de la température au niveau du sol. On ne peut donc pas invoquer cet effet de température pour expliquer le non respect de l'équilibre thermodynamique. De plus, la dépendance en température de la solubilité est relativement faible (Chapitre IV) pour HCl et HNO_3. Cet effet de

température, si il était prépondérant, devrait se manifester dans le même sens pour HCl et HNO_3 ce qui n'est pas le cas.

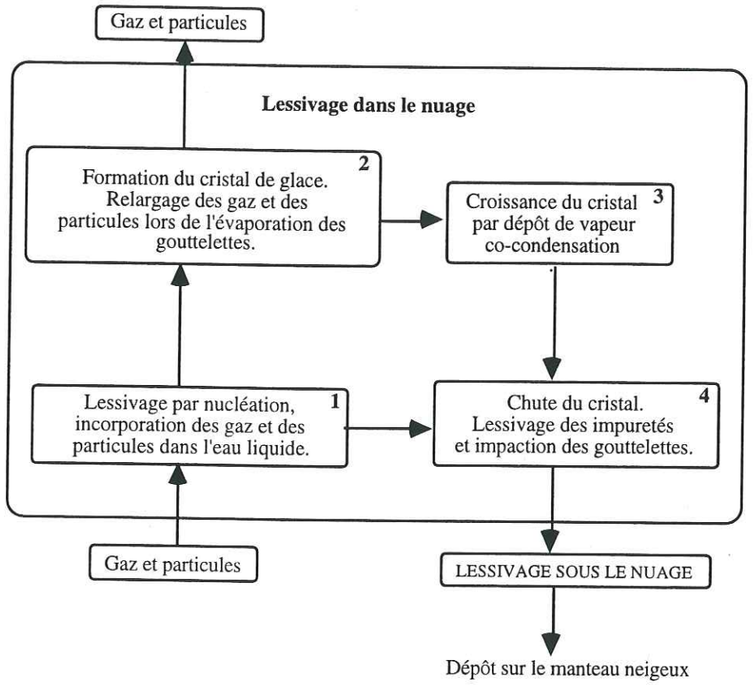

Figure V-9. Incorporation des impuretés lors de la formation et la sédimentation des cristaux de neige (d'après Barrie, 1992).

Pression partielle

Les concentrations atmosphériques en HCl et HNO_3 n'ont pour l'instant jamais été mesurées dans la troposphère libre d'été au Groenland. Dibb et al. (1992) ont cependant effectué des mesures concernant la phase particulaire (Sulfate, MSA, chlorure, nitrate, sodium, ammonium, potassium, calcium). Les résultats montrent que lors des phénomènes d'inversion, la couche limite peut s'appauvrir par rapport à la troposphère libre à hauteur de 50%. Cette étude n'a malheureusement pas concerné les espèces gazeuses HCl et HNO_3 et il est possible que les processus responsables de cette diminution des concentrations en aérosol (lessivage et dépôt sec) puissent affecter les concentrations des espèces gazeuses d'une manière différente. Il est cependant possible que ce phénomène d'isolation de la couche limite se traduisent par une diminution des gaz traces réactifs comme HCl et HNO_3 et que P_{gaz} dans la couche limite soit inférieur à P_{gaz} dans la troposphère libre. Une telle hypothèse est confirmée par des mesures de profils

verticaux d'HCl effectuées par Viekorn-Rudolph et al. (1984) qui indiquent pour différents sites européens des teneurs en HCl augmentant avec l'altitude.

Par contre, il parait plus difficile d'envisager que ces phénomènes se manifestent préférentiellement pour HCl. D'après la composition observée pour la neige, la pression partielle d'HCl d'équilibre devrait avoir une valeur très faible de 10^{-9} Pa (0,01 pptv) ce qui parait improbable. En revanche, pour HNO_3 la pression partielle d'équilibre devrait être environ 10 fois supérieure à celle mesurée soit 3×10^{-5} Pa. On peut donc conclure que les cristaux de neige qui se forment dans la troposphère libre sont probablement déjà sous-saturés en HCl. Pour HNO_3, l'incorporation se fait probablement à l'équilibre thermodynamique en raison de la plus rapide cinétique de diffusion de HNO_3 dans la glace (chapitre IV). L'excès d'HNO_3 dans les cristaux peuvent alors s'expliquer par 2 phénomènes: soit la pression partielle d'HNO_3 dans la troposphère libre est plus élevée que celle mesurée dans la couche limite, soit cet excès est du à l'adsorption à la surface des cristaux. Afin de comprendre quel est le mécanisme qui peut expliquer la faible concentration en HCl et l'excès d'HNO_3 présent dans la neige, il faut donc regarder les différents processus potentiels d'incorporation de ces gaz et quantifier leurs contributions à la composition totale des cristaux.

-b- Incorporation dans le réseau de la glace

Dans un nuage saturé en vapeur d'eau, les molécules d'eau en phase gazeuse se condensent par nucléation hétérogène sur des particules appelées noyaux de condensation (CCN = cloud condensation nuclei, Pruppacher et Klett, 1980). Lors de cette étape, il y a une première incorporation des espèces gazeuse solubles dans les particules liquide du nuage. Lors de la croissance des cristaux par le mécanisme de Bergeron (§ V-4.1) les gaz présents dans l'air interstitiel du nuage (éventuellement libérés par l'évaporation des gouttelettes surfondues) peuvent co-condenser avec la vapeur d'eau. La masse des cristaux augmente alors progressivement puis ceux-ci sédimentent. Lors de leur chute, ils peuvent impacter des gouttelettes d'eau surfondues qui, sous l'effet du choc, se solidifient à la surface des cristaux (givrage, § V-4.1).

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe V-4.3, HCl n'est pas incorporé à sa solubilité d'équilibre pendant la croissance cristalline. Valdez et al. (1989) ont étudié expérimentalement l'incorporation de SO_2 dans la glace depuis la phase vapeur. Pour rendre compte de leurs résultats, ils ont également proposé un modèle qui tient compte de la vitesse de croissance de la glace et qui prévoit l'incorporation de SO_2 dans la glace hors équilibre. Pour d'autres traces gazeuses (H_2O_2, Sigg et al., 1992; HNO_3, Silvente et

Legrand, 1995), il a été également proposé que leurs concentrations dans la neige soit déterminées directement par la cinétique de condensation, c'est à dire que leur fraction molaire dans la neige soit égale simplement au rapport de leur pression partielle sur la pression partielle de vapeur d'eau:

$$X_{gaz} = \frac{P_{gaz}}{P_{H_2O}} \qquad \text{(E V-1)}$$

Cependant, une approche plus précise du phénomène doit tenir compte du nombre de molécules de gaz venant frapper la surface de glace. Cette quantité, n_{choc}, (donnée par la théorie cinétique des gaz; Atkins, 1992) est, à une température T donnée égale à:

$$n_{choc} = P_{gaz}\sqrt{\frac{N_A}{2\pi M_{gaz} kT}} \qquad \text{(E V-2)}$$

où M_{gaz} est la masse molaire du gaz (vapeur d'eau, HCl ou HNO_3), k est la constante de Boltzman et N_A la constante d'Avogadro. Parmi les molécules heurtant la surface de la glace, une partie seulement reste fixée. Ce nombre de collisions suivies d'accomodations à la surface (collage) est donné par le produit $\alpha_{gaz}.n_{choc}$ où α_{gaz} est le coefficient d'accomodation du gaz sur la glace. Si la composition de la glace est imposée par cette cinétique de condensation, la fraction molaire incorporée sera donc:

$$X_{gaz} = \frac{P_{gaz}\alpha_{gaz}}{P_{H_2O}\alpha_{H_2O}}\sqrt{\frac{M_{H_2O}}{M_{gaz}}} \qquad \text{(E V-3)}$$

En faisant l'hypothèse que la température de formation des cristaux de neige est de -15°C, la pression de vapeur saturante de la glace est de P_{H_2O} = 165,7 Pa (Marti et Mauersberger, 1993). Le coefficient de collage de la vapeur d'eau sur la glace a été mesuré par Haynes et al. (1992) entre 15 et 170 K. En extrapolant ces données à plus hautes températures, on peut estimer qu'à 258 K (-15°C), α_{H_2O} = 0,5. Pour HCl, à partir des données de Leu (1988) à 200 K et de Van Doren et al. (1990) à 273 K qui ont mesuré α_{HCl} sur la glace, on peut adopter α_{HCl} = 0,2 à -15°C. Pour HNO_3, nous avons utilisé également α_{HNO_3} = 0,2 (Hanson, 1995). En appliquant la relation à chacun des 2 gaz étudiés et en utilisant les pressions partielles mesurées par Silvente (1993), nous obtenons les résultats présentés au Tableau V-3.

Tableau V-3. Comparaison des teneurs en chlorure et en nitrate (fraction molaire) observées dans les neiges fraîches de Summit (Silvente, 1993) avec les teneurs calculées en supposant l'équilibre thermodynamique, et un mode d'incorporation des gaz par co-condensation avec la vapeur d'eau.

	Neiges fraîches	Thermodynamique	Co-condensation
HCl	5 x 10^{-9}	2,6 x 10^{-7}	3,1 x 10^{-9}
HNO_3	3 x 10^{-8}	4,4 x 10^{-9}	9,1 x 10^{-10}

En supposant un mécanisme d'incorporation des gaz par co-condensation avec la vapeur d'eau, on aboutit donc à des concentrations en HNO_3 très inférieures à celles observées sur le terrain. Ce processus ne peut donc pas expliquer l'incorporation de HNO_3 dans la neige. En revanche, dans le cas de HCl, l'accord raisonnable entre les mesures de terrain et la teneur en chlorure calculée par ce mécanisme laisse supposer que la co-condensation de HCl avec la vapeur d'eau est un processus susceptible de rendre compte de la composition chimique des cristaux.

-c- Incorporation à la surface des cristaux

HNO_3

La sursaturation en HNO_3 des cristaux par rapport à la concentration d'équilibre peut éventuellement être expliquée par une adsorption d'HNO_3 à la surface des cristaux. La neige présente en effet une grande surface spécifique. Malheureusement, ce paramètre n'a pas été mesuré sur le terrain, mais on peut tout de même essayer de l'évaluer. Les cristaux prélevés avant d'atteindre le sol étaient généralement dendritiques d'un diamètre de 1,2 mm (Figure V-10). Selon Prupacher et Klett (1980), de tels cristaux ont une épaisseur d'environ 40 µm (selon l'axe $\vec{c}$) et on peut estimer leur surface spécifique à 0,2 m^2/g. Une telle surface spécifique parait raisonnable et est en accord avec celle mesurée par Adamson et Dormant (1966), et Chaix (communication personnelle).

Même si l'on admet que les cristaux se forment hors équilibre, en considérant le temps de résidence des cristaux avant leur prélèvement, les constantes de diffusion et l'épaisseur des cristaux, il est probable que les teneurs en HNO_3 vont se rapprocher de l'équilibre mais pas celles de HCl. On ne peut donc pas expliquer pour HNO_3 l'écart observé entre les valeurs mesurées sur le terrain et celles calculées par un des deux mécanismes de volume proposés au paragraphes précédents. On peut donc envisager une localisation de HNO_3 à la surface de la glace.

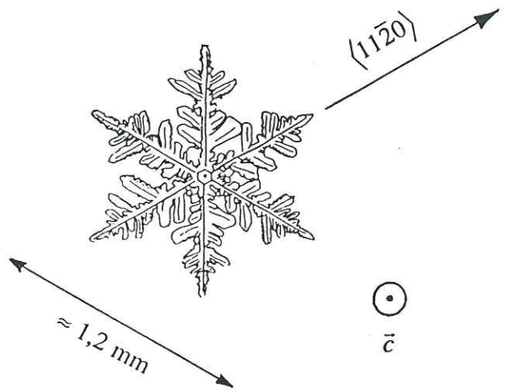

Figure V-10. Cristal de neige de type dendritique. Pour un tel cristal dont le diamètre est de l'ordre de 1,2 mm, l'épaisseur (dimension parallèlement à l'axe $\vec{c}$) peut être estimée à 40 µm.

Si l'on suppose que le volume de la glace est à l'équilibre, la contribution de la surface à la composition globale en HNO_3 est donnée par la différence entre: la composition mesurée sur le terrain (3×10^{-8}) et la composition à l'équilibre thermodynamique ($4,4 \times 10^{-9}$) = $2,56 \times 10^{-8}$ en fraction molaire. Cette contribution de surface représente alors 85 % de la composition totale). Compte tenue de la surface spécifique des cristaux, la concentration de surface peut donc être estimée à $4,2 \times 10^{11}$ molécules/cm^2 soit un taux de recouvrement (= surface recouverte par HNO_3 / surface totale de glace) à peu près égal à 5×10^{-4} monocouche (Cotton and Wilkinson, 1980: 12 Å^2 par molécule). Les isothermes d'adsorption de HNO_3 sur la glace n'ont pas été mesurées à -15°C. On ne dispose que de données à plus basses températures (Hanson, 1995) qui trouve un taux de recouvrement de 1 monocouche d'HNO_3 à -81,5 °C. La valeur de 5×10^{-4} monocouche à -15°C qu'implique notre hypothèse d'adsorption conduirait donc une chaleur isostérique d'adsorption de 47 kJ/mol. Il est très difficile de conclure sur ce point. La surface peut certainement contribuer à la composition des cristaux. L'évaluation quantitative de cette contribution nécessite des mesures directes d'adsorption d'HNO_3 sur la glace à -15°C.

HCl

Si HNO_3 adsorbé est effectivement responsable de la composition des cristaux, cela implique également que HCl a beaucoup moins d'affinité avec la surface de la glace à que HNO_3. On ne dispose pas de données relatives à l'adsorption de HCl sur la glace à -15 °C pour vérifier ce résultat. Chu et al. (1993) ont réalisé des mesures à plus basses

températures (-80 et -85 °C) pour des pressions partielles jusqu'à $9,3 \times 10^{-6}$ Pa. D'après ces résultats obtenus à 2 températures différentes, on peut calculer une chaleur isostérique d'adsorption de 84 kJ/mol. Cette valeur nous permet de calculer un taux de recouvrement de 10^{-4} monocouche à -15 °C pour une pression partielle de $1,8 \times 10^{-6}$ Pa. Ce taux de recouvrement est voisin de celui de HNO_3. On doit rester prudent avec ce type d'extrapolation pouvant conduire à de larges erreurs notamment en raison des changement de propriétés de surface de la glace aux température voisines du point de fusion. En particulier, Hobbs (1974) indique l'existence à la surface de la glace d'une couche perturbée dite "quasi-liquide" (solide désordonné) à -15 °C. Celle-ci peut certainement modifier les propriétés d'adsorption par rapport à ce que l'on peut déduire d'études à plus basses températures (changement de mécanisme). Il est donc difficile de conclure sur ce point de manière quantitative. De multiples combinaisons de compositions de surface et de volume peuvent expliquer la composition des neiges fraîches de Groenland.

-d- Givrage des cristaux

Le phénomène de givrage des cristaux de neige est dû à l'impaction des gouttelettes d'eau surfondues sur les flocons de neige (Figure V-4). Lors du choc, il y a rupture de surfusion des gouttelettes qui se fixent alors sur les cristaux. Sur l'ensemble des cristaux prélevés à GRIP et ATM en 1991, ce phénomène, directement lié aux conditions météorologiques, n'a pas été regardé par Silvente (1993). Les espèces HCl et HNO_3 étant beaucoup plus soluble dans l'eau que dans la glace, ce phénomène peut cependant contribuer de manière non négligeable à la composition totale des cristaux.

Des phénomènes de givrage ont effectivement été observés à Summit par Borys et al. (1992). D'après l'observation de la forme des cristaux de neige et du diamètre moyen des gouttelettes givrées, Legrand et De Angelis (1995) ont calculé le facteur de dilution volumique des gouttelettes dans le volume des cristaux de neige soit 4×10^{-3}. La fraction molaire d'HCl et d'HNO_3 dans ces gouttelettes d'eau en surfusion à -15°C peuvent être calculées. En utilisant les données de Fritz et Fuget (1956) extrapolées à -15 °C, la fraction molaire d'HCl dans les gouttelettes d'eau est de $1,3 \times 10^{-3}$ pour une pression partielles de $1,8 \times 10^{-6}$ Pa. Pour HNO_3, on peut utiliser directement les résultats de Jaecker-Voirol et al. (1990) qui prévoient à -15°C une fraction molaire de 8×10^{-4} pour une pression partielle de 7×10^{-7} Pa. On peut admettre raisonnablement que ces deux espèces gazeuses restent piégées dans la phase condensée lors de la rupture de surfusion. Les résultats de Iribarne et Pyshnov (1990) indiquent que HCl reste piégé lors de la rupture de surfusion de gouttelettes de 39 µm. Bien que la rétention puisse être moins efficace pour les plus

petites gouttelettes observées par Borys (20 µm), nous pouvons faire l'hypothèse d'une rétention totale. Dans ce cas, la contribution du phénomène de givrage à la composition globale des cristaux peut être estimée à 5,2 x 10^{-6} fraction molaire pour HCl et à 3,2 x 10^{-6} pour HNO_3 ce qui dépasse largement les valeurs observées. En fait, un facteur de dilution de 3,8 x 10^{-5} suffit à expliquer les teneurs en HNO_3 et un facteur 10 fois inférieur suffit également pour HCl.

En conclusion de cette partie sur l'incorporation des gaz lors de la formation et du dépôt des cristaux de neige, on peut proposer le scénario suivant: Les cristaux de neige se forment dans la troposphère libre par condensation de vapeur d'eau depuis la phase gazeuse. Pour HCl, la quantité incorporée lors de la croissance du cristal est très inférieure à la concentration d'équilibre. Cette quantité peut cependant être localisée dans le volume de la glace par le processus de co-condensation, soit être localisée à la surface des cristaux par simple adsorption ou enfin être présente dans les particules de givrage. Pour HNO_3, la quantité incorporée dépasse la valeur prévue par l'équilibre thermodynamique. Lors de la croissance du cristal, HNO_3 peut être incorporé à l'équilibre thermodynamique en raison de sa plus rapide vitesse de diffusion dans la glace. L'excès d'HNO_3 peut être lié à l'adsorption à la surface des cristaux et au phénomène de givrage.

Nous allons maintenant étudier de plus près les micromécanismes de formation des cristaux pour proposer un modèle d'incorporation des gaz lors de la croissance des cristaux par condensation.

V-5 Proposition d'un mécanisme d'incorporation des gaz lors de la croissance de la glace

Une des raisons appuyant l'hypothèse selon laquelle HNO_3 est en équilibre avec l'atmosphère alors que HCl ne l'est pas, est reliée à la plus rapide cinétique de diffusion de HNO_3 dans la glace. En effet, nos mesures de coefficient de diffusion indiquent qu'à -15°C $D_{HNO_3} = 10^{-10}$ cm²/s, alors que $D_{HCl} = 10^{-12}$ cm²/s (chapitre IV). Ceci peut laisser supposer que la diffusion à l'état solide pendant ou après la formation des cristaux de neige est un processus important pour l'incorporation des gaz dans la glace.

La croissance cristalline est en fait un mécanisme non continu à l'échelle microscopique. La structure cristalline se développe par propagation de marches atomiques (ou moléculaires dans le cas des cristaux moléculaires) (Lamb et Scott, 1972). Ces marches peuvent être générées par nucléation homogène ou par des défauts de surface

comme des dislocations vis (Frank, 1949). Comme le montre la Figure V-11, une dislocation vis produit une marche atomique qui, en tournant autour de l'axe de la dislocation, participe à la croissance du cristal. De telles figures géométriques ont été observées par Ketcham and Hobbs (1968) lors de la croissance de la glace à partir de la phase liquide.

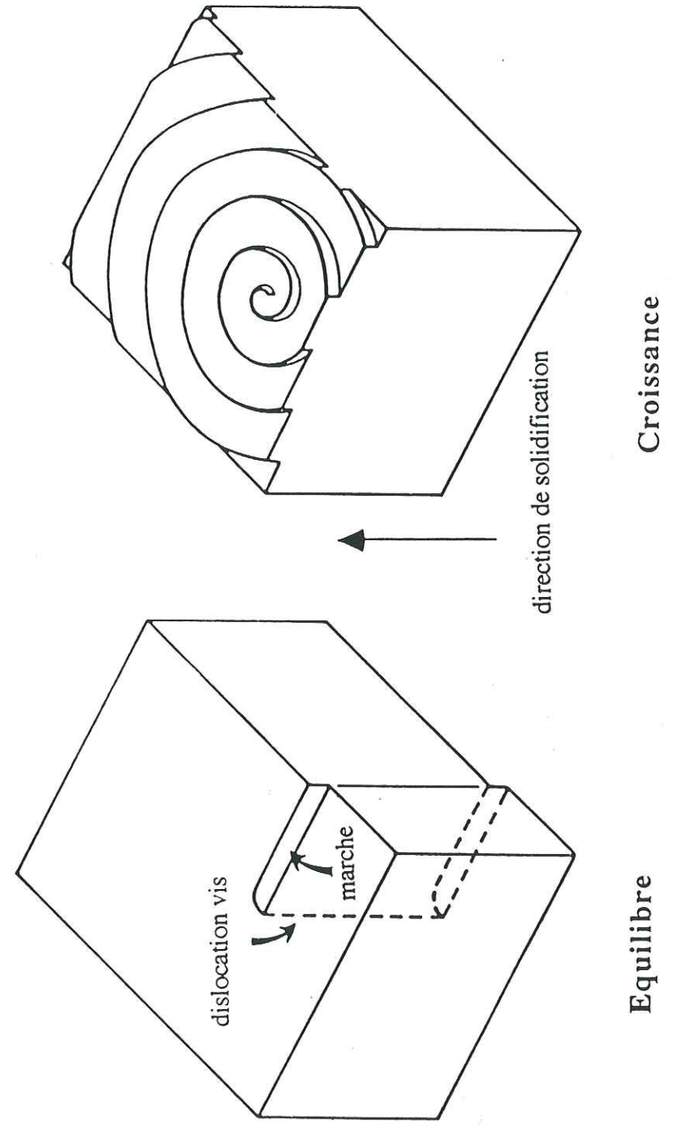

Figure V-11. Dislocation vis émergeant à la surface d'un cristal et à l'origine d'une marche atomique.

Dans un tel mécanisme de croissance, un point à la surface de la glace sera recouvert par une nouvelle marche toutes les τ secondes, où τ est la période de rotation de la marche autour de l'axe de la dislocation. L'épaisseur h des marches qui ont été observées est typiquement de 0,01 à 0,2 µm (Lamb and Scott, 1972; Hallett, 1961). En fonction de ces observations, nous pouvons faire l'hypothèse suivante: on considère que la composition de cette marche atomique est déterminée par la cinétique de co-condensation. Cette composition X_{cin} est alors donnée par la relation suivante:

$$X_{cin} = \frac{P_{gaz}\alpha_{gaz}}{P_{H_2O}\alpha_{H_2O}}\sqrt{\frac{M_{H_2O}}{M_{gaz}}} \qquad \text{(E V-4)}$$

Cette marche de composition X_{cin} est donc hors équilibre puisque sa composition est différente de la solubilité à l'équilibre X_{eq}. La diffusion à l'état solide peut cependant faire évoluer la composition dans cette marche atomique d'épaisseur h pendant le temps τ avant que la couche suivante soit à son tour déposée. Une fois que la marche atomique suivante est déposée, la quantité totale de gaz dissout dans la marche recouverte ne peut plus évoluer car elle est isolée de sa source d'HCl. Au bout du temps τ la concentration à une profondeur x de la surface de la marche est:

$$X_{gaz}(x) = X_{cin} + (X_{eq} - X_{cin})\ erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{gaz}\tau}}\right) \qquad \text{(E V-5)}$$

La Figure V-12 représente la concentration des différentes couches déposées lors d'un tel processus. La concentration moyenne du gaz dans le cristal est la valeur moyenne de cette fonction sur l'épaisseur h des marches soit:

$$X_{gaz} = X_{cin} + \left(\frac{X_{eq} - X_{cin}}{h}\right)\int_0^h erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{gaz}\tau}}\right)dx \qquad \text{(E V-6)}$$

On peut définir alors le paramètre δ traduisant le caractère thermodynamique de l'incorporation du gaz dans la glace par:

$$\delta = \frac{X_{gaz} - X_{cin}}{X_{eq} - X_{cin}} \qquad \text{(E V-7)}$$

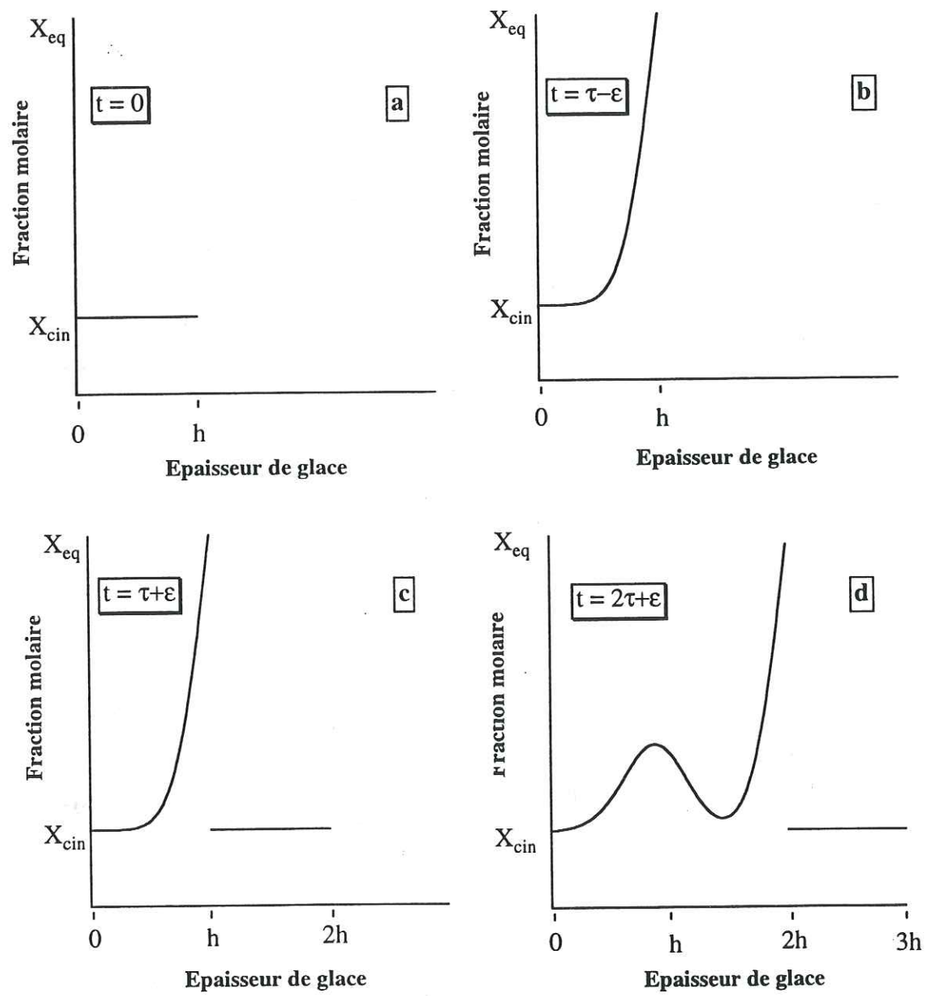

Figure V-12. Profils de concentration dans les différentes marches atomiques déposées lors de la croissance de la glace. La composition de chaque nouvelle couche déposée toutes les τ secondes est donnée par la cinétique de co-condensation, X_{cin}, **a) b) c)** et **d)**. Pendant le temps τ où la nouvelle couche est exposée à l'atmosphère, la diffusion depuis la phase gazeuse tends à rétablir l'équilibre thermodynamique X_{eq}. Lorsque la couche suivante est déposée, la quantité totale de gaz solubilisé est fixée. La diffusion homogénéise par la suite la concentration du gaz dans la glace.

δ vaut 100% lorsque l'incorporation est contrôlée par la thermodynamique et 0% lorsque l'incorporation du gaz est gouvernée par le mécanisme de co-condensation. D'après l'équation (E V-6), on a:

$$\delta = \frac{X_{gaz} - X_{cin}}{X_{eq} - X_{cin}} = \frac{1}{h} \int_0^h erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{gaz}\tau}}\right) dx \qquad \text{(E V-8)}$$

Dans ce modèle d'incorporation des gaz dans la glace, les paramètres qui déterminent la composition de la glace dans des conditions données de pressions partielles, sont le coefficient de diffusion du gaz, la hauteur de marche h, et la vitesse de croissance de la glace $v = \frac{h}{\tau}$.

Les hauteurs de marche observées pour la glace formée par condensation de vapeur sont comprises entre 0,01 et 0,2 µm (Hallett, 1961; Lamb et Scott, 1972). Les vitesses de croissance observées pour des cristaux de glace se formant dans l'air sont typiquement de 0,35 à 2,1 µm/s selon les conditions de température (Pruppacher and Klett, 1980). L'influence du coefficient de diffusion D_{gaz} sur le paramètre δ a été représentée à la Figure V-13 pour des valeurs caractéristiques de la hauteur de marche h et de vitesse de croissance v. Cette figure montre clairement que la transition entre l'incorporation à l'équilibre et l'incorporation selon la cinétique de co-condensation intervient lorsque D_{gaz} varie entre 10^{-13} et 10^{-9} cm^2/s.

En fait, on peut même s'attendre à ce que cette transition soit plus rapide pour les vitesses de diffusion plus élevées car la diffusion peut alors s'effectuer pendant le temps τ sur une profondeur supérieure à l'épaisseur d'une marche atomique ce qui n'est pas pris en compte dans notre calcul.

Ces prédictions sont en bon accord avec nos résultats de laboratoire et les résultats de terrain que nous avons présentés. La constante de diffusion de HCl dans la glace est d'après nos expériences de laboratoire de l'ordre de 10^{-12} cm^2/s à -15 °C. D'après ce modèle d'incorporation, la composition en HCl dans la neige doit être contrôlée par la cinétique de co-condensation, ce qui est confirmé par les mesures de terrain.

En revanche pour HNO_3, en raison de la plus rapide cinétique de diffusion (10^{-10} cm^2/s), ces calculs prédisent une incorporation généralement proche de l'équilibre, ce qui là aussi est confirmé par les mesures de terrain. on peut tout de même noter que pour des hauteurs de marche importantes associées à des vitesse de croissance élevées (h = 0,2 µm et v = 2 µm/s), la composition se situe dans la zone de transition.

précipitation et aux transformations ultérieures du manteau neigeux conduisant à la formation du névé puis de la glace.

V-6 Réflexion sur les processus post-dépôt

Comme le montre la Figure V-7, les compositions en HCl et en HNO_3 peuvent évoluer après dépôt. Par exemple, à la suite des chutes de neige du 18 et 20 juin 1991 pour lesquelles il a été commode de suivre l'évolution de la composition pendant les jours suivants (Silvente, 1993), les fractions molaires HCl sont passées de 7 x 10^{-9} au moment du dépôt à 2,5 x 10^{-8} en quelques jours. De même, pour HNO_3, les teneurs sont passées de 1,4 x 10^{-8} à 8,6 x 10^{-8}. Différentes hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ces augmentations comme le dépôt direct des gaz (dépôt sec), la sublimation de la neige avec rétention des gaz, ou des processus de givrage lors d'épisodes de brouillard. Dans la suite, nous avons fait références à ces événements météorologiques des 18 et 20 juin 1991 et à l'augmentation des concentrations de ces neiges pour discuter des effets post-dépôts.

V-6.1 Dépôt sec des gaz

Ce terme désigne en fait un transfert direct des gaz dans le manteau neigeux sans intervention du support H_2O liquide ou solide. Cette terminologie regroupe plusieurs processus physiques différents qui contribuent à l'incorporation des gaz dans la neige parmi lesquels on peut citer l'adsorption, la diffusion dans le volume des cristaux de glace, ou la co-condensation. Les gaz peuvent être alors incorporés à la surface des cristaux, dans le réseau de la glace ou aux joints de grain.

Le dépôt sec de HNO_3 a fait l'objet de plusieurs études (Johanson et Granat, 1986; Voldner et al., 1986; Cadle, 1991). Les vitesses de dépôt sont assez variables et très sensibles aux effets de température. Silvente (1993) a estimé d'après les résultats de Johanson et Granat que seulement 10% de l'augmentation des valeurs de HNO_3 pouvaient être expliquées par le dépôt sec. Pour HCl, on ne dispose pas de telles mesures de dépôt. Il est alors difficile de quantifier l'importance de ce phénomène sans connaître le ou les processus physico-chimiques impliqués.

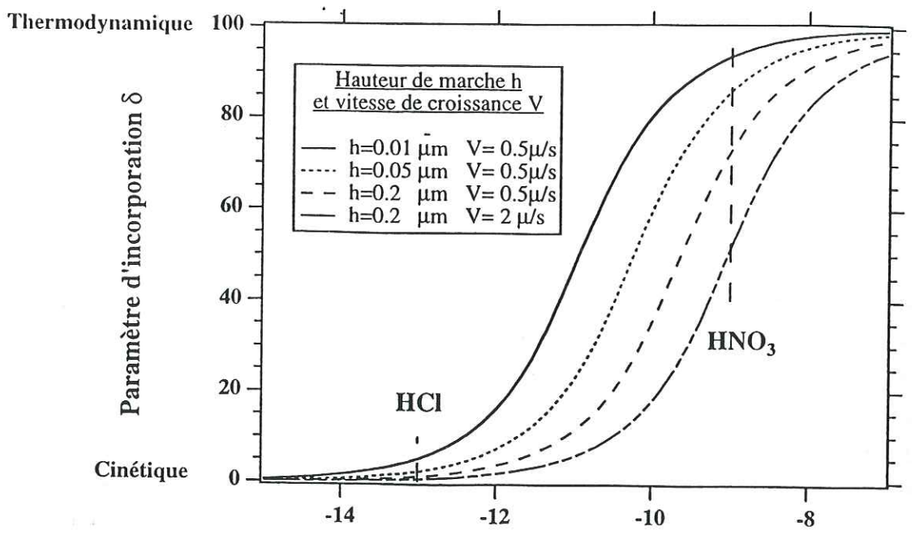

Figure V-13. Influence du coefficient de diffusion sur la paramètre δ indiquant le caractère thermodynamique de l'incorporation. Pour les faibles coefficients de diffusion, l'incorporation est contrôlée par la cinétique de co-condensation ($\delta \rightarrow 0$ %) ce qui est observé pour HCl. Pour les coefficients de diffusions élevés, l'incorporation s'effectue à l'équilibre thermodynamique ($\delta \rightarrow 100$ %) ce qui est le cas pour HNO_3. La transition entre les deux modes d'incorporations intervient pour les coefficients de diffusion compris entre 10^{-13} et 10^{-9} cm^2/s.

Les résultats de la Figure V-10 peuvent être utilisés pour déduire la composition de l'air au moment de la formation des cristaux de neige. Pour les gaz diffusant rapidement dans la glace comme HNO_3, la pression partielle du gaz peut être approchée à partir des solubilités à l'équilibre du gaz dans la glace (déterminées en laboratoire). Pour des gaz diffusant plus lentement dans la glace (comme HCl), la pression partielle du gaz au moment de la formation du cristal peut être approchée à partir de la relation (E V-4) connaissant le coefficient de collage du gaz sur la glace.

La détermination des concentrations des atmosphères passées à partir des carottes de glace en revanche beaucoup plus compliquée en raison des nombreux phénomènes physico-chimiques liés aux conditions météorologiques se déroulant après le dépôt de la

-a- Adsorption

L'adsorption ne semble pas être responsable de l'évolution des teneurs en HCl essentiellement pour deux raisons:

1) HCl étant dissocié à la surface de la glace (Horn et al. 1992; Delzeit et al. 1993) la relation liant la composition de surface de la glace, $X_{HCl}^{surface}$, à la pression partielle doit être de la forme $P_{HCl} \propto \left(X_{HCl}^{surface}\right)^2$. Ceci implique que la pression partielle devrait augmenter d'au moins d'un facteur environ 9 pour expliquer l'évolution observée dans la neige;

2) en vieillissant, la neige se transforme et sa surface spécifique diminue rapidement (facteur 1/30 en quelques jours). Ce point rend peu probable l'intervention de la surface et donc de l'adsorption.

-b- Incorporation aux joints de grains

Comme observé par Wolff et al. (1989) dans des conditions de concentrations plus élevées que celle nous concernant, les joints de grain peuvent offrir des sites énergétiquement plus favorables pour l'incorporation des impuretés que les sites du réseau. Cependant, nos expériences réalisées sur des polycristaux dont la taille de grain est de l'ordre de 1 cm^2, ne montrent pas de solubilité accrue par rapport à l'ensemble des autres expériences sur monocristaux (Chapitre IV) ni pour HCl , ni pour HNO_3. Il est vrai que les tailles de grain dans un névé comme celui du Groenland sont beaucoup plus petites (de l'ordre du millimètre). Il est possible que l'incorporation aux joints devienne alors non négligeable. Des expériences de diffusion sur des polycristaux millimétriques seraient utiles pour éclairer ce point. La méthode de fabrication de polycristaux utilisée au laboratoire n'a pour l'instant pas permis d'obtenir des échantillons micro-polycristallins suffisamment purs pour effectuer une expérience de diffusion.

-c- Incorporation dans le réseau par diffusion

La diffusion de HCl ou de HNO_3 dans la glace depuis la phase gazeuse peuvent contribuer à l'augmentation des concentrations. Cependant, HNO_3 étant incorporé à une teneur proche de sa solubilité d'équilibre, il faudrait que la pression partielle d'HNO_3 augmente d'un facteur environ 45 pour expliquer l'évolution de la composition de la neige. Une telle augmentation est possible (événement du 16 au 25 juillet 1991) où une masse

d'air frais d'origine continentale est parvenue à Summit (Silvente, 1993). De manière quantitative, en utilisant une épaisseur typique de cristal dendritique soit 40 µm (Pruppacher et Klett, 1980), et un coefficient de diffusion de 10^{-10} cm²/s, on trouve que, si la pression partielle augmente d'un facteur 45, la teneur en HCl atteint 75 % de sa nouvelle valeur d'équilibre au bout de 2 jours (Figure V-14).

HCl étant sous-saturé, la composition de la neige est donc susceptible d'augmenter pour se rapprocher de l'équilibre. Qualitativement, l'évolution de la composition de la neige est donc explicable sans que la pression partielle d'HCl évolue. De manière quantitative, en utilisant une épaisseur de cristal de 40 µm et un coefficient de diffusion de 10^{-12} cm²/s, on trouve que au bout de 2 jours la teneur en HCl atteint 10 % de sa valeur d'équilibre soit 2 x 10^{-8} fraction molaire très proche de la valeur observée le 24 juin (Figure V-15). Cependant, il est probable que l'augmentation de la taille des cristaux lors du métamorphisme de la neige empêchera HCl d'atteindre l'ensemble du volume du cristal.

-d- Co-condensation

Le métamorphisme de la neige produit des cycles de sublimation-recristallisation par diffusion de vapeur. Ce transport de vapeur d'eau est lié gradient de pression de vapeur d'eau qui a deux origines. La pression de vapeur saturante de la glace dépend en effet à la fois de la température et du rayon de courbure de la surface de glace.

La pression de vapeur est une fonction croissante de la température. L'effet de température provoque donc une diffusion de vapeur des grains les plus chaud aux grains les plus froids. La pression de vapeur saturante au dessus d'une convexité (pointe) est plus élevée qu'au dessus d'une concavité (creux). Si deux faces de glaces de courbures différentes se trouvent à proximité l'une de l'autre, les différences de pression de vapeur saturante provoquent une diffusion de vapeur de la convexité vers la concavité. Ce phénomène tend à lisser la surface des grains et à les aplanir.

Durant ce métamorphisme où se succèdent sublimation et condensation, les pressions partielles des gaz HCl et HNO_3 toujours présentes peuvent entraîner leur co-condensation avec la vapeur d'eau sur les points froids et les concavités. Comme le montre notre modèle d'incorporation des gaz, les fractions molaires incorporées dépendent des vitesses de croissance des cristaux. D'après les travaux de Colbeck (1989) concernant la croissance des cristaux en fonction de la température et du bilan radiatif du manteau neigeux, on peut s'attendre à ce que le métamorphisme de la neige augmente rapidement dans des conditions d'ensoleillement.

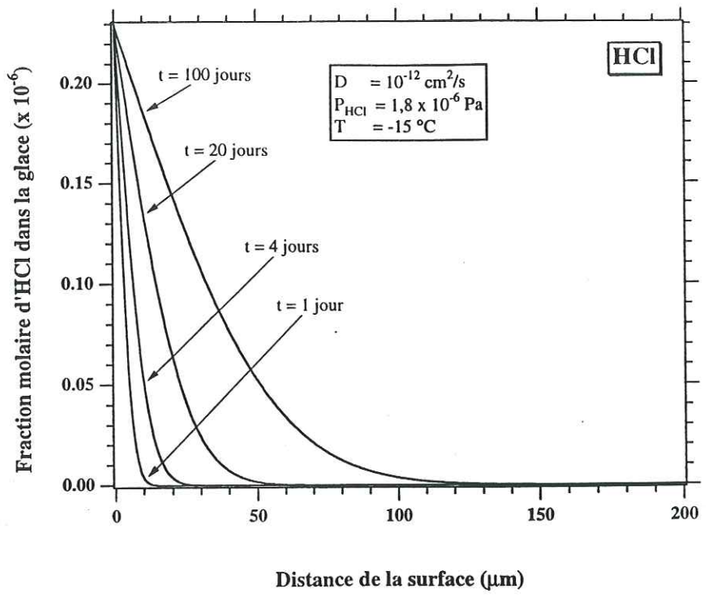

Figure V-14. Profils de diffusion calculés pour HCl dans des monocristaux de glace pour différents temps de diffusion. La pression partielle de gaz utilisée est la valeur moyenne mesurée à Summit.

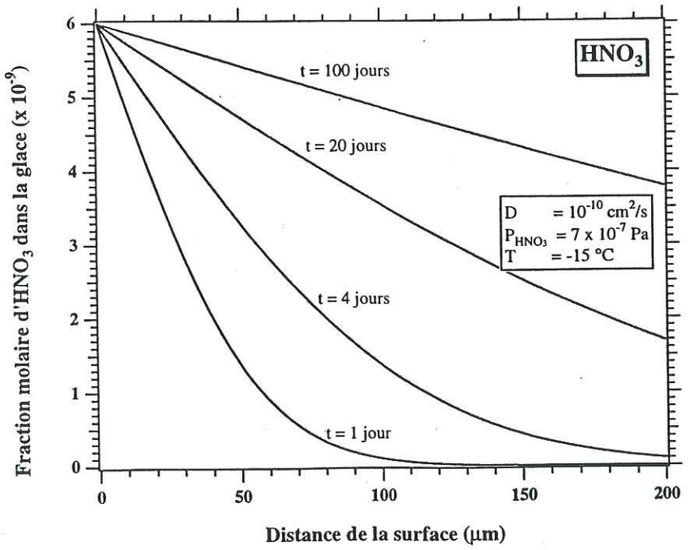

Figure V-15. Profils de diffusion calculés pour HNO_3 dans des monocristaux de glace pour différents temps de diffusion. La pression partielle de gaz utilisée est la valeur moyenne mesurée à Summit.

On peut alors proposer le scénario suivant: la vitesse de croissance des cristaux lors du métamorphisme du manteau neigeux est plus lent que celui qui intervient lors de la formation des cristaux dans le nuage. Dans ces conditions, HCl peut s'incorporer à des teneurs plus importantes, plus proches de sa solubilité d'équilibre. Si un tel mécanisme permet d'expliquer l'évolution observée pour HCl, elle ne permet pas en revanche d'expliquer celle observée pour HNO_3. La co-condensation est en fait un seul des processus intervenant lors du métamorphisme. Si le bilan de vapeur d'eau du manteau neigeux est négatif ce qui possible pendant les périodes d'ensoleillement, le processus le plus important sera certainement la sublimation des cristaux.

V-6.2 Sublimation de la neige

Il est possible que la sublimation des cristaux intervienne dans des conditions d'ensoleillement avec rétention d'HCl et d'HNO_3. On ne dispose pas actuellement de données expérimentales pouvant appuyer cette hypothèse. Chen et Crutzen (1994) ont cependant modélisé l'effet de solutés sur l'évaporation de particules de glace. Un des résultats de cette étude est que les solutés tendent à s'accumuler à la surface de la particule et forment alors une couche très concentrée. Ce modèle prédit aussi une augmentation des teneurs des espèces non volatiles. Ceci a effectivement été observé par Silvente (1993) pour le sulfate (Figure V-6), le calcium et l'aluminium. Ce modèle devrait être validé expérimentalement. Il est en effet critiquable car il repose principalement sur les propriétés de la couche de surface désordonnée ("quasi-liquide") de la glace traitée comme un film liquide.

Au vu du comportement du sulfate, l'augmentation des teneurs en HCl et HNO_3 par évaporation d'H_2O et rétention des acides apparaît comme une solution attrayante. Cependant, il faudrait des données expérimentales sur l'évaporation des solutions solides pour conclure sur ce point.

Aucun événement de givrage n'a été reporté durant la campagne qui nous intéresse à GRIP en été 1991. Cependant, Bergin et al. (1994), ont effectué des mesures de composition de la neige à Summit en 1992 et on avancé l'hypothèse que la perte d'eau par sublimation le jour était compensée par un dépôt de givre de nuit en raison d'épisodes de brouillard.

Lors de cette étude, l'évolution de la composition de la neige de surface après dépôt a été mesurée. Des mesures de flux d'HCl et d'HNO_3 lors des épisodes de dépôt de brouillard ont également été effectués. Les résultats indiquent que durant les épisodes de

brouillard, les flux de dépôt d'HCl et d'HNO_3 mesurés par Bergin et al. ne peuvent expliquer l'évolution des teneurs des neiges de surface observées par Silvente (1993).

V-7 Conclusion

La fonction de transfert air-neige ne peut pas être décrite en terme d'équilibre thermodynamique pour HCl. En revanche, pour HNO_3, il semble que la composition des cristaux, pendant leur phase atmosphérique et juste après dépôt, puisse être expliquée par l'équilibre thermodynamique de volume accompagné d'une adsorption à la surface des cristaux. Les données et les éléments de réflexion que nous avons présentés dans ce chapitre indiquent que pour ces deux gaz, la fonction de transfert est complexe. Elle est gouvernée par un ensemble de processus physiques et de paramètres qui doivent être clairement identifiés et quantifiés. Ces processus regroupent le mécanisme de formation des cristaux, leurs caractéristiques géométriques (taille, surface spécifique), la température de l'air. L'étude des phénomènes post-dépôt met en avant l'importance des paramètres tels que le taux d'accumulation, le gradient de température dans le manteau neigeux, les flux de vapeur d'eau et de nombreux paramètres météorologiques. Des mesures détaillées de laboratoire et de terrain sont encore nécessaires pour comprendre la fonction de transfert air-neige d'HCl et d'HNO_3.

Les mesures de laboratoire, dont l'importance est encore très peu reconnue, devront comprendre l'étude des isothermes d'adsorption de ces gaz sur la glace, la composition des cristaux formés depuis la phase gazeuse en fonction de la température et de la vitesse de croissance, le devenir de ces gaz durant l'évaporation des cristaux en fonction de la température et du taux d'évaporation, la rétention des gaz lors de la rupture de surfusion de gouttelettes d'eau surfondues (cas du givrage) et enfin l'effet des joints de grain sur la solubilité.

Concernant les mesures de terrain, il serait important d'étudier les profils de température et de pression partielle du sol jusqu'à l'altitude de formation des cristaux dans la troposphère libre, d'obtenir une estimation de la vitesse de croissance des cristaux pendant leur phase atmosphérique, une observation détaillée de la neige au moment du dépôt pour déterminer leur taille, leur surface spécifique, leur degré de givrage et l'épaisseur des marches de croissance. L'étude des phénomènes post-dépôt nécessite un suivi des paramètres météorologiques, de la taille et de la surface spécifique des cristaux, des collectes de cristaux d'une couche de neige donnée associées à des analyses de

composition chimique. Afin d'évaluer l'importance de la sublimation et du dépôt de brouillard, il serait aussi nécessaire de mesurer les flux de vapeur d'eau.

Une reconstruction fiable des teneurs atmosphériques du passé des gaz HCl et HNO_3 à partir de l'analyse des carottes de glace ne parait pas encore possible à présent. La fonction de transfert des ces gaz acides qui interagissent fortement avec l'eau et la glace est certainement la plus complexe. Cependant, des études de laboratoire, comme celle que nous avons menée, associées à des mesures de terrain nous ont permis d'identifier et de quantifier un certain nombre processus impliqués dans ces enregistrements glaciaires et d'effectuer les premiers pas vers la compréhension détaillée des phénomènes.

Chapitre VI

APPLICATION A LA COMPOSITION CHIMIQUE DES NUAGES DE GLACE

Chapitre VI

APPLICATION A LA COMPOSITION CHIMIQUE DES NUAGES DE GLACE

VI-1 Introduction

La moitié de la surface de la terre est en permanence recouverte par les nuages. Une petite moitié d'entre eux (45 %) est constituée de nuages de glace. Ce type de nuage est présent à haute altitude, le plus souvent entre 5000 et 9000 m. On distingue généralement trois type de nuages de glace: les cirrus présents aux altitudes les plus élevées (6000 et 9000 m, mais parfois jusqu'à 15 000 m) où la température est comprise entre -25 et -55 °C; les cirrostratus qui font très souvent suite aux cirrus lors de l'approche d'une perturbation (entre 6000 et 7000 m); et les cirrocumulus (entre 5000 et 6000 m), souvent associés à l'arrivée d'une perturbation. Ces nuages sont constitués de particules de glace, directement formées à partir de la vapeur d'eau en sursaturation, sans passer par une phase liquide (Lynch, 1996). Les cumulus et les cumulonimbus sont des nuages à développement vertical dont la partie supérieure, lorqu'elle se trouve à haute altitude (5000 m à 10000 m ou plus), peut être également constituée de cristaux de glace formés à partir de gouttelettes d'eau. Dans les nuages, la phase glace est également l'origine des précipitations: on admet généralement (en dehors des régions tropicales) que c'est le mécanisme de Bergeron qui est à l'origine des précipitations (chapitre V). Lorsque la température est négative, les cristaux formés peuvent atteindre le sol. Sinon, ils fondent pour former des gouttes de pluie.

On peut rajouter, à cette liste de nuages naturels, un type de nuage particulier d'origine artificielle: les traînées de condensation des avions. Ces nuages artificiels sont constitués, parfois de gouttelettes d'eau en surfusion, mais le plus souvent de cristaux de glace (Schumann, 1994). On peut les observer entre 6000 m et 12 000 m d'altitude en fonction du trafic aérien et de la latitude.

Tous ces nuages de glace peuvent avoir un impact climatique important (nuage à effet de serre) en raison de leur faible albédo et de leur forte émissivité (Ackerman et al., 1988; Stephens et al. 1990). La majeure partie des études qui leur a été consacrée,

s'est donc intéressée à leurs propriétés microphysiques et radiatives (Liou, 1986). Peu d'études ont porté sur leur composition chimique. La composition chimique peut cependant affecter les processus microphysiques comme l'activation et la nucléation des noyaux de condensation. Il est bien établi que la pression de vapeur de l'eau (ou de la glace) est diminuée par la présence de composés solubles (effet tonométrique) ce qui a pour conséquence d'accélérer la condensation. Des études ont déjà montré l'impact de la composition chimique sur la croissance des cristaux de glace et leur vitesse de sublimation (Davy et Somorjai, 1971; Garrett, 1971) ou même sur leur structure (Vonnegut, 1948; Hallett et Mason, 1958; et Pitter et Finnegann, 1990). Chen et Crutzen (1994) prédisent la formation d'une couche concentrée de solutés lors de la sublimation des cristaux de glace qui a pour effet d'abaisser la vitesse de sublimation. Ces phénomènes liés à la composition chimique de la glace pourraient contribuer à prolonger la durée de vie de certains nuages de glace (Chen et Crutzen, 1994).

L'impact des nuages de glace sur la chimie troposphérique est également potentiellement important. Il est en effet bien établi que, dans la stratosphère, ce sont des nuages constitués de glace et de mélanges solides d'eau et d'acide nitrique (nuages stratosphériques polaires), qui sont impliqués dans la destruction saisonnière de l'ozone. La composition de surface et de volume de ces nuages sont des paramètres importants dans cette destruction. Dans le cas des traînées de condensation des avions, plusieurs auteurs ont proposé que, dans certaines conditions, les émissions de vapeur d'eau et d'oxydes d'azote par les réacteurs, puissent provoquer la formation de trihydrate d'acide nitrique sur les particules de glace (Arnold et al., 1992; Danilin et al., 1994). Cet exemple montre qu'il peut y avoir transfert de phase de composés gazeux dans la glace. Ce transfert de phase, si il est important, est susceptible de modifier la composition de la phase gazeuse et peut par conséquent avoir un impact sur la chimie atmosphérique. Le volume de la glace peut aussi être le site de réactions chimiques. Les nuages ont déjà été proposés comme source d'acide formique *via* l'oxydation du formaldéhyde (Chameides et Davis, 1983). Il est donc possible que la surface ou peut être même le volume de la glace puisse permettre l'oxydation de molécules organiques par des oxydants comme H_2O_2 ou HNO_3.

Nous avons vu au chapitre précédent comment les molécules gazeuses HCl et HNO_3 peuvent s'incorporer dans les cristaux de neige du Groenland. A partir des mécanismes d'incorporation que nous avons proposés, nous allons regarder, dans ce chapitre, la composition des nuages de glace en présence de ces molécules dans l'atmosphère. Nous traiterons le cas des nuages stratosphériques polaire, des traînées de condensation des

avions et des cirrus. Nous présenterons quelques conséquences de cette incorporation sur la chimie atmosphérique.

VI-2 La disparition saisonnière de l'ozone stratosphérique polaire et les nuages stratosphériques polaires

Les grandes lignes du mécanisme de la disparition saisonnière de l'ozone de la stratosphère polaire sont maintenant bien connues et font appel à la chimie des composés halogénés (essentiellement chlorés). Les conditions particulières de température et d'obscurité qui règnent pendant l'hiver dans la stratosphère polaire permettent la formation de nuages stratosphériques polaires constitués de mélanges liquides ou solides d'eau, d'acide nitrique et d'acide sulfurique (PSC de type I), et de particules de glace (PSC de type II). L'hypothèse actuellement retenue est la suivante: les formes de chlore issues de la dégradation des chlorofluorocarbures (CFC) et chimiquement inertes dans la destruction de l'ozone (HCl, $ClONO_2$), sont transformées en formes actives dans cette destruction (Cl_2, ClONO, HOCl) par des réactions chimiques hétérogènes ayant lieu à la surface des particules des PSCs.

Cependant, la composition de surface et de volume des nuages stratosphériques polaires est encore incertaine malgré les nombreuses études réalisées en laboratoire (Hanson et Mauersberger, 1988a et 1988b; Tolbert et Middlebrook, 1990; Koehler et al., 1992), *in situ* (Arnold, 1992; Fahey et al., 1989), ou essentiellement théoriques (McElroy et al., 1986; Tabazadeh et al., 1994). La cinétique des réactions hétérogènes mises en jeu dépend fortement de cette composition notamment pour les espèces réactives comme HCl. D'autre part, l'éventuelle incorporation d'HCl dans les PSC de type II, constitués de grosses particules, peut être un élément important dans le cycle géochimique de ce composé dans la stratosphère polaire, car ces nuages sont susceptibles de sédimenter.

Les études que nous avons menées peuvent contribuer à la compréhension des mécanismes d'interaction entre HCl et les particules solides formant les PSCs de type II. Le diagramme de phase pression partielle-température du système HCl-H_2O établi au chapitre IV nous permet de prédire quelle sera la composition à l'équilibre thermodynamique des PSCs de type II. Enfin, comme nous l'avons vu dans le chapitre V sur la fonction de transfert air-neige, on ne peut pas exclure que la composition des nuages stratosphériques soit gouvernée par des mécanismes hors équilibre (lente cinétique de diffusion aux faibles température de la stratosphère polaire). Dans ce cas,

la cinétique et le mécanisme de croissance sont des paramètres qu'il est important de connaître pour déterminer la composition finale des cristaux.

Après quelques rappels sur la chimie hétérogène impliquée dans la destruction de l'ozone polaire, nous présenterons dans ce chapitre le diagramme de phase HCl-H_2O calculé dans les conditions stratosphériques à partir de nos expériences de laboratoire. Nous aborderons ensuite les phénomènes cinétiques qui peuvent contribuer à la composition de la glace.

VI-2.1 Chimie hétérogène stratosphérique

-a- Introduction

L'ozone (O_3) est un constituant mineur de l'atmosphère terrestre formé dans la stratosphère vers 30 km d'altitude. La photodissociation de l'oxygène moléculaire à des longueurs d'onde inférieures à 240 nm (bande continue de Hertzberg) produit de l'oxygène atomique. Celui-ci réagit sur l'oxygène moléculaire pour former de l'ozone. En contrepartie, la destruction de l'ozone s'effectue par plusieurs mécanismes: photodissociation et attaque des composés gazeux hydrogénés, azotés, bromés et chlorés. Formation et destruction conduisent à un état stationnaire de la teneur en ozone dont la distribution verticale présente un maximum de concentration de 5.10^{12} molécules/cm^3 vers 20 km.

Depuis presque 20 ans, la communauté scientifique a avancé l'hypothèse que les chlorofluorocarbures (CFC) pouvaient diminuer la quantité d'ozone stratosphérique (Molina et Rowland, 1974; Stolarsky et Cicerone, 1974) par photodissociation dans la stratosphère et libération d'atome de chlore. En 1985, Farman et al. ont montré que la quantité totale d'ozone mesurée au dessus de Halley Bay (Antarctique) au mois d'octobre (printemps austral) a diminué de manière accélérée (-40%) de 1979 à 1985 (Figure VI-1). Ces mesures au sol ont été ensuite confirmées par des mesures satellitaires (Krueger et al., 1987).

Différentes théories scientifiques ont alors été avancées pour expliquer cette disparition saisonnière de l'ozone:

• La théorie du cycle solaire (Callis et Natarajan, 1986) fait intervenir la chimie des oxydes d'azote (les NO_x : terme regroupant les espèces NO et NO_2), produits en abondance dans la mésosphère pendant les périodes de forte activité solaire (cycle de 11 ans). Cette hypothèse a été abandonnée à la suite d'observations montrant que les concentrations des oxydes d'azote étaient extrêmement faibles dans le vortex

antarctique comparées aux concentrations observées aux moyennes latitudes et en Arctique (Mc Kenzie et Johnston, 1984, Fahey et al., 1989).

• Une théorie purement dynamique (Tung et al., 1986, Mahlman et Fels, 1986) a aussi été avancée et explique la diminution de l'ozone par une remontée d'air chaud d'origine troposphérique (donc appauvrie en ozone) à la fin de la nuit polaire. Une telle hypothèse a été mise en défaut à la fois par 1) l'observation du profil vertical d'ozone (World Meteorological Organization, 1990; et 2) par l'observation des aérosols et d'autres traceurs atmosphériques tel N_2O dans le vortex polaire (Hoffman et al., 1988, Podolske et al., 1989).

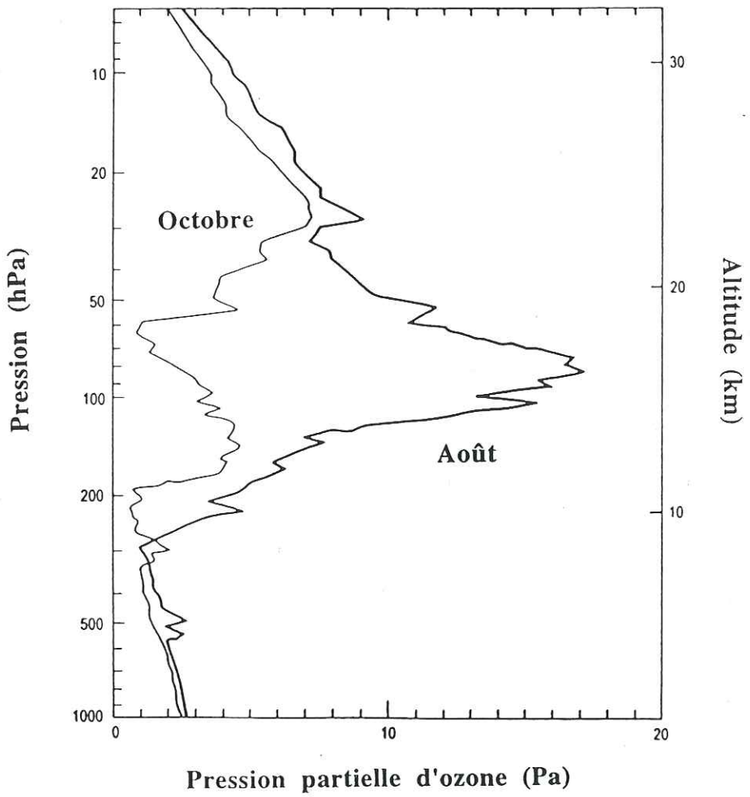

Figure VI-1. Distribution de la pression partielle d'ozone mesurée en août et en octobre 1986 au dessus de la station de Halley Bay, d'après Hoffmann et al. (1987). La disparition de l'ozone est située entre 10 et 20 km d'altitude et atteint environ 70 % à 16 km.

• La théorie de la chimie des composés chlorés produits par les chlorofluorocarbures (composés industriels utilisés comme fluides réfrigérants, solvants, gaz propulseurs dans les bombes aérosols, agents moussants, etc) est celle qui concorde le mieux avec les observations, et celle qui reçoit aujourd'hui l'accord de la communauté scientifique. Cette théorie introduit à la fois des phénomènes dynamiques et radiatifs mais surtout l'existence de processus de chimie hétérogène intervenant à la surface des nuages stratosphériques polaires.

-b- Les réactions hétérogènes

Les CFC ont une inertie chimique dans la troposphère qui leur accorde un temps de vie de plusieurs dizaines d'années (quasi infini vis à vis de la destruction chimique et photochimique). Ce temps de vie leur permet d'atteindre la stratosphère au bout de 7 à 10 ans. Le rayonnement ultraviolet disponible à ces altitudes les photodissocie et ce principalement aux basses latitudes (insolation maximum en moyenne annuelle et proximité des zones d'émission).

Les produits de décomposition atteignent les hautes latitudes de la stratosphère sous forme de chlorure d'hydrogène HCl et de nitrate de chlore $ClONO_2$. Mais ces composés ne réagissent pas directement sur l'ozone; ce sont des réservoirs inertes de chlore qui sont très stables vis à vis des destructions chimiques et photochimiques dans les régions polaires.

Les très basses températures régnant dans la stratosphère antarctique pendant la nuit polaire permettent la formation de nuages stratosphériques polaires. L'extension et la durée de vie de ces nuages dépassent celles observées pour les nuages stratosphériques formés en Arctique (McCormick et al., 1982). Ces nuages offrent des surfaces sur lesquelles des réactions hétérogènes peuvent avoir lieu (Solomon et al.,1986), telle la réaction entre les 2 espèces chlorées:

$$HCl + ClONO_2 \rightarrow Cl_2 + HNO_3 \qquad \text{(R VI-1)}$$

ainsi que:

$$H_2O + ClONO_2 \rightarrow HNO_3 + HOCl \qquad \text{(R VI-2)}$$

$$H_2O + N_2O_5 \rightarrow 2\,HNO_3 \qquad \text{(R VI-3)}$$

$$HCl + N_2O_5 \rightarrow HNO_3 + ClNO_2 \qquad \text{(R VI-4)}$$

Dans la réaction (R VI-1), le chlore moléculaire Cl_2 est libéré en phase gazeuse alors que l'acide nitrique reste incorporé en phase solide à la surface du PSC. Cl_2 est facilement photolysable (même dans le faible ensoleillement au printemps en antarctique) et produit du chlore atomique qui intervient dans le cycle catalytique de destruction de l'ozone. Dans la réaction (R VI-2), la formation de HOCl (espèce également à courte durée de vie en photochimie) conduit de même à la production de chlore atomique:

$$\begin{aligned} Cl_2 + h\nu &\rightarrow Cl + Cl \\ HOCl + h\nu &\rightarrow H + ClO \\ &\rightarrow OH + Cl \end{aligned} \qquad \text{(R VI-5)}$$

L'effet de ces processus hétérogènes est donc triple:

- Le chlore est transformé d'une forme inerte en une forme active dans la destruction de l'ozone: il y a formation de chlore atomique et d'oxyde de chlore à partir des réservoirs HCl et $ClONO_2$.

- L'équilibre des oxydes d'azote est déplacé pour conduire à la formation d'acide nitrique solide: il y a dénitrification de la phase gazeuse.

- La dénitrification de la phase gazeuse conduit à une diminution du piégeage du ClO (actif dans la destruction de l'ozone) en $ClONO_2$ (inerte) par la réaction:

$$ClO + NO_2 \rightarrow ClONO_2 \qquad \text{(R VI-6)}$$

-c- Les cycles catalytiques spécifiques aux régions polaires

Le profil vertical d'ozone observé au mois d'octobre (Farman et al., 1985), indique une disparition de l'ozone située vers 20 km d'altitude. Cette observation exclut l'intervention de l'oxygène atomique dans la chimie de cette destruction: en effet la production d'oxygène atomique se situe beaucoup plus haut vers 40 km. On ne peut alors envisager les seuls cycles classiques de destruction des ClO_x et BrO_x comme pouvant contribuer à la diminution observée pour l'ozone. De nouveaux cycles ont été proposés dont les trois principaux sont:

- Le premier (Molina et Molina, 1987), fait intervenir 2 molécules de ClO pour former le dimère ClOOCl, dont la photodissociation conduit à la formation de chlore

atomique. Ce cycle est considéré comme contribuant largement (environ 70%) à la disparition de l'ozone antarctique (Anderson et al., 1989a; Barret et al., 1989).

- Le second (McElroy et al., 1986) implique un couplage entre les oxydes de chlore et de brome, ce qui libère en une étape du chlore et du brome atomiques donc très réactifs vis à vis de O_3.

- Enfin Solomon et al., (1986), ont proposé un cycle faisant intervenir la photolyse de HOCl:

La corrélation entre la présence d'oxyde de chlore et la diminution de l'ozone a été vérifiée *in situ* par Anderson et al.(1989b), à bord de l'avion ER-2 dans le cadre de l'Airborne Antarctique Ozone Experiment (AAOE).

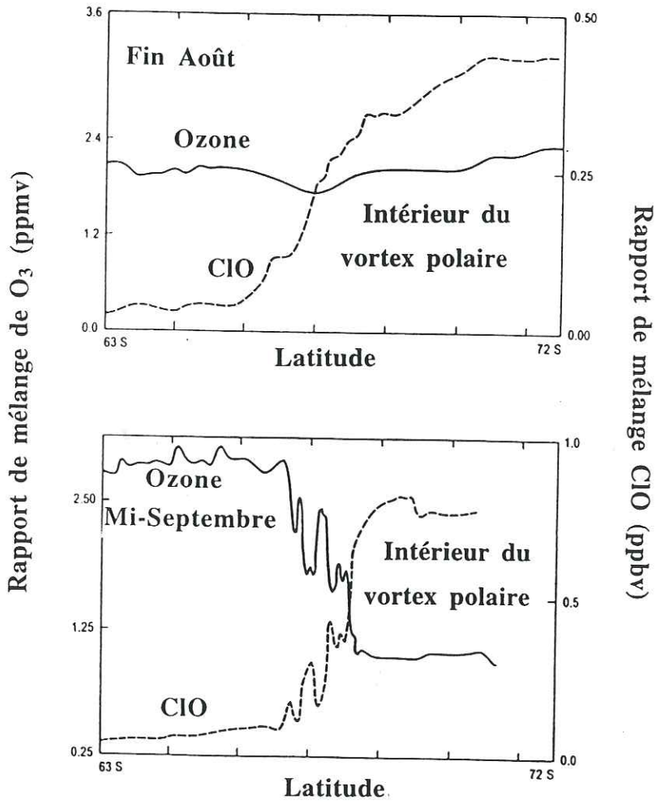

Figure VI-2. Observation simultanée, à 18 km d'altitude à bord de l'avion ER-2, des concentrations relatives de monoxyde chlore (ClO) et d'ozone en fonction de la latitude. Au mois d'août, en l'absence de rayonnement solaire, on constate une augmentation de la concentration en ClO au delà de 70° de latitude sud (intérieur du vortex polaire), l'ozone n'est pas encore affecté. En septembre, le retour du rayonnement solaire déclenche les réactions catalytiques de destruction de l'ozone (D'après Anderson et al. 1987).

VI-2.2 Les nuages stratosphériques polaires

Les nuages stratosphériques ont été régulièrement observés au dessus de chacun des pôles depuis une centaine d'années (Stanford et Davis, 1974). Depuis peu, les observations satellitaires (mesure d'extinction dans le visible et le proche UV) ont confirmé l'existence de ces nuages et indiqué que leur formation est directement lié aux conditions de températures des régions polaires (système SAM II à bord du satellite Nimbus 7). Ces nuages se forment lorsque la température descend en dessous de 195 K (McCormick et al., 1982).

Ils sont généralement observés en Antarctique aux altitudes de 10 à 25 km et sont plus intenses et plus fréquents que ceux observés en Arctique (McCormick et al., 1982; McCormick et Trepte, 1986). Leur extension horizontale peut atteindre plusieurs dizaines de kilomètres pour seulement quelques kilomètres d'épaisseur. Des observations Lidar ont montré que la structure verticale des PSCs est stratifiée en une alternance de couches plus ou moins denses (Kent et al., 1986).

-a- Conditions de formation et caractéristiques microphysiques des nuages stratosphériques polaires

L'absence de rayonnement solaire pendant l'hiver polaire conduit à un très important refroidissement de la stratosphère polaire de l'hémisphère sud. Ces basses températures qui peuvent atteindre -83 °C (190 K), sont entretenues par un phénomène d'isolement dynamique de la stratosphère appelé vortex polaire. En effet, le fort contraste thermique qui règne entre les régions tempérées des moyennes latitudes et la région polaire, crée une importante circulation zonale au niveau du 65ème parallèle. Cette circulation particulière forme une sorte de barrière qui piège les masses d'air à l'intérieur du vortex. Cet isolement favorise un refroidissement encore plus intense de la stratosphère polaire où les températures peuvent descendre jusqu'à 190 K et même moins.

Les très basses températures régnant dans la stratosphère conduisent à la formation de particules en suspension dans l'air (désignées sous le terme d'aérosol) par condensation de différents constituants: l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et l'eau. Il existe trois types d'aérosols stratosphériques dont 2 sont propres aux régions polaires:

• *Les aérosols sulfatés:* ces aérosols ne sont pas spécifiques aux régions polaires. Ils sont constitués des particules liquides d'acide sulfurique (forme sphérique) et sont présents entre la tropopause et 20 km d'altitude (T ≈ 220 K). Leur concentration est de l'ordre de quelques particules par cm^3, leur densité est voisine de 0,1 $\mu m^3/cm^3$ et leur rayon moyen est voisin de 0,1 µm (Steele et al.; 1983; Turco et al.; 1989). D'après Pueschel et al. (1992), lorsque la température diminue, la vapeur d'eau se condense sur ces particules. Certaines particules liquides se trouvent alors suffisamment diluées pour solubiliser de l'acide chlorhydrique (Watson et al., 1990). Des aérosols solides sont également présents dans la stratosphère: ils sont généralement d'origine extra-terrestre (météoritique).

• *Particules des PSCs de type I:* les aérosols sulfatés ne sont pas spécifiques aux régions polaires. Par contre à l'intérieur du vortex, quand la température atteint 195 K, l'acide nitrique gazeux se condense sur ces particules formées alors d'un mélange $H_2O/H_2SO_4/HNO_3$. Il y a en général une co-condensation d'acide nitrique avec l'eau. Il existe encore aujourd'hui des incertitudes sur l'état solide ou liquide de ces mélanges selon les conditions de températures et de composition. Ces particules peuvent être liquides (PSC de type Ib) comme le suggère leur forme sphérique. Le rayon moyen de ces particules est voisin de 0,3 µm, la densité de l'aérosol proche de 1 $\mu m^3/cm^3$. Des travaux de laboratoire (Hanson et Mauersberger, 1988b; Tolbert et Middelbrook, 1990; Ji et Petit, 1993), montrent qu'il y a également possibilité de formation de composés définis: le trihydrate d'acide nitrique (HNO_3, 3 H_2O, appelé NAT: nitric acid trihydrate) et le dihydrate d'acide nitrique (HNO_3, 2 H_2O, appelé NAD: nitric acid dihydrate). Ces aérosols peuvent donc être solides (PSC de type Ia).

• *Particules de PSCs de type II*: La formation des PSCs de type II requiert des températures inférieures à 188 K. La vapeur d'eau se condense alors sur une particule de type I qui sert de germe. D'après Goodman et al. (1989), la croissance conduit à des particules en forme de colonnes dont les dimensions moyennes sont de 20 µm x 8 µm. La densité de l'aérosol est de l'ordre de 0,2 $\mu m^3/cm^3$. Ces tailles provoquent une sédimentation des particules qui s'accompagne d'une dénitrification et d'une déshydratation de la stratosphère.

• *Les nuages de nacre.* Ces nuages, les plus anciennement connus, se forment entre 15 et 30 km d'altitude et sont des nuages de type orographique. Ils sont dus à l'injection, dans la stratosphère, de masses d'air troposphérique des régions montagneuses et ventées. La détente rapide et le refroidissement provoque la condensation de vapeur

d'eau vers -83 °C (Toon et Turco, 1996). Leur nom provient des phénémoènes d'irrisation que provoquent les cristaux de glace.

Tableau VI-1. Caractéristiques des aérosols sulfatés et des particules de PSCs d'après Goodman et al., (1989) pour les PSC de type II, et Turco et al., (1989) pour les PSC de type I

particules	nombre/unité de volume	forme	dimension	surface spécifique
aérosol sulfaté	5 à 10 cm^{-3}	sphère	r = 0,1 µm	2.10^{-6} m^{-1}
PSC type Ia	2,2 cm^{-3}	sphère	r = 0,28 µm	8.10^{-6} m^{-1}
PSC type II	2.10^{-4} cm^{-3}	colonne	8 µm x 20 µm	10^{-7} m^{-1}

Les particules de type I sont plus fréquentes que celles de type II: il faut en effet compter sur 2 particules de type I par cm^3 contre seulement 2 10^{-4} particules de type II par cm^3. Le paramètre essentiel jouant sur les conditions d'apparition et d'existence de ces nuages est la température. Cependant, il faut aussi tenir compte des phénomènes de sédimentation : le temps de vie des particules de type II est en effet plus faible en raison de l'existence de grosses particules susceptibles de sédimenter (Turco et al., 1989).

Enfin, pour caractériser la réactivité de ces particules d'un point de vue chimie hétérogène, il faut tenir compte de leur surface spécifique. Ce point est encore en faveur des particules de type I : surface spécifique de 8.10^{-6} m^{-1} contre 1.10^{-7} m^{-1} pour les particules de type II (Hamill et al.,1988; Goodman et al.,1989 et Dye et al., 1990). Les propriétés générales des particules constituant les PSCs sont résumées dans le Tableau VI-1.

-b- Composition des nuages stratosphériques polaires de type II

Les mécanismes de chimie hétérogène proposés pour expliquer la disparition de l'ozone dépendent beaucoup des propriétés chimiques des PSCs. Les 4 réactions hétérogènes présentées dans le paragraphe VI-2.2 possèdent des cinétiques suffisamment rapides pour expliquer la conversion presque complète des espèces réservoirs (HCl, $ClONO_2$) en espèces actives (Molina et al., 1987; Tolbert et al., 1989; Leu, 1988). Par contre, une compréhension plus fine des compétitions entre ces divers

mécanismes chimiques requiert une meilleure connaissance de la concentration en HCl à la surface des particules de PSCs: cette valeur représente en effet la quantité d'acide chlorhydrique disponible pour la réaction.

Cette grandeur n'est pas mesurable *in situ* dans la stratosphère par les techniques actuelles, mais elle peut être calculée à partir des isothermes d'adsorption déterminées expérimentalement (Chu et al., 1993; Chaix, 1996). Au niveau des particules elles-mêmes cette concentration est en fait le bilan de 3 processus (Figure VI-3).

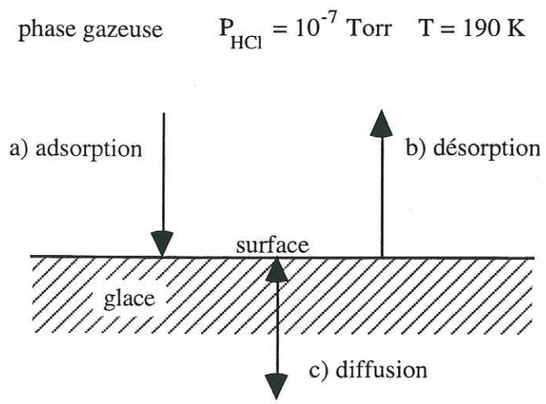

Figure VI-3. Mécanismes expliquant la composition de surface des particules de glace dans les PSC de type II: a) adsorption, b) désorption , c) diffusion depuis le volume.

a) HCl présent en phase gazeuse (10^{-7} torr), peut s'adsorber à la surface de la particule.

b) Inversement, il peut désorber, c'est à dire quitter la surface pour la phase gazeuse.

c) Enfin, il peut diffuser dans le volume de la particule ou inversement migrer vers la surface si il a été incorporé dans la particule lors de sa formation.

La quantité d'HCl stockable en volume par ce dernier processus (c) peut être gouverné par l'équilibre thermodynamique ou un processus hors équilibre comme nous l'avons vu au chapitre précédent pour les cristaux de neige du Groenland. Afin de déterminer la composition des cristaux de glace, nous avons envisagé ces deux scénario.

Equilibre thermodynamique. La solubilité à l'équilibre est donnée par le diagramme de phase pression de vapeur-température pour HCl au dessus de la phase solide (Figure VI-4). Un tel diagramme est susceptible de préciser sous quelle forme a lieu cette incorporation: solution solide ou formation d'hydrate, et de donner la composition de la phase solide (% d'HCl) en fonction de la pression partielle d'HCl et de la température.

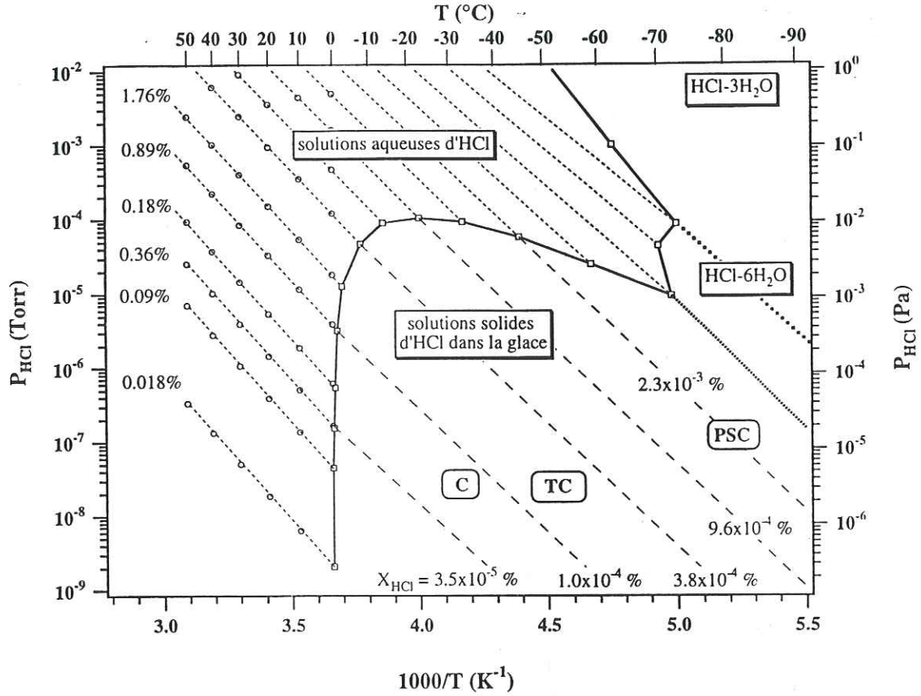

Figure VI-4. Diagramme de phase température-pression partielle du système HCl - H_2O. Les lettres PSC, TC et C représentent les conditions de température et de pression partielle rencontrées dans les nuages stratosphériques polaires, les traînées de condensation des avions et dans les cirrus.

L'examen de la Figure VI-4 permet de vérifier que dans les conditions stratosphériques, c'est la solution solide d'HCl dans la glace qui est la phase attendue à l'équilibre thermodynamique (Wofsy et al., 1988; Toon et al., 1986; et Hanson and Mauersberger, 1988). D'après nos données, la composition de la glace à l'équilibre thermodynamique est donc donnée par la relation (E IV-18). Comme indiqué sur la Figure VI-4, les nuages stratosphériques polaires de type II se forment dans les conditions de température voisines de 190 K, et de pression partielle d'HCl voisine de P_{HCl} = 1,3 x 10^{-5} Pa. Dans ces conditions, la solubilité à l'équilibre thermodynamique prédite par nos données est de 2 x 10^{-5} fraction molaire (soit 40 $\mu g.g^{-1}$).

Cinétique de co-condensation. Les résultats obtenus dans le cadre de l'étude de la fonction de transfert air-neige (chapitre V) ont permis de montrer que HCl n'est pas incorporé à l'équilibre thermodynamique dans la neige du Groenland. En considérant les très basses températures régnant dans la stratosphère polaire, et les temps de vie des particules des nuages stratosphériques polaire, la diffusion ne pourra vraisemblablement pas intervenir pour rétablir l'équilibre. La Figure VI-5 représente le paramètre d'incorporation δ en fonction du coefficient de diffusion. Nos incertitudes de mesure du coefficient de diffusion, D_{HCl}, ne nous permettent pas d'obtenir l'énergie d'activation du mécanisme de diffusion (chapitre IV). Nous avons vu cependant que l'on peut utiliser la valeur $D_{HCl} = 10^{-12}$ cm²/s à -15 °C. En supposant que l'énergie d'activation est comprise entre 45 et 70 kJ/mol, ce qui est l'ordre de grandeur des énergie d'activation pour la diffusion dans la glace (nos mesures pour HNO_3 et celle indiquée pour H_2O par Hobbs, 1974), on peut admettre que D_{HCl} est compris entre 8,5 x 10^{-18} et 5,4 x 10^{-16} cm²/s à 190 K. L'examen de la Figure VI-5 permet de constater que la composition de la glace sera déterminée vraisemblablement par le mécanisme de co-condensation.

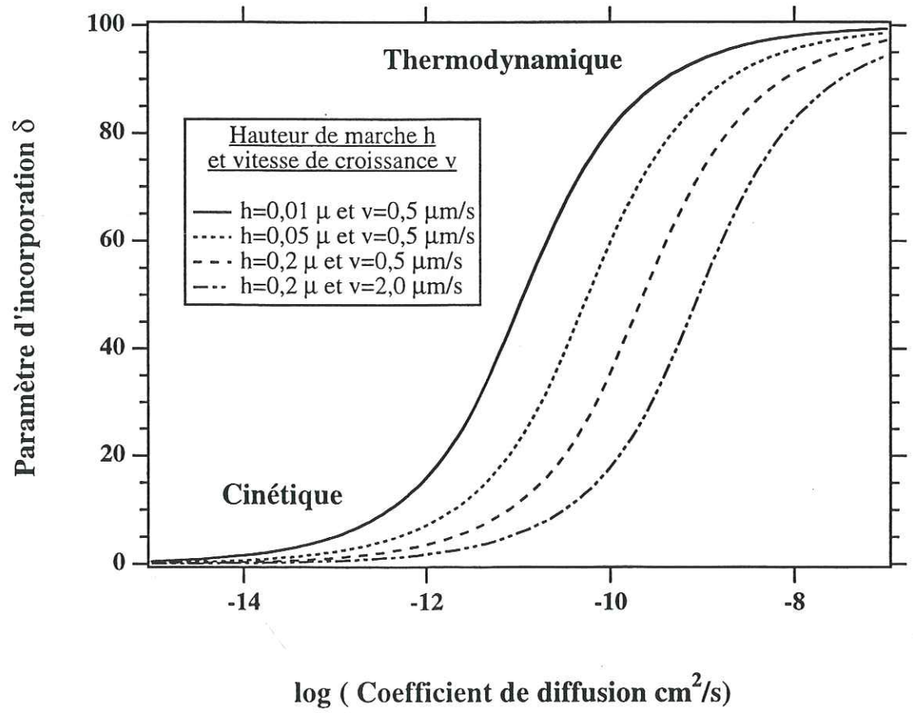

Figure VI-5. Paramètre δ indiquant le caractère thermodynamique de l'incorporation en fonction du coefficient de diffusion.

Dans le cas de la co-condensation, la composition de la glace sera donnée par:

$$X_{HCl} = \frac{P_{HCl}}{P_{H_2O}} \frac{\alpha_{HCl}}{\alpha_{H_2O}} \sqrt{\frac{M_{H_2O}}{M_{HCl}}} \qquad \text{(E VI-1)}$$

A 190 K, les coefficients de collage de 0,3 pour HCl , et de 0,6 (Hanson and Ravishankara, 1992) pour H_2O (Haynes et al., 1992) et un rapport $\frac{P_{HCl}}{P_{H_2O}} = 2{,}5 \times 10^{-4}$ dans la stratosphère polaire, la relation (E VI-1) donne une composition de 8,8 x 10^{-5} fraction molaire. Cette valeur dépasse la valeur à l'équilibre par un facteur 4.

Adsorption à la surface de la glace. HCl peut également être présent à la surface de la glace et compte tenu de la forte surface spécifique des particules, contribuer à la composition totale de manière non négligeable. Dans les conditions stratosphériques, Chu et al. (1993) prévoient un recouvrement de l'ordre de 0,003 monocouches d'HCl. En admettant un recouvrement bien plus important par une monocouche d'HCl, la composition de surface serait d'environ 6 x 10^{14} molécules/cm² (Kroes and Clary, 1992)[1]. En utilisant une surface spécifique de 10^3 m²/m³ (Turco et al., 1989), la contribution de la surface à la composition volumique est de l'ordre de 2 x 10^{-7} fraction molaire. On voit donc que cette valeur est négligeable devant la composition de la glace dans les deux scénario d'incorporation (équilibre et co-condensation). Les résultats sont rassemblés au Tableau VI-3.

Tableau IV-3. Composition en HCl des particules de PSC de type II.

	Équilibre thermodynamique	**Cinétique de co-condensation**
190 K	2 x 10^{-5} fraction molaire	8,8 x 10^{-5}
1,3 x 10^{-5} Pa	40 µg.g^{-1}	176 µg.g^{-1}

[1] Des résultats d'isotherme d'adsorption d'HCl sur de la glace obtenus au LGGE (Chaix, 1997) permettent de prédire que dans les conditions stratosphériques le taux de recouvrement de la glace par HCl serait bien inférieur, de l'ordre de 0,03 monocouche.

Fractionnement de HCl entre la phase gazeuse et la glace dans les PSC de type II. Ces résultats peuvent être utilisés pour prédire le fractionnement de HCl entre la phase gazeuse et la glace dans les nuages stratosphériques polaire de type II. La fraction d'HCl contenue dans les cristaux peut être calculée en utilisant la fraction volumique de glace des nuages qui est de l'ordre de 10^{-10} m^3/m^3 (Turco et al. 1989). Ce calcul a été effectué dans les deux scénarios d'incorporation: équilibre thermodynamique et cinétique de co-condensation (Tableau VI-4).

Tableau IV-4. Fractionnement de HCl entre la phase gazeuse et la glace dans les nuages stratosphériques polaires de type II.

phase	Équilibre thermodynamique	Cinétique de co-condensation
gazeuse	97,2 %	91,5 %
glace	2,8 %	8,5 %

La fraction d'HCl incorporée dans les cristaux de glace est faible, de l'ordre de 2,8 à 8,5 % quel que soit le mécanisme d'incorporation. De plus, aux températures stratosphériques, D_{HCl} est certainement compris entre $8,5 \times 10^{-18}$ et $5,4 \times 10^{-16}$ cm^2/s à 190 K. Compte tenu des durées de vie des nuages stratosphériques de type II qui est de quelques jours (les particules ayant une durée de vie inférieure), et des dimensions des cristaux de glace qui vont de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres, on peut conclure que les faibles quantités d'HCl incorporées dans la glace ne diffuseront pas et peuvent être considérées comme piégées. La formation des particules ne devrait donc pas entraîner une forte diminution d'HCl en phase gazeuse. **HCl demeure donc disponible pour l'adsorption et les réactions hétérogènes à la surface de la glace.** Cette conclusion est en accord avec notre connaissance actuelle de la disparition saisonnière de l'ozone stratosphérique polaire. De plus, **la sédimentation des particules de glace ne devrait pas représenter un puits important dans le budget des composées chlorés dans la stratosphère.**

VI-3 Traînées de condensation des avions

VI-3.1 Introduction

Il y a une trentaine d'années, la question de l'impact potentiel de l'avion supersonique Concorde sur l'ozone stratosphérique avait été soulevée. Récemment, la prise de conscience du possible réchauffement global du climat, et la mise en évidence de l'origine anthropique de la disparition saisonnière de l'ozone stratosphérique polaire ont redonné naissance à un débat important en Europe et aux USA sur l'impact du trafic aérien. Outre le CO_2, les effluents les plus importants des moteurs d'avions sont les oxydes d'azote ($NO_x = NO + NO_2$), la vapeur d'eau et les oxydes de soufre (SO_x). Les émissions d'oxydes d'azote peuvent avoir, en fonction de l'altitude, un effet important sur la formation ou la destruction de l'ozone. Les émissions de vapeur d'eau peuvent provoquer une formation accrue de nuages de haute altitude dont l'impact sur le climat et la chimie de l'atmosphère peut être important. Enfin, les oxydes de soufre (SO_2 et SO_3) peuvent produire par conversion gaz-particule des noyaux de condensation pour les nuages de haute altitude. Ils offrent également des sites de réactions hétérogènes dont l'impact sur la composition de l'atmosphère peut être important.

Les premières études liées à l'impact sur l'atmosphère de ces effluents d'avions datent des années 1970 (Harrison, 1970). Elles se sont rapidement développées à l'époque de la mise en service du Concorde (Widhop et al., 1977). Depuis les années 90, les nouveaux projets d'avions supersoniques de seconde génération ont renouvelé l'intérêt de ces études (Schumann, 1994).

VI-3.2 Effluents des moteurs

Parmi les espèces chimiques émises par le fonctionnement des réacteurs, on distingue les composés primaires présents en sortie de tuyère, et les composés secondaires provenant des transformations chimiques des gaz après échappement.

L'émission primaire contient 5 types de constituants après combustion (Ramaroson, 1991). Le premier regroupe les composés majoritaires de l'air tels que N_2 sensiblement inerte, l'oxygène moléculaire n'ayant pas participé à la combustion, et Ar complètement inerte. Dans le second type de constituants, on rencontre les produits de la combustion complète tels que H_2O et CO_2. La combustion incomplète produit les effluents du troisième type qui sont le monoxyde de carbone CO, les hydrocarbures (HC) et l'hydrogène moléculaire H_2. Dans la quatrième catégorie, on trouve les non-

hydrocarbures tels que SO_2 et SO_3, des métaux et des particules de suie. Enfin la dernière catégorie regroupe les oxydes d'azote à temps de vie court (NO_x) c'est à dire NO et NO_2.

L'estimation de la quantité de ces composés primaires par les motoristes se fait généralement en sortie de tuyère. On définit comme indice d'émission d'un effluent la masse de composé émis par kilogramme de carburant consommé. Le Tableau VI-5 donne quelques indices d'émission.

Tableau VI-5. Les composés primaires et leurs indices d'émission par ordre décroissant.

Composé	Indice d'émission	Référence
CO_2	3150 g/kg	Schumann (1994)
H_2O	1260 g/kg	Schumann (1994)
NO_x ($NO + NO_2$)	18 g/kg	Beck et al. (1992)
CO	1,5 g/kg	Nüßer and Schmitt (1990)
SO_2	0,8 - 1 g/kg	Schumann (1994)
hydrocarbures (propène, toluène) (formaldéhyde, acétaldéhyde)	0,6 g/kg	Schumann (1994) Wiesen et al. (1996) Wahl et Kapernaum (1996)
particules de suie	0,015 g/kg	Reichow (1990)

VI-3.3 Impact sur l'ozone

Les oxydes d'azote NO_x (= $NO + NO_2$) jouent un rôle important dans la chimie de l'ozone troposphérique. Dans les régions de fortes concentrations en NO_x, un cycle photochimique initié par l'action des radicaux OH sur le méthane et le monoxyde de carbone conduit à la formation d'ozone. Le bilan est:

$$CH_4 + 4O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O + 2O_3 \qquad \text{(R VI-7)}$$

et

$$CO + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + O_3 \qquad \text{(R VI-8)}$$

Dans les régions de faibles concentrations en NO_x ($NO < 10$ ppt), l'action des radicaux OH sur CO et CH_4 initie un cycle qui détruit l'ozone (Crutzen, 1988). Une augmentation de NO_x peut donc conduire à une augmentation d'ozone. Dans la stratosphère, les oxydes d'azote, tout comme les HO_x et les oxydes de chlore (ClO_x) tendent à détruire l'ozone. On s'attend donc à ce que les émissions d'NO_x par les avions aient pour effet de détruire l'ozone au-dessus de 12-14 km, et d'en produire en dessous de cette altitude (Douglass et al., 1991).

Cependant, plusieurs mécanismes indirects liés aux émissions d'NO_x et impliquant des réactions hétérogènes, peuvent avoir des effets contrastés sur le budget de l'ozone. Les oxydes d'azote, en présence des oxydes de chlore dont les concentrations tendent à augmenter dans la stratosphère (effets de chlorofluorocarbures), peuvent conduire à la formation d'acide nitrique et de nitrate de chlore, espèces réservoirs inertes sur l'ozone (Johnston et al. 1989). Ces derniers composés peuvent cependant être activés par les réactions hétérogènes se déroulant à la surface des aérosols stratosphériques (aérosols sulfatés et nuages stratosphériques polaires).

On peut citer d'autres exemples de réactions hétérogènes qui ont un impact sur l'ozone. Les aérosols stratosphériques sont formés majoritairement de gouttelettes d'acide sulfurique (35 % d'H_2SO_4 molaire). En l'absence de rayonnement solaire, les oxydes d'azote convertis en N_2O_5 peuvent réagir en phase liquide pour former de l'acide nitrique par la réaction:

$$N_2O_{5\,(gaz)} + H_2O_{(liq.)} \longrightarrow 2HNO_{3\,(gaz)} \qquad \text{(R VI-9)}$$

Une telle réaction, se déroulant à la surface des aérosols stratosphériques, est donc susceptible de réduire l'impact sur l'ozone des émissions d'oxyde d'azote (Rodriguez et al., 1991). De telles réactions hétérogènes peuvent aussi intervenir à la surface d'aérosols troposphériques (Dentener et Crutzen, 1993). Comme nous l'avons vu au paragraphe VI-2, les nuages stratosphérique polaire de type I (trihydrate et dihydrate d'acide nitrique) sont les plus courants. Leur probabilité de formation augmente lorsque la température diminue, et lorsque les pressions partielles d'eau et d'acide nitrique augmentent (Peter et al., 1991; Arnold et al. 1992). Les émissions d'oxyde d'azote par les avions sont elles susceptibles d'augmenter la probabilité d'apparition de ces nuages?

D'après la modélisation de Danilin et al. (1994), dans un sillage d'un avion volant à 11 km d'altitude (soit $P = 2 \times 10^4$ Pa), HNO_3 est rapidement formé (1 minute après émission des effluents primaires) à une concentration de l'ordre de 0,5 ppbv (soit 8×10^{-6} Pa). A cette altitude, les niveaux de bruit de fond mesurés pour HNO_3 sont très variables, entre 20 et 3000 pptv (Schumann et al., 1996). Arnold et al. (1992) ont

également réalisé des mesures de concentration en HNO_3 dans la haute troposphère de bruit de fond et dans un sillage d'avion vieux de 10 s. Ces mesures indiquent un bruit de fond de 40 pptv et une valeur moyenne dans le sillage de 460 pptv. En dépit d'un facteur d'environ 10 entre la valeur dans un sillage et la valeur de bruit de fond, les concentrations en HNO_3 demeurent faibles et il parait peu probable que la formation de NAT soit favorisée par ce seul mécanisme (Schumann, 1994). Par contre, les émissions de vapeur d'eau créent, dans le sillage, une importante sursaturation. Cet excès de vapeur peut provoquer la formation de particules de glace qui peuvent servir, lorsque la température diminue suffisamment, de noyau de nucléation au trihydrate d'acide nitrique (Arnold et al., 1992).

VI-3.4 Les traînées de condensation des avions

Après les émissions d'oxyde d'azote et leur impact sur l'ozone, l'émission de vapeur d'eau par les avions est généralement considérée comme le phénomène le plus important (Schumann, 1994). La vapeur d'eau est en effet l'un des principaux gaz à effet de serre, et l'effet radiatif d'un surplus de vapeur d'eau est encore plus important si la vapeur d'eau est localisée près de la tropopause (Graßl, 1990). Des effets encore plus importants sont attendus si la vapeur d'eau se condense pour former des nuages de glace (Liou, 1986). Les nuages de glace ont en effet des propriétés radiatives (faible albédo et forte émissivité) qui peuvent provoquer un effet de serre important (Ackerman et al., 1988; Stephens et al. 1990). Liou et al. (1990) ont modélisé l'effet global d'une augmentation de 1 % de la couverture nuageuse par les cirrus. L'augmentation de la température de surface de la terre qui en résulterait, est importante, de l'ordre de 1 K. Il a également été proposé par Schumann et Wendling (1990) que les traînées de condensation puissent augmenter la probabilité d'apparition des cirrus. Selon cette étude, la couverture nuageuse due au traînées de condensation des avions est estimée aujourd'hui à 0,4 % sur l'Europe centrale où s'effectue environ 30 % du trafic aérien mondial.

La majorité des études sur les traînées de condensation des avions se sont intéressées à leurs conditions de formation et à leurs caractéristiques microphysiques, en raison de cet impact climatique. Peu d'étude ont porté sur la composition chimique des particules, aux transferts de phase et aux réactions hétérogènes pouvant s'y dérouler.

-a- Conditions de formation

Les premières traînées de condensation d'avions ont été observées dans les années 20, lors du développement des vols d'avions à haute altitude. Cependant, l'origine exacte de ces "nuages" est restée longtemps incertaine. La possibilité que la vapeur d'eau émise par les moteurs puisse provoquer une sursaturation et la formation d'un nuage, a été envisagée par Varney (1921). Cette hypothèse ne fut cependant pas admise tout de suite, on pensait l'air ambiant trop sec et la quantité d'eau émise par l'engin trop faible pour expliquer la taille des nuages parfois observés. Il était de plus déjà bien connu que la nucléation homogène de l'eau et de la glace nécessite des sursaturations importantes (Pruppacher and Klett, 1980). De nombreux auteurs ont alors proposé que les moteurs émettent des particules de suie offrant des sites de givrage et de condensation (Wegener, 1920). Comme on le sait maintenant, les noyaux de givrage sont rares dans l'atmosphère, alors que les noyaux de condensation, qui sont plus nombreux (100 particules/cm^3), sont responsables de l'apparition des nuages. On admet donc généralement que c'est la condensation qui intervient sur ces noyaux pour former des gouttelettes d'eau en surfusion plutôt que de la glace. Les particules de suie sont d'abord activées par la nucléation hétérogène de l'acide sulfurique. Les particules de suie, rendues alors hydrophile, offrent des sites de condensation pour la vapeur d'eau. Aux températures inférieures à -45 °C, ces gouttelettes d'eau gèlent très rapidement (Pruppacher and Klett, 1980). A plus haute température, les gouttelettes surfondues peuvent persister, mais Schumann (1994) indique que quasiment toutes les particules gèlent pendant la durée de vie d'une traînée de condensation.

Une fois formée, la traînée peut disparaître si elle est diluée dans un air ambiant suffisamment sec, ce qui peut se produire en quelques secondes. Des traînées peuvent au contraire persister après homogénéisation avec l'air ambiant. Dans ce cas, l'air doit être sursaturé par rapport à la glace, ce qui est fréquent dans la haute troposphère. Dans de telles conditions, les particules de glace de la traînée jouent le rôle de noyaux de givrage pour conduire à la transformation de la traînée en nuage de type cirrus. Il y a alors croissance des particules de glace tant que demeure la sursaturation. La traînée de condensation persiste jusqu'à ce que l'humidité relative devienne inférieure à celle de la glace, ce qui peut se produire par le mélange avec une masse d'air plus sèche, par subsidence, ou une élévation de température du nuage (effet du bilan radiatif du nuage). Le nuage peut aussi sédimenter (les particules de glace ont grossi), et s'évaporer en traversant un air plus sec.

-b- caractéristiques microphysiques

Les premières caractérisations *in situ* de particules de traînées de condensation sont dues à Weickmann (1945). Dans une traînée située entre 8 et 9 km d'altitude à la température de -40 °C, les particules ont une taille moyenne de 1 µm, ce qui n'exclue pas la présence quelques grosses particules jusqu'à 100 µm. Des études similaires (Strauss, 1994; et Gayet et al., 1996) se sont récemment intéressé aux caractéristiques comparées des traînées de condensation et des cirrus. Selon Strauss, pour des traînées jeunes (t < 1 min), les particules ont des diamètres de 3 à 20 µm et ont la forme de cristaux de glace (aspects anguleux). La concentration en particule (nombre de particules par unité de volume d'air STP) est environ 3 fois plus élevée que celle d'un cirrus. Pour des traînées âgées, les caractéristiques des particules deviennent similaire à celle des cirrus. Dans ces nuages, les cristaux ont des formes de colonnes de 500 µm de long et de diamètre 100 µm (Knollenberg, 1972; Figure VI-5). Gayet et al. (1996) indiquent des tailles de particules de l'ordre de 100 µm dans les cirrus et de l'ordre de 40 µm dans les traînées de condensation. Les mesures de propriétés optiques qu'ils ont effectués sur ces 2 types de nuages, impliquent une forme sphérique pour les particules des traînées de condensation qu'ils ont rencontrées. Poellot et al. (1996) indiquent au contraire des cristaux de glace de type plaquette de 10 µm de diamètre dans des traînées de condensation "jeunes" (t < 4 min) à 10 km d'altitude et à des températures comprises entre -47 et -65 °C (Tableau VI-6 et Figure VI-5).

Tableau VI-6. Caractéristiques microphysiques comparées des traînées de condensation jeunes et des cirrus.

Caractéristique	**Cirrus**	**Traînée de condensation age < 4 minutes**
dimension	108 µm	6 µm
concentration	6×10^4 par m^3	$\approx 10^6$ par m^3
contenu en glace	50 mg/m^3	1 mg/m^3
Référence	Gayet et al. 1996	Poellot et al. 1996

-c- Composition chimique

Lorsque les conditions d'humidité relatives sont favorables, les traînées de condensation se forment très rapidement, en moins d'une seconde selon Schumann, (1996), entre 0,6 et 5 s selon Kärcher (1994). Pour évaluer l'impact de la formation des traînées de condensation sur la composition chimique des gaz traces HCl et HNO_3, nous avons fait l'hypothèse de deux scénarios possibles: 1) formation de la traînée avec toutes les particules à l'état liquide en surfusion; 2) formation de la traînée avec rupture de surfusion rapide suivie d'une croissance cristalline par condensation. Dans ce dernier cas, nous avons également envisagé les deux mécanismes possibles d'incorporation des gaz traces: équilibre thermodynamique et cinétique de co-condensation.

i) Gouttelettes en surfusion. Les solubilités à l'équilibre thermodynamique des gaz HCl et HNO_3 dans l'eau en surfusion peuvent être obtenus par extrapolation à partir des travaux de Fritz et Fuget (1956) et Jaecker-Voirol et al. (1990). HNO_3 est formé, à partir des effluents primaires des réacteurs, en environ une minute et à une concentration de 400 ppt (soit $P_{HNO3} = 8 \times 10^{-6}$ Pa). A 220 K et sous cette pression partielle, la solubilité de HNO_3 dans l'eau en surfusion est élevée, de l'ordre de 5×10^{-2} fraction molaire. A partir de cette valeur, nous pouvons déterminer le fractionnement de HNO_3 entre les particules et l'air interstitiel de la traînée de condensation. Selon l'âge de la traînée de condensation, on peut observer des valeurs très différentes de teneur en eau. Cette évolution est due à la fois à la dilution de la traînée, à la condensation de la vapeur d'eau du milieu ambiant, et à la croissance des gros cristaux de glace aux dépends des plus petits. Les traînées âgées de moins de 2 minutes ont des concentrations en particules de l'ordre de 10^8 particules/m^3 et des tailles inférieures au micron (Pœllot et al., 1996). Les traînées de condensation un peu plus âgées (t = 4 minutes) présentent des concentrations de 10^6 particules/m^3 et des teneurs massiques de l'ordre de 1 mg/m^3. Enfin, les traînées très âgées présentent des caractéristiques voisines des cirrus avec des concentrations de l'ordre de 10^4 particules/m^3 et des teneurs massiques de l'ordre de la dizaine de mg/m^3. En utilisant une valeur de teneur en eau de 1 mg par m^3 d'air, on trouve que HNO_3 est incorporé à 99,87 % dans les particules, et 0,13 % demeure dans l'air interstitiel (Tableau VI-7). Pour HCl, les mêmes calculs, effectués avec une concentration atmosphérique de bruit de fond de 150 pptv (soit $P_{HCl} = 3 \times 10^{-6}$ Pa, Viekorn-Rudolph et al., 1984) et avec une solubilité de 3×10^{-2} fraction molaire (Fritz et Fuget, 1956), on obtient un fractionnement similaire: 99,92 % d'HCl dans les particules et 0,08 % dans l'air interstitiel.

Tableau VI-7. Fractionnement de HNO_3 et HCl dans une traînée de condensation composée de gouttelette d'eau en surfusion.

	HNO_3	HCl
phase		
liquide	99,87 %[a]	99,92 %
gazeuse	0,13 %	0,08 %

[a] Ce calcul ne tient pas compte de l'effet du pH des gouttelettes.

On voit donc que les traînées de condensation qui demeurent en surfusion, ont un impact important sur la composition de l'air de la traînée. Le fractionnement dépend fortement de la teneur en eau de la traînée et donc de son age. Cependant, Schumann (1994) indique que la probabilité que les gouttelettes demeurent en surfusion diminue rapidement avec l'âge de la traînée. Seules les très jeunes traînées de condensation ($t < 2$ min.) sont probablement concernées par le calcul que nous avons fait. La solubilité des gaz étant beaucoup plus faible dans la glace, on peut donc s'attendre à un impact moins important si la rupture de surfusion intervient rapidement.

ii) Particules de glace. On admet ici qu'il y a rapidement rupture de surfusion. La quasi totalité de la particule est donc formée par condensation solide de vapeur d'eau pour former de la glace. La composition des particules peut être expliquée soit par les valeurs de solubilité à l'équilibre thermodynamique, soit par la cinétique de co-condensation. Nous allons étudier successivement les deux possibilités.

A l'équilibre thermodynamique, la solubilité de HCl dans la glace à une température de 220 K et sous une pression de 3×10^{-6} Pa, est de 2×10^{-6} fraction molaire (4 $\mu g.g^{-1}$, Figure VI-4). Dans une traînée de condensation jeune (1 mg de glace par m^3 d'air), le fractionnement est alors de 7,7 % d'HCl dans les cristaux et de 92,3 % dans l'air interstitiel. Si l'on considère une traînée un peu plus ancienne ($t = 30$ min, et une teneur en glace de 10 mg/m^3, Pœllot et al., 1996), le fractionnement passe à 45 % dans les cristaux contre 55 % dans la phase gazeuse. Les traînées de condensation âgées de plus de 30 minutes présentent des distribution en taille voisines de celle des cirrus (Pœllot et al., 1996) et une teneur en glace de l'ordre de 50 mg/m^3. Dans ce cas, 80,7 % d'HCl est contenu dans les cristaux contre 19,3 % demeurant en phase gazeuse.

Étant donné la faible valeur de la température (220 K), il est probable que l'incorporation d'HCl dans la glace soit contrôlée par la cinétique de co-condensation car la valeur du coefficient de diffusion sera très faible. Dans ce cas, la composition de la glace est donnée par l'équation (E VI-1) soit 4×10^{-7} fraction molaire (800 $ng.g^{-1}$).

Les calculs de fractionnement ont été effectués en considérant différents âges de traînées de condensation. Les résultats sont présentés au Tableau VI-8.

En ce qui concerne HNO_3, nous avons également effectué ces calculs de fractionnement. Les travaux de Danilin et al. (1994) montrent que HNO_3 est formé, à partir des effluents primaires, en environ une minute. La concentration est alors de 400 pptv (8×10^{-6} Pa). A une température de 220 K, la solubilité de HNO_3 dans la glace à l'équilibre thermodynamique est de $1,3 \times 10^{-7}$ fraction molaire, soit 455 $ng.g^{-1}$ (Figure VI-6).

Tableau VI-8. Fractionnement de HCl entre la glace et l'air interstitiel dans des traînées de condensation ayant différentes teneurs en glace.

teneur en glace	**phase**	**équilibre thermodynamique**	**cinétique de co-condensation**
1 mg/m^3	glace	7,7 %	1,6 %
	gaz	92,3 %	98,4 %
10 mg/m^3	glace	45 %	14,3 %
	gaz	55 %	85,7 %
50 mg/m^3	glace	80,7 %	45,5 %
	gaz	19,3 %	54,5 %

Si l'incorporation de HNO_3 dans la glace est gouvernée par la cinétique de co-condensation, la composition sera de 2×10^{-6} fraction molaire (7 ppm, équation E VI-1 avec $\alpha_{H_2O} = \alpha_{HNO_3} = 0,6$) ce qui dépasse la valeur d'équilibre d'environ un facteur 15. Comme pour HCl, on peut raisonnablement supposer que pour HNO_3, la diffusion n'aura pas lieu dans les cristaux. La constante de diffusion de HNO_3 peut être calculée à 220 K à partir de nos mesures de laboratoire et à l'énergie d'activation de diffusion (45 kJ/mol), soit $D = 3 \times 10^{-12}$ cm^2/s. Étant donnée cette relativement faible valeur, il est probable que ce soit le mécanisme de co-condensation qui intervienne et que la composition de la glace soit supérieure d'un facteur 10 à la valeur d'équilibre. Afin de véritablement trancher entre ces 2 mécanismes, il faudrait connaître la vitesse de croissance des particules et la hauteur des marches de croissances à cette température. Le Tableau VI-9 rassemble les résultats des calculs de partage de HNO_3 entre la glace et la phase gazeuse.

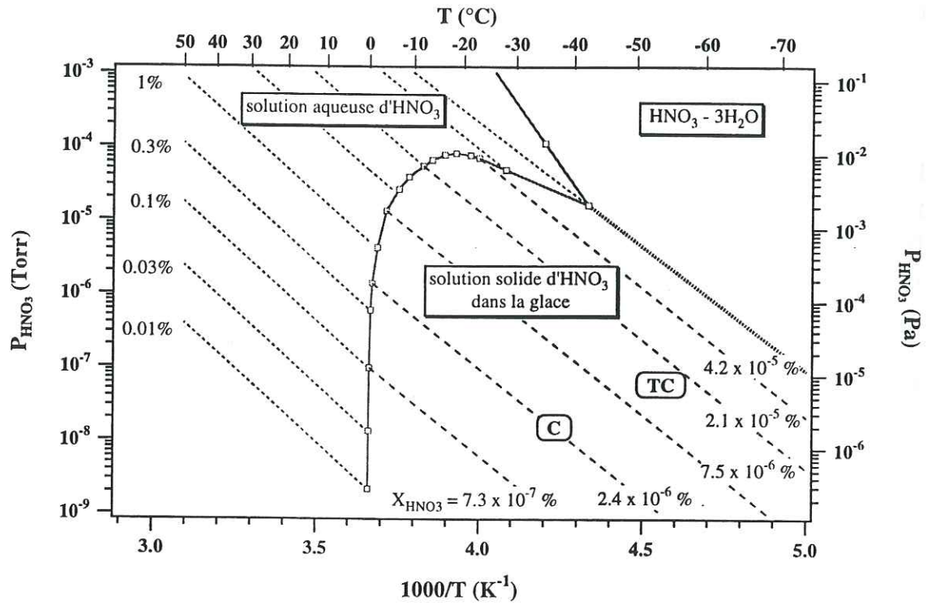

Figure VI-6. Diagramme de phase température-pression partielle du système HCl - HNO_3. Les lettres TC et C représentent les conditions de température et de pression partielle rencontrées dans les traînées de condensation des avions et dans les cirrus.

Tableau VI-9 Fractionnement de HNO_3 entre la glace et l'air interstitiel dans des traînées de condensation de différentes teneurs en glace.

teneur en glace	phase	équilibre thermodynamique	cinétique de co-condensation
1 mg/m³	glace	0,2 %	3 %
	gaz	99,8 %	97 %
10 mg/m³	glace	2 %	23,9 %
	gaz	98 %	76,1 %
50 mg/m³	glace	9,3 %	62 %
	gaz	90,7 %	38 %

iii) Cas intermédiaire. On peut imaginer un cas intermédiaire où les cristaux sont constitués d'un monocristal de type colonne qui s'est développé sur un noyau de condensation (gouttelette solidifiée) dont la proportion ne soit pas négligeable. Pour illustrer ce cas, on a considéré une gouttelette d'un diamètre de 1 µm sur laquelle s'est développée une colonne de hauteur 100 µm et de diamètre 12 µm (Figure VI-7).

On peut supposer pour ce calcul que la composition de la gouttelette en surfusion est en équilibre avec l'atmosphère. Si l'on s'intéresse à la composition en HNO_3, et que l'on admet que c'est le mécanisme de co-condensation qui opère lors de la croissance du monocristal, la quantité de HCl et de HNO_3 totale du cristal est alors 2 fois plus importante que la composition du seul monocristal. La gouttelette ne représente que 0,13 ‰ de la masse totale du cristal, mais contribue à hauteur de 50 % à sa composition chimique totale.

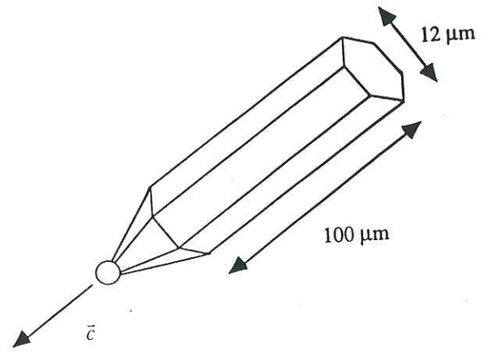

Figure VI-7. Cristal de glace de type colonne développé sur une gouttelette d'eau après rupture de surfusion.

Ces résultats montrent que l'incorporation de HNO_3 dans la glace des traînées de condensation peut être importante. La pression partielle de HNO_3 peut donc diminuer de manière notable dans les traînées, ce qui peut abaisser la probabilité de formation du trihydrate d'acide nitrique. Plusieurs auteurs (Danilin et al., 1994, et Arnold et al. 1992) on en effet proposé que la condensation de cristaux de glace, en présence d'HNO_3 à l'état gazeux, puisse provoquer la condensation du composé défini HNO_3 - 3 H_2O à la surface des particules. Cette possibilité dépend beaucoup de la teneur en glace des traînées de condensation. Prédire le partage d'un composé entre la phase gazuese et la glace nécessite de connaître bien le scénario de nucléation de la glace. De plus, il est important de connaître la dynamique de l'évolution de la traînée, l'évolution de la température, et des pressions partielles d'eau et d'acide nitrique en fonction du temps. Dans tous les cas, les calculs que nous avons effectués permettent de prévoir un impact non négligeable pour les gaz HCl et de HNO_3.

-d- Impact sur la formation de trihydrate d'acide nitrique

Les conditions d'existence du trihydrate dépendent des pressions partielles d'H_2O et d'HNO_3 et de la température, ces trois paramètres diminuant avec l'âge de la traînée. Les valeurs requises (à l'équilibre thermodynamique) pour la formation de trihydrate sont données par le diagramme de phase présenté à la Figure VI-8 (Hanson et Mauersberger, 1988b).

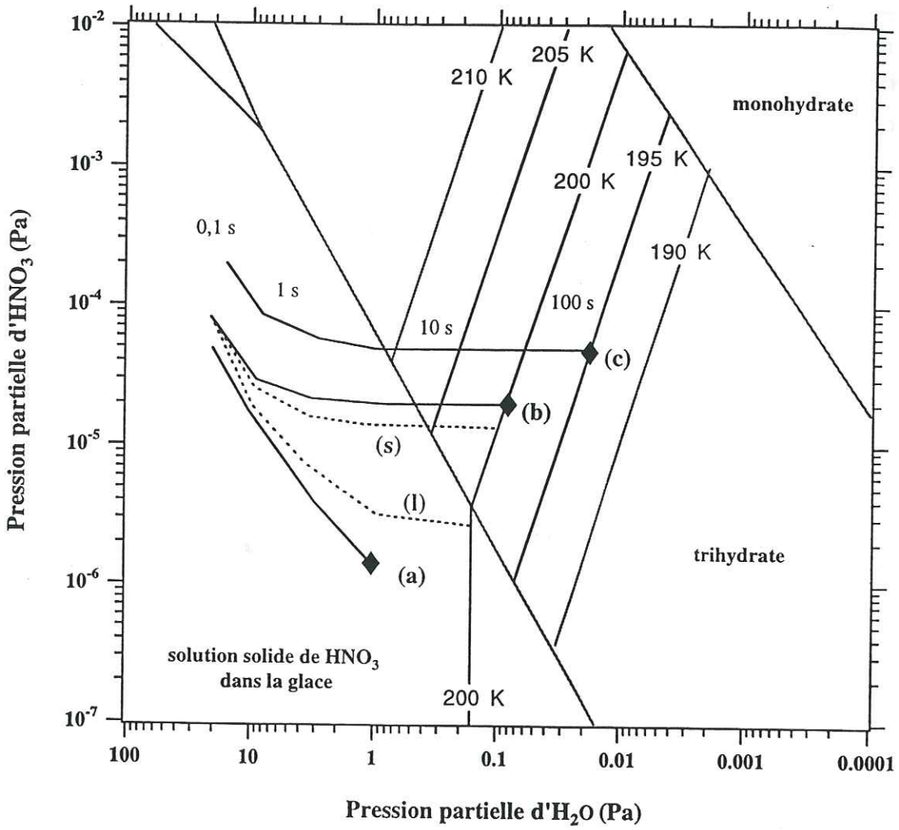

Figure VI-8. Diagramme de phase du système HNO_3-H_2O d'après Hanson et Mauersberger (1988b). Nous avons représenté l'évolution des pressions partielles d'eau et d'acide nitrique en fonction du temps pour trois altitudes d'émission des effluents d'après les résultats d'Arnold et al. (1992): **a** = 8 km, **b** = 10 km, **c** = 20 km. Dans le cas du vol dans la basse stratosphère (**b** = 10 km), nous avons représenté en pointillés l'évolution des mêmes paramètres lorsque l'incorporation d'HNO_3 dans les particules d'eau en surfusion (**l**) et de glace (**s**) est prise en compte. Nous avons considéré que la teneur en glace de la traînée évolue entre 0 et 10 mg/m^3 entre 0,1 et 100 secondes après émission. Dans le cas des gouttelettes d'eau en surfusion, la teneur en eau évolue de 0 à 1 mg/m^3.

Nous avons utilisé les résultats de Arnold et al. (1992) qui donnent l'évolution dans le temps des trois paramètres P_{H_2O}, P_{HNO_3} et T pour 3 altitudes typiques de vol: haute troposphère (8 km, courbe **a**), basse stratosphère (10 km, courbe **b**) et moyenne stratosphère (20 km courbe **c**, vol supersonique). La dynamique de ce modèle est celle donnée par le CIAP (1975). Environ 15 minutes après émission (1000 s), les paramètres température et pression partielle d'eau et d'acide nitrique sont retombés au niveau des valeurs de bruit de fond typiques de ces trois régions (symbole ♦). D'après ces résultats, les émissions de vapeur d'eau et d'acide nitrique dans la basse stratosphère peuvent donner lieu à la formation de particules de glace pendant environ 50 s (courbe **b**). La température de formation de la glace se situe entre 226 et 206 K. Au delà de 50 s, les conditions de formation de trihydrate sont réunies, puis la température atteint la valeur de bruit de fond (200 K). On peut donc s'attendre à la formation de trihydrate par nucléation hétérogène sur les particules de glace. A plus haute altitude (20 km, courbe **c**), les conditions de formation du trihydrate sont plus rapidement atteintes (7 s). Les conditions de formation de particules de glace ne sont satisfaites que pendant un intervalle de temps court (1-7 s). La formation du trihydrate dépend donc ici également des émissions de vapeur d'eau et de la formation des cristaux de glace comme noyaux de condensation. Dans la haute troposphère, le trihydrate ne peut pas être formé (8 km, courbe **a**).

Dans ce modèle d'évolution, la diminution des 3 paramètres est uniquement due à la dilution de la traînée. Nous avons essayer de déterminer comment la pression partielle P_{HNO_3} pouvait être affectée par l'incorporation d'HNO_3 dans les cristaux de glace en formation.

Pour les conditions de vol de la moyenne stratosphère (courbe **c**), les conditions de formation de la glace ne sont réunies que pendant 7 s après émission. Si il y a formation de cristaux de glace, on peut considérer que la teneur en glace formée pendant 7 s sera faible (< 1 mg/m^3), et la fraction d'HNO_3 piégée dans la glace négligeable (Tableau VI-7). De plus, l'étude de Danilin et al. (1994) prévoit que la quantité d'HNO_3 produit est encore faible 7 secondes après émission des effluents primaires. Dans le cas du vol dans la basse stratosphère (courbe **b**), les conditions de formation de la glace sont réuniées pendant environ une minute. Dans ce cas, les conditions de formation de la glace sont réunies pendant toute la durée de formation de HNO_3 (entre 0 et une minute, Danilin et al., 1994). En supposant que le nuage de glace formé ait une teneur en glace qui évolue entre 1 et 10 mg/m^3 pendant cette durée, la fraction d'acide incorporé peut varier entre 3 et 24 % (Tableau VI-9). La pression partielle d'HNO_3 est alors significativement diminuée (courbe en pointillés (**s**)). Dans ce cas, les conditions de formation du trihydrate sont retardées. Si l'eau demeure en

surfusion, la quasi totalité de l'acide nitrique peut être solubilisée (Tableau VI-7) et les conditions de formation du trihydrate ne seront pas atteintes (courbe en pointillés (**l**)). L'incorporation d'HNO_3 dans les traînées de condensation est donc susceptible de retarder ou d'empêcher la formation du trihydrate d'acide nitrique dans la basse stratosphère. Cependant, ces prédictions dépendent beaucoup de la dynamique du sillage de l'avion: vitesse de refroidissement des gaz et vitesse de dilution de la traînée par les gaz ambiants.

VI-4. Cirrus et nuages troposhériques de glace

-a- Caractéristiques microphysiques

Les cirrus sont les seuls nuages troposphériques où il existe à l'état stable des particules de glace. Il ne faut pas confondre ici cristaux de glace et cristaux de neige: le cristal de glace est un monocristal à l'état stable dans le nuage. Il est au cristal de neige ce que la gouttelette de nuage est à la goutte de pluie. La taille des cristaux de glace est généralement de l'ordre de 100 à 500 µm. Les cristaux de neige font 500 µm à 4 mm dans leur plus grande dimension, se forment sur les cristaux de glace par effet Bergeron (Chapitre V), et peuvent constituer des polycristaux (soudure par frittage de monocristaux) et des flocons (par enchevêtrement mécanique).

Dans les cirrus, les conditions de température et de sursaturation permettent en général la formation de 2 types de monocristaux (Nakaya, 1954; Figure VI-9):

• Les colonnes et les prismes: Ce sont des prismes hexagonaux, allongés parallèlement à l'axe $\vec{c}$ <0001>, avec un creux sur l'une ou les deux faces terminales. Selon Heymsfield et Knollenberg (1972), ils constituent 75 % des particules de cirrus. Le diamètre moyen est de l'ordre de 100 µm et la longueur de 500 µm.

• Les plaquettes. Ces cristaux se forment lorsque l'humidité relative est plus élevée. Les prismes deviennent alors plus larges que hauts, leur plan est le plan de base (0001). L'épaisseur typique est de 10 à 20 µm, le diamètre de quelques centaines de micromètres. Selon Heymsfield et Knollenberg (1972), ces cristaux constituent environ 25 % des particules de cirrus.

On observe également des polycristaux obtenus par assemblages de plaquettes et de colonnes en agrégats pouvant atteindre la taille de 1 mm.

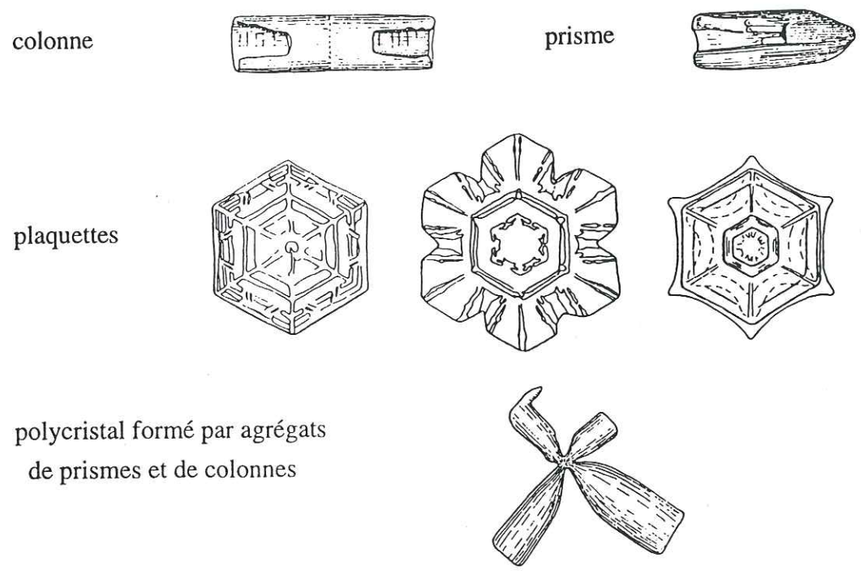

Figure VI-9. Schéma des différents types de cristaux de glace rencontrés dans les cirrus et dans les traînées de condensation (d'après Lliboutry, 1964; avec modifications)

Pour des cirrus situés à environ 8-9 km d'altitude où la température avoisine -45 °C, différents auteurs indiquent des tailles de particules voisines de 600 µm, sans préciser toujours la forme (Heymsfield et Knollenberg, 1972; Heymsfield, 1977; Platt et al., 1989). A plus haute altitude (12 km), les cirrus plus froids (-60 °C) semblent constitués de plus petites particules (< 70 µm, Platt et al., 1989). Les concentrations en particules généralement observées sont de l'ordre de quelques 10^4 par m^3 d'air (Heymsfield et Knollenberg, 1972; Gayet et al., 1996). Les teneurs en glace peuvent varier entre 50 mg/m^3 (Gayet et al., 1996) et 200 mg/m^3 (Heymsfield et Knollenberg, 1972).

Selon Hobbs and Rangno (1985), d'autres nuages troposphérique contiennent également des particules de glace. Les cumulus et les cumulonimbus à développement vertical, et les nuages stratiformes (altocumulus, altostratus et stratus) peuvent présenter des cencentrations en particules de glace parfois importantes, jusqu'à 10^5 particules par m^3 dans les parties supérieures du nuage. Toujours selon Hobbs and Rangno (1985), ces particules de glace apparaissent par rupture de surfusion de gouttelettes d'eau.

Enfin, la grande majorité des précipitations (de pluie comme de neige) prennent naissance dans des nuages où la température est négative. Des cristaux de glace se forment dans le nuage par le mécanisme de Bergeron (chapitre V) et peuvent donner, selon la température, des précipitations de neige ou de pluie. La phase glace est donc le plus souvent à l'origine de l'ensemble des précipitations[1].

-b- Composition chimique

Pour illustrer l'effet de l'incorporation des gaz HCl et HNO_3 dans les nuages de glace, nous avons pris le cas d'un cirrus situé à 8000 m d'altitude (pression atmosphérique ≈ 300 hPa), à la température de -35 °C. Nous faisons l'hypothèse que ce nuage se forme directement, par condensation solide sur des noyaux glaçogènes, dans une atmosphère de bruit de fond en HCl et en HNO_3 (≈ 70 pptv soit 2 x 10^{-6} Pa). La teneur en glace du nuage formé est prise égale à 100 mg/m^3.

Nous avons envisagé l'incorporation respectant l'équilibre thermodynamique qui conduit à des concentrations dans les cristaux de 2 x 10^{-7} fraction molaire en HCl et 2 x 10^{-8} fraction molaire en HNO_3 (diagrammes de phase aux Figures VI-4 et VI-6). Si l'incorporation est gouvernée par le mécanisme de co-condensation, ces concentrations deviennent respectivement (relation E VI-1 en utilisant: P_{H_2O} = 22 Pa, Marti et Mauersberger, 1993; $\alpha_{H_2O} = 0{,}6$ et $\alpha_{HCl} = 0{,}3$; Hanson et Ravishankara, 1993) 3 x 10^{-8} fraction molaire pour HCl et (relation E VI-1 en utilisant: P_{H_2O} = 22 Pa, Marti et Mauersberger, 1993; et $\alpha_{H_2O} = \alpha_{HNO_3}$) 5 x 10^{-8} fraction molaire pour HNO_3. Les résultats sont présentés au Tableau VI-10.

Tableau VI-10. Composition en HCl et HNO_3 des particules de glace d'un nuage de type cirrus. La température est de -35 °C et les pressions partielles $P_{HNO_3} = P_{HCl}$ = 2 x 10^{-6} Pa (70 pptv).

HCl		HNO_3	
équilibre thermodynamique	**cinétique de co-condensation**	**équilibre thermodynamique**	**cinétique de co-condensation**
2 x 10^{-7} 400 ng.g^{-1}	3 x 10^{-8} 60 ng.g^{-1}	2 x 10^{-8} 70 ng.g^{-1}	5 x 10^{-8} 175 ng.g^{-1}

[1] Dans les cumulus tropicaux et même dans certains nuages de moyennes latitudes, des précipitations peuvent avoir lieu lorsque la température du nuage est supérieure à 0 °C. C'est alors de le mécanisme de coalescence qui provoque la croissance des gouttelettes de pluie et les précipitations (Pruppacher and Klett, 1980).

Ces résultats ont été utilisés pour prédire le fractionnement de ces deux gaz entre les cristaux et l'air interstitiel du nuage (Tableau VI-11).

Tableau VI-11. Fractionnement de HCl et HNO_3 entre la glace et l'air interstitiel dans un nuage de glace de type cirrus.

	HCl		HNO_3	
phase	**équilibre thermodynamique**	**cinétique de co-condensation**	**équilibre thermodynamique**	**cinétique de co-condensation**
glace	58 %	17 %	12 %	26 %
gazeuse	42 %	83 %	88 %	74 %

L'examen du Tableau VI-11 permet de remarquer que l'incorporation des gaz traces HCl et HNO_3 dans la glace pendant la formation des cristaux de cirrus peut modifier de manière non négligeable la concentration atmosphérique. Dans le cas d'HCl, l'incorporation à l'équilibre thermodynamique peut même provoquer une diminution de la concentration atmosphérique d'un facteur 2.

Afin de savoir où se situe le mécanisme d'incorporation par rapport aux deux cas limites de la cinétique de co-condensation et de l'équilibre thermodynamique, on peut essayer d'évaluer la vitesse de condensation des cristaux. Le type de cristaux formés dans les cirrus (prismes et colonnes) correspond à des conditions de température de l'ordre de -35 °C, et de sursaturation de l'ordre de 20 % (Mason, 1957). Dans ces conditions, la théorie cinétique des gaz permet de calculer la vitesse v de condensation maximale (Atkins, 1992):

$$v = \frac{\alpha \Delta P}{\sqrt{2\pi m k T}} \qquad \text{(E VI-2)}$$

où α est le coefficient d'accommodation des molécules d'eau sur la glace, ΔP la sursaturation, m la masse d'une molécule d'eau, k la constante de Boltzman et T la température absolue. On trouve ici une vitesse de condensation de 8,85 x 10^{19} molécules.m^2.s^{-1} qui correspond à une vitesse de croissance de 1,2 µm.s^{-1}. Cette vitesse est une limite supérieure, la cinétique de diffusion des molécules d'eau en phase gazeuse peut en effet limiter le flux de condensation. Pruppacher and Klett (1980) indiquent des valeurs de vitesse de croissance de l'ordre de 0,1 µm.s^{-1} à -35 °C et pour une sursaturation de 6 %. On peut donc estimer la vitesse réelle de croissance à 0,3 µm.s^{-1} pour une sursaturation de 20 %. Nous avons vu au chapitre V que la croissance de la glace s'effectue par dépôt de marches dont l'épaisseur typique est comprise 0, 01

et 0,2 µm d'épaisseur. Nous avons représenté à la Figure VI-10 le paramètre δ indiquant quel est le caractère de l'incorporation que l'on peut attendre avec les vitesses de croissance de 0,3 et 1,2 µm/s et de telles hauteurs de marches.

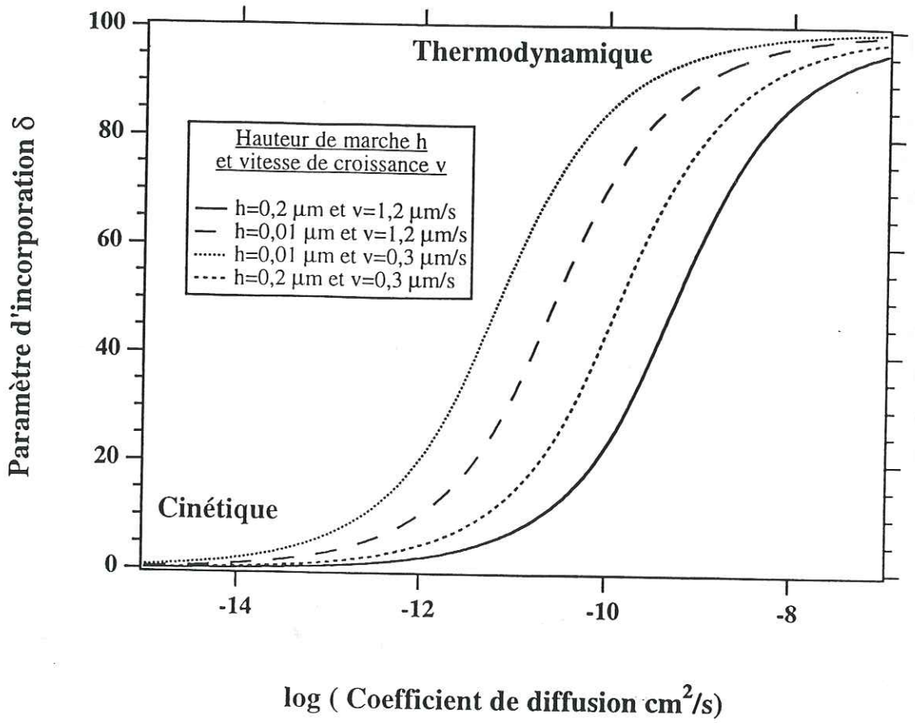

Figure VI-10. Caractère thermodynamique ou cinétique du mécanisme d'incorporation dans le cas d'une vitesse de croissance typique de celles rencontrées dans les cirrus.

Pour HCl, la constante de diffusion étant inférieure à 10^{-12} cm²/s à -35 °C (Chapitre IV), c'est le mécanisme de co-condensation qui paraît le plus probable. A -35 °C, le coefficient de diffusion de HNO_3 dans la glace est de l'ordre de 2 x 10^{-11} cm²/s. On est donc ici dans un cas où les deux mécanismes peuvent intervenir à même hauteur. On voit bien dans ce second cas qu'un des paramètres clé qui va contrôler la composition des cristaux est leur vitesse de formation. La vitesse de croissance étant déterminée par la sursaturation en eau et donc par la vitesse de refroidissement, c'est donc la

dynamique du nuage qui va contrôler le mécanisme d'incorporation. Le couplage dynamique-chimie est donc très important.

VI-5 Conclusion

Les trois exemples que nous avons traités permettent d'illustrer l'importance de la phase glace dans la chimie atmosphérique. L'incorporation possible de gaz traces dans la glace peut modifier de manière non négligeable la composition atmosphérique. L'ampleur de cet effet est lié aux propriétés microphysiques du nuage (température et teneur en glace notamment). Dans le cas des traînées de condensation des avions, le piégeage de l'acide nitrique dans la glace qui se condense, peut retarder ou empêcher la formation de NAT, phénomène souvent proposé dans la basse et moyenne stratosphère.

Le phénomène de transfert de phase de composés gazeux est souvent pris en compte dans les modèles de chimie atmosphérique pour la phase liquide des nuages. La prise en compte de tels phénomènes permet de rendre compte du lessivage par les nuages des composés solubles (SO_2, HCl, HNO_3, acides organiques, H_2O_2, ou formaldéhyde). De plus, une fois en phase liquide, les espèces transférées peuvent réagir, parfois même plus rapidement qu'en phase gazeuse. Ainsi, Chameides et Davis (1983) ont suggéré que, dans les nuages, la chimie du formaldéhyde était susceptible de former rapidement de l'acide formique. Il est fort possible que, à la surface de la glace, des réactions similaires d'oxydation du formaldéhyde par un oxydant puissant comme H_2O_2 ou HNO_3 puisse conduire à la formation d'acide formique. La prise en compte de la phase glace des nuages en chimie atmosphérique apparaît donc comme un point important permettant d'affiner la distribution des composés entre les phases gaz-liquide-solide. La vitesse de croissance des particules de glace apparaît comme un paramètre clé dans le mécanisme d'incorporation. Le couplage dynamique-chimie dans les nuages de glace devrait prendre en compte les résultats de ce travail.

Le piégeage des composés gazeux dans la glace des nuages peut modifier de manière importante la composition de la phase gazeuse et la chimie du nuage peut donc être potentiellement modifiée. Pour illustrer cet impact, il serait intéressant de modéliser la chimie d'un nuage de glace avec et sans piégeage de gaz comme HCl, HNO_3 et H_2O_2 et de regarder la différence des deux scénarios.

Chapitre VII

APPLICATION À LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DE FONTE DES NEIGES

Chapitre VII

APPLICATION À LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DE FONTE DES NEIGES

VII-1 Introduction

En dehors des calottes polaires et des glaciers froids, la couverture neigeuse n'est que transitoire et varie considérablement avec les saisons. Dans l'hémisphère Nord, elle disparaît presque complètement des continents en été, mais en hiver, elle recouvre pratiquement la moitié de leur surface avec une étendue de près de 50 millions de kilomètres carrés. Ce stock de neige représente une importante réserve d'eau.

Lorsque cette neige fond, la concentration en solutés dans l'eau de fonte n'est pas constante mais varie avec le temps (Johannessen and Henriksen, 1978). On observe généralement que les premiers 20 % des eaux de fonte sont plus riches en impuretés et contiennent environ 50 à 80 % de la totalité des solutés présents dans la neige (Cadle et al., 1984a; Tsiouris et al. 1985). La précipitation neigeuse étant généralement légèrement acide (Davies et al. 1982; Delmas 1989, Maupetit, 1992), ce phénomène a souvent été décrit sous le nom de "pic acide". Ces fortes teneurs en acide dans les premières eaux de fonte ont été rendues responsables de l'acidification des cours d'eau en Scandinavie et au Canada (Henriksen et al. 1984; Cadle et al., 1984b). Ces phénomènes peuvent également avoir des effets néfastes sur la biosphère et les écosystèmes aquatiques en particulier (Leivestad and Muniz, 1976). Les principaux acides impliqués sont H_2SO_4, HNO_3, et HCl (Brimblecombe et al., 1987).

Plusieurs études de terrain et de laboratoire ont permis de montrer que certains ions sont présents dans l'eau de fonte de manière préférentielle: il existe un ordre d'élution des ions (Davies et al. 1982; Brimblecombe et al. 1985). Le nitrate et le sulfate sont élués préférentiellement aux ions chlorures lorsque l'eau de fonte percole à travers le manteau neigeux (Figure VII-1). La cause exacte de cette élution préférentielle n'est en fait pas bien comprise. Certains auteurs ont proposé que le manteau neigeux se comporte comme une colonne de chromatographie ionique lorsque l'eau de fonte percole (Tranter et al.

1986). Les grains de glace retiendraient préférentiellement les ions chlorures plutôt que les ions nitrates et sulfates.

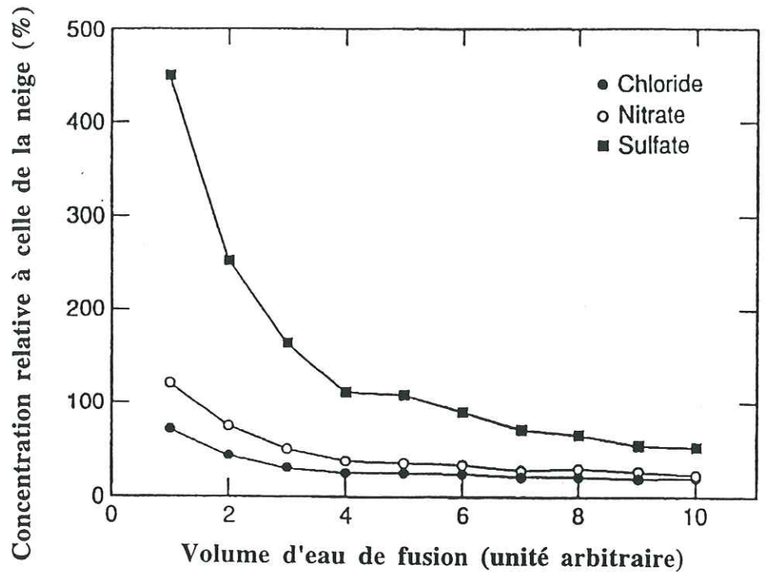

Figure VII-1. Évolution en fonction du temps des concentrations en chlorure, nitrate et sulfate des eaux de fonte d'un échantillon de neige naturelle. Les concentrations sont normalisées à la concentration moyenne de l'échantillon de neige dont les valeurs sont les suivantes: $[Cl^-]$ = 525,4 $ng.g^{-1}$ = 2,63 x 10^{-7} fraction molaire; $[NO_3^-]$ = 1,097 $\mu g.g^{-1}$ = 3,19 x 10^{-7} fraction molaire; $[SO_4^{2-}]$ = 508,8 $ng.g^{-1}$ = 9,54 x 10^{-8} fraction molaire (d'après Craigin et al. 1993, avec modifications).

D'autres mécanismes ont également été proposés. Hewitt et al. (1989) ainsi que Brimblecombe et al. (1985, 1987, et 1988) ont suggéré que cette élution préférentielle résulte d'une exclusion de certains ions lors du métamorphisme de la neige. Lors de la croissance des cristaux, les ions chlorures seraient incorporés plus facilement dans les cristaux et les ions nitrates et sulfates en seraient exclus pour être localisés aux joints de grains. Afin de départager ces 2 hypothèses, Cragin et al. (1993) ont effectués des expériences de laboratoire sur de la neige naturelle et artificielle. Les auteurs n'ont pas observé d'effet de sorption du chlorure, du sulfate et du nitrate sur la neige lors d'expériences de percolation. Par contre, l'effet d'élution préférentielle est fortement influencé par l'âge de la neige et son métamorphisme. Il semble que les impuretés les moins solubles comme le sulfate et le nitrate soit exclus plus efficacement que les composés plus solubles comme le chlorure.

Nos résultats sur les solutions solides $HCl-H_2O$ et de HNO_3-H_2O et leurs interprétations permettent de contribuer de manière quantitative à cette explication qui repose sur les différences de solubilité des ions sulfate, nitrate et chlorure.

VII-2 Solubilité maximale des ions chlorure, nitrate et sulfate dans la glace

A une température donnée, la solubilité maximale de HCl, HNO_3 et H_2SO_4 est donnée dans le diagramme de phase température-composition par la composition du solidus. Pour HCl, la solubilité maximale est de 5 x 10^{-6} fraction molaire à -15 °C (Figure IV-10). A la même température, HNO_3 a une solubilité maximale dans la glace de 3 x 10^{-7} fraction molaire, c'est à dire environ 20 fois moins (Figure IV-25). On ne dispose pas de données sur la solubilité de H_2SO_4 dans la glace qui soient comparables à celles que nous avons obtenues pour HCl et HNO_3. On peut cependant utiliser les résultats d'une étude de Mulvaney et al. (1988) qui ont observé que dans la glace de l'Antarctique, le sulfate est localisé aux joints de grains. Selon ces auteurs, les concentrations en H_2SO_4 peuvent atteindre 0,05 fraction molaire à -17 °C ce qui correspond à la composition du liquidus (Ji, 1994). Le coefficient de partage de H_2SO_4 entre l'eau et la glace n'est pas connu à cette température (seul le liquidus est connu), mais en admettant qu'il est inférieur ou égal à celui mesuré pour HNO_3 (c'est à dire 5 x 10^{-6}), la solubilité maximale de H_2SO_4 dans la glace est donc inférieure à 2,5 x 10^{-7} fraction molaire à -17 °C. Comme la solubilité décroît lorsque la température augmente, on peut donc s'attendre à ce que la solubilité maximale de H_2SO_4 dans la glace à -15 °C soit certainement inférieure à celle de HNO_3. On peut donc retenir le classement présenté à la Figure VII-2 pour les limites de solubilité à -15 °C.

VII-3 Conséquences sur la localisation des acides dans le névé

Des trois acides qui nous intéressent, l'acide sulfurique apparaît donc comme le moins soluble dans la glace. Par conséquent, si l'on expose de la glace à de très faibles quantités de H_2SO_4, cet acide provoquera une fusion partielle de la glace pour former une petite quantité de solution concentrée en H_2SO_4. Cette solution sera localisée aux joints de grains, et, comme observé par Mulvaney et al. (1988), plus particulièrement aux jonctions entre 3 cristaux de glace (joints triples). A -15 °C, la composition de cette solution est donnée par la composition du liquidus, soit environ 0,06 fraction molaire (Ji, 1994).

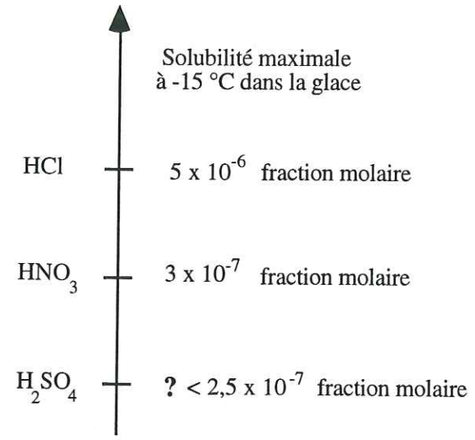

Figure VII-2. Comparaison des limites de solubilité dans la glace à -15 °C des acides HCl, HNO_3 et H_2SO_4.

Si maintenant la glace est exposée à une quantité de HNO_3 supérieure à sa limite de solubilité (3 x 10^{-7} fraction molaire), ou si la glace est exposée à une pression partielle, P_{HNO_3} trop élevée, l'excès de HNO_3 sera incorporé dans la phase liquide déjà riche en H_2SO_4. Dans le cas contraire, HNO_3 sera solubilisé dans la glace. Cependant, une partie de l'acide nitrique sera tout de même solubilisée dans la solution de H_2SO_4. Le même raisonnement s'applique à HCl. Cependant, la limite de solubilité de cet acide étant plus élevée que pour HNO_3, la probabilité pour qu'il se retrouve en sursaturation et localisé aux joints de grains est plus faible.

En l'absence d'acide sulfurique, la formation de films liquides aux joints de grains peut être provoquée par un excès d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique. Dans ce cas la composition de la phase liquide serait environ de 0,08 fraction molaire pour HNO_3 et de 0,06 fraction molaire pour HCl. Dans le cas où les 3 acides sont présents, la détermination de la composition exacte de la glace et de la phase liquide éventuellement présente aux joints de grains nécessite la connaissance du diagramme de phase température-composition du système $H_2O/HCl/HNO_3/H_2SO_4$.

VII-4 Conséquences sur la composition de l'eau de fonte

La localisation des acides (dans les cristaux ou aux films liquides présents aux joints de grains), proposée sur la base des valeurs de solubilité, permet d'expliquer le phénomène d'élution préférentielle. La solubilité de H_2SO_4 étant très faible, les premières

eaux de fonte qui percolent à travers le névé lessiveront les films liquides présents aux joints triples et seront donc généralement très riches en sulfate. Ce cas a été très souvent observé (Brimblecombe, 1987 et 1988; Cragin, 1993). HNO_3 et HCl étant plus solubles dans la glace, leur présence dans les premières eaux de fonte dépendra de leur localisation et donc du phénomène de sursaturation. Pour illustrer cet effet, nous avons envisagé 3 possibilités: HCl et HNO_3 sont sous-saturés dans la glace, HNO_3 est sursaturé et pas HCl, et enfin les 2 composés en sursaturation.

VII-4.1 Diagrammes triangulaires

La composition de l'eau de fonte peut être représentée à l'aide des diagrammes ternaires triangulaires (Figure VII-3). Ce type de diagramme permet de mettre en évidence le caractère préférentiel de l'élution des ions. Si, lors de la fusion, tous les ions sont élués dans les mêmes proportions, le point représentatif de la composition de l'eau de fonte reste sur la position de la composition moyenne initiale de la neige.

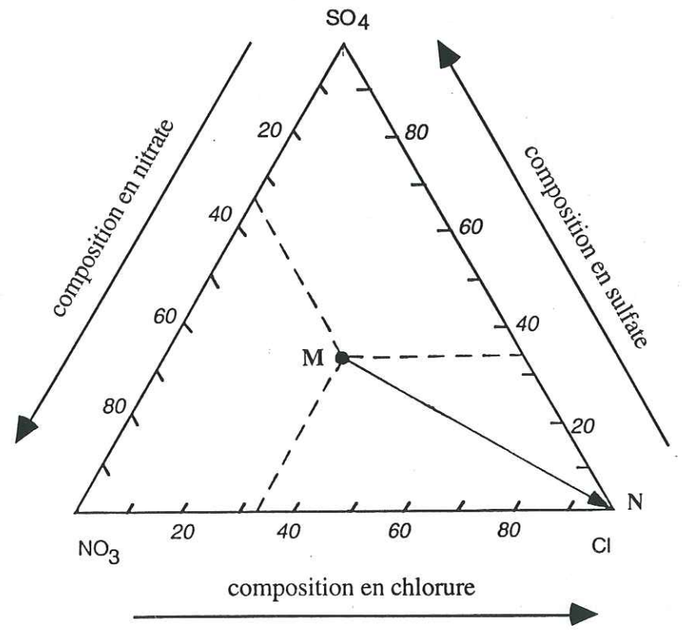

Figure VII-3. Diagramme triangulaire permettant de représenter la composition proportionnelle en chlorure, nitrate et sulfate dans la neige ou dans l'eau de fonte. Nous avons fait figurer la composition correspondant au cas où les 3 acides sont présents en mêmes proportions (chacun à la concentration 33,3 %, point M). Le point N correspond à une composition enrichie en chlorure.

Par contre, si l'une des espèces ioniques devient plus concentrée relativement aux deux autres, le point représentatif du système se déplace vers le sommet du triangle correspondant à l'ion le plus concentré. Ce cas a été représenté sur la Figure VII-4. Dans cette figure, la composition initiale est la même pour les trois acides et le point représentatif de la composition est situé au point M, à égale distance des trois sommets du triangle. Si l'on suppose que la concentration de l'ion chlorure augmente relativement aux concentrations en nitrate et sulfate, le point représentatif de la composition se déplace sur le segment MN. Dans ce cas, les concentrations relatives du nitrate et du sulfate ne changent pas. Afin de prédire la composition des eaux de fontes à partir de nos résultats de solubilité, nous avons appliqué le principe de ces diagrammes sur 3 exemples de compositions initiales de neiges.

VII-4.2 HCl et HNO_3 sous-saturés

On se place ici dans le cas où les trois acides sont présents dans la neige à la même composition de 2 x 10^{-7} fraction molaire = 10 µmol/l. Avec de telles valeurs, HCl et HNO_3 sont donc en sous-saturation. Par contre, la très faible solubilité de H_2SO_4 dans la glace induira certainement une fusion partielle et la présence d'une solution d'H_2SO_4 concentrée aux joints triples. Une faible quantité de nitrate et de chlorure sera solubilisée dans cette solution. Les premières eaux de fonte vont donc rapidement s'appauvrir en sulfate avec des concentrations relatives en nitrate et chlorure à peu près identiques. L'évolution de la concentration de l'eau de fonte sera donnée par le segment MN dans le diagramme ternaire (Figure VII-4).

Si la teneur en acide nitrique est voisine de la solubilité limite, une fraction importante d'HNO_3 sera incorporée dans la phase liquide présente aux joints de grains. Les premières eaux de fontes seront donc également composées d'acide nitrique. L'eau de fonte s'appauvrira donc rapidement en sulfate et en nitrate (segment NP, Figure VII-4).

VII-4.3 HCl sous-saturé et HNO_3 en sursaturation

En se plaçant toujours dans le cas où les trois acides sont présents dans la neige à une même composition mais cette fois plus élevée (2 x 10^{-6} fraction molaire = 100 µmol/l), HCl est toujours sous-saturé mais HNO_3 se retrouve en sursaturation. La quasi totalité du nitrate sera présent, avec H_2SO_4, dans la phase liquide localisée aux joints triples. Les premières eaux de fonte présenteront donc des concentrations élevées en sulfate et en nitrate. Le chlorure, localisé dans le volume des cristaux sera essentiellement présents en fin de fusion. On s'attend donc à ce que la composition des eaux de fonte évolue comme

représenté à la Figure VII-5, du point M au point N. Cette situation correspond aux conditions expérimentales de Brimblecombe et al. (1987). Ces auteurs ont analysé l'eau de fonte d'une neige artificielle synthétisée au laboratoire à partir de solutions aqueuses d'acide sulfurique, nitrique et chlorhydrique. La concentration de tous ces acides était de 100 µmol/l (2 x 10^{-6} fraction molaire). L'évolution de la composition de l'eau de fonte mesurée lors de cette étude a été reportée à la Figure VII-5. On peut remarquer que cette évolution est relativement bien prévue par nos résultats.

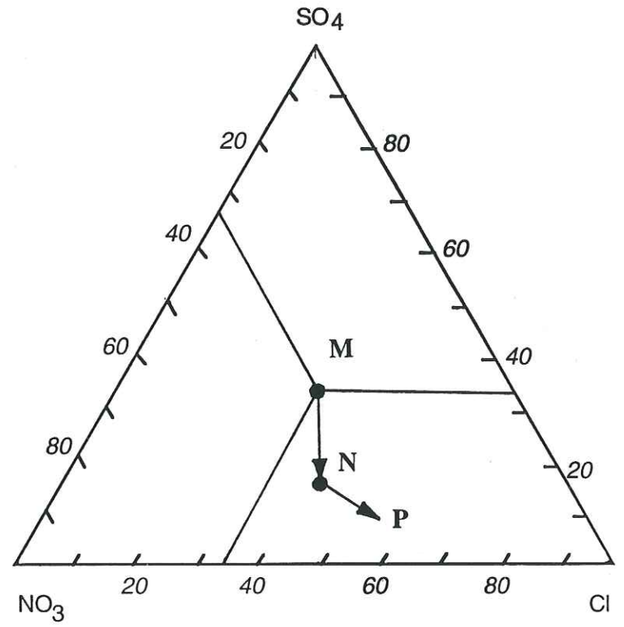

Figure VII-4. Composition proportionnelle en chlorure, nitrate et sulfate dans l'eau de fonte de neiges sous-saturées en HCl et HNO_3.

VII-4.4 HCl et HNO_3 en sursaturation

Toujours dans le cas où les 3 acides sont à la même composition, avec une valeur de 2 x 10^{-6} fraction molaire = 100 µmol/l, tous les composés sont en sursaturation. Ils seront donc tous fortement concentrés dans la phase liquide des joints de grains et par conséquent présents dans les premières eaux de fonte. Le chlorure étant toujours le plus soluble dans la glace, les dernières eaux de fonte seront plus riche en chlorure qu'en nitrate et qu'en sulfate. L'évolution des concentrations proportionnelles que l'on peut prévoir dans ce cas est représentée à la Figure VII-6.

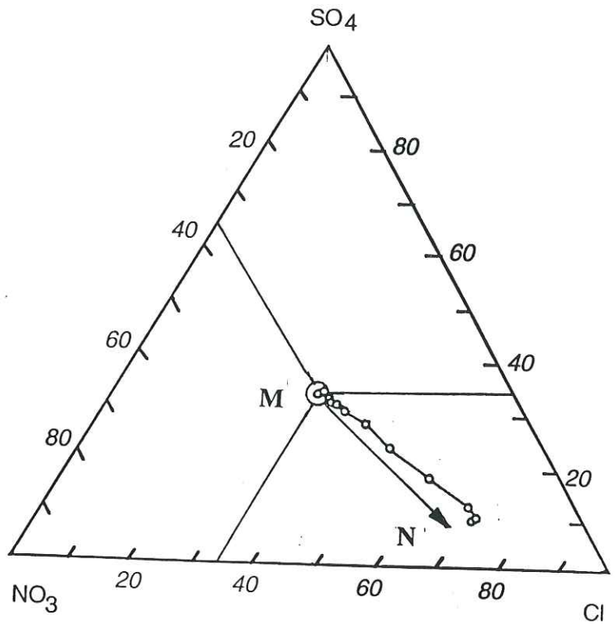

Figure VII-5. Composition proportionnelle en chlorure, nitrate et sulfate dans l'eau de fonte de neiges sous-saturées en HCl et sursaturées en HNO_3. Les points sont les données de Brimblecombe et al. (1987)

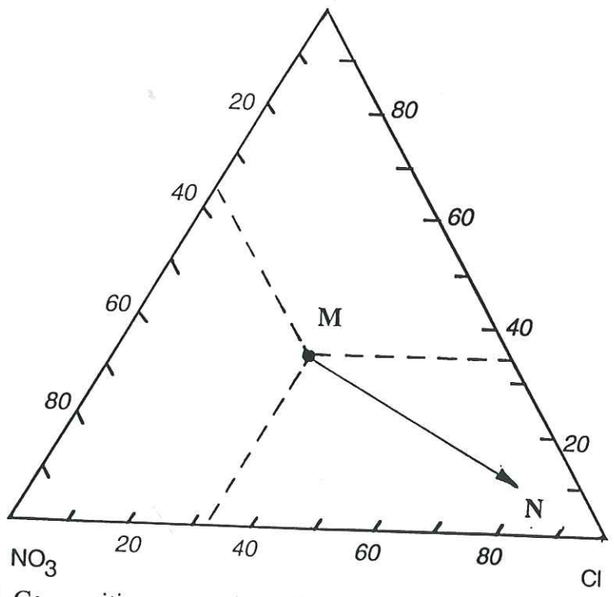

Figure VII-6. Composition proportionnelle en chlorure, nitrate et sulfate dans l'eau de fonte de neiges sursaturées en HCl et HNO_3.

VII-5 Conclusion

Nos données de laboratoire montrent que HNO_3 est environ 25 fois moins soluble que HCl. Si la quantité d'HNO_3 incorporée dans le manteau neigeux est supérieure à sa solubilité, HNO_3 sera alors exclu des grains lors des phénomènes de recristallisation. Il sera donc localisé préférentiellement aux joints de grain où existent des liquides concentrés d'acide sulfurique. HNO_3 sera donc très présent, avec H_2SO_4, dans les premières eaux de fonte. HCl étant plus soluble dans les cristaux, la probabilité qu'il soit exclu des grains est donc moindre. Les premières eaux de fonte n'auront que peu de chance d'être très concentrées en HCl. HCl sera principalement observé dans les fractions finales des eaux de fonte qui proviennent du volume des grains. Ces conclusions sont en accord avec les observations de terrain de l'équipe de Tranter (Tranter et al. 1986, Brimblecombe et al. 1987 et 1988).

Une prédiction quantitative de la composition des eaux de fonte nécessiterait la connaissance des diagrammes de phase température-composition des systèmes $H_2O/HCl/HNO_3/H_2SO_4$. Cependant, les données de solubilité (à l'équilibre thermodynamique) ne sont certainement pas les seuls paramètres importants. Les phénomènes d'évaporation-condensation intervenant lors du métamorphisme de la neige sèche (avant fusion) jouent probablement un rôle important dans la redistribution des composés comme proposé par Cragin et al. 1993.

CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

Dans le cadre de cette étude, notre principal objectif était d'améliorer la compréhension de l'impact de la glace sur la chimie atmosphérique et de fournir des éléments permettant d'interpréter les analyses des carottes de glace en vu de reconstituer la composition des paléo-atmosphères.

Notre travail expérimental, dédié à la thermodynamique et à la cinétique des solutions solides HCl-H_2O et HNO_3-H_2O, a consisté à mettre au point un dispositif expérimental d'étude de la solubilité et de la diffusion des gaz HCl et HNO_3 dans la glace. Ce dispositif expérimental nous a permis de mesurer la cinétique de diffusion de HCl et HNO_3 dans la glace dans une gamme de température comprise entre -8 et -35 °C. Dans les deux cas, nous avons mis en évidence que les profils de diffusion étaient perturbés par la présence, dans les monocristaux de glace, de sous-joints qui agissent comme court-circuits (accélérateurs) de diffusion. Nous avons pu néanmoins déterminer les coefficients correspondant à la diffusion dans le réseau de la glace et atteindre pour HNO_3 l'énergie d'activation de diffusion (45 kJ/mol). A toutes températures, HNO_3 diffuse plus rapidement que HCl. A -15 °C, D_{HCl} est de l'ordre de 10^{-12} cm^2/s et D_{HNO_3} de l'ordre de 10^{-10} cm^2/s.

Le traitement mathématique des profils de diffusion nous a également permis de calculer la solubilité dans la glace des 2 composés HCl et HNO_3. Cette grandeur qui est une fonction de la température et de la pression partielle, a été mesurée entre -8 et -35 °C et dans une gamme de pression partielle comprise entre 2×10^{-4} et 10^{-2} Pa. La solubilité est plus élevée pour HCl, d'un facteur environ 25. D'un point de vu qualitatif, les mécanismes possibles d'incorporation des 2 composés ont été discutés. Des arguments thermodynamiques, géométriques et énergétiques laissent plutôt supposer que HCl et HNO_3 se placent en position interstitielle dans le réseau de la glace. L'évolution de la solubilité en fonction de la température et de la pression partielle peut être décrite comme si HCl et HNO_3 étaient incorporés à dilution infinie dans la glace. Dans cette hypothèse, nous avons pu extrapoler nos résultats à des conditions de température et de pression partielle non accessibles par notre dispositif expérimental. Nous avons ainsi construit un

diagramme de phase température-pression partielle utilisable pour des applications atmosphériques.

La confrontation de nos données de laboratoire aux données de terrain, relatives à la composition de l'air et de la neige du Groenland, nous a permis de constater que la fonction de transfert air-neige ne peut pas être décrite en terme d'équilibre thermodynamique pour HCl. En revanche, les teneurs en HCl peuvent être expliquées par un mécanisme de co-condensation. Pour HNO_3, il semble que la composition des cristaux puisse être expliquée par l'équilibre thermodynamique de volume accompagné d'une adsorption à la surface des cristaux. A partir de ces deux possibilités d'incorporation, nous avons proposé un mécanisme d'incorporation des gaz lors de la formation des cristaux par condensation de gaz. Ce modèle permet aussi de déterminer la composition des cristaux dans les cas intermédiaires où les deux mécanismes (équilibre thermodynamique et cinétique de co-condensation) interviennent à même importance. La cinétique de diffusion du gaz dans la glace, son coefficient d'accomodation, la hauteur des marches de croissance de la glace et la vitesse de croissance des cristaux sont des paramètres qui contrôlent la composition finale.

Dans le cadre de l'étude de la fonction de transfert air-neige permettant d'interpréter les analyses des carottes de glace, nos données expérimentales et certains éléments de réflexion que nous avons développés indiquent que, pour les gaz HCl et HNO_3, la fonction de transfert est complexe. Elle est gouvernée par un ensemble de processus physiques et de paramètres qui doivent être clairement identifiés et quantifiés. Ces processus regroupent le mécanisme de formation des cristaux, leurs caractéristiques géométriques (taille, surface spécifique), leur mode de déposition, la température de l'air. L'étude des phénomènes post-dépôts met en avant l'importance des paramètres tels que le taux d'accumulation, le gradient de température dans le manteau neigeux, les flux de vapeur d'eau et de nombreux paramètres météorologiques (vent, etc.). Des mesures détaillées de laboratoire et de terrain sont encore nécessaires pour comprendre la fonction de transfert air-neige d'HCl et d'HNO_3 et reconstituer la composition des paléo-atmosphères.

Dans le cadre de la contribution à l'étude des nuages de glace, il apparaît que la relation liant la composition atmosphérique et la composition de la glace est fortement influencée par le coefficient de diffusion du gaz dans la glace, sa solubilité à l'équilibre thermodynamique, et la vitesse de formation des cristaux.

En ce qui concerne l'incorporation de HCl dans les cristaux de glace des nuages stratosphériques polaires de type II, les faibles températures favoriseront probablement un mécanisme d'incorporation hors équilibre. Les faibles quantités d'HCl incorporées dans

la glace ne diffuseront pas et peuvent être considérées comme piégées. La formation des particules ne devrait donc pas entraîner une forte diminution d'HCl en phase gazeuse. HCl demeure donc disponible pour l'adsorption et les réactions hétérogènes à la surface de la glace. Cette conclusion est en accord avec notre connaissance actuelle de la disparition saisonnière de l'ozone stratosphérique polaire.

Dans le cas des traînées de condensation des avions, le piégeage de l'acide nitrique, dans la glace qui se condense, peut fortement diminuer sa pression partielle et donc empêcher la formation de trihydrate d'acide nitrique souvent proposée dans la basse et moyenne stratosphère. L'étude de l'incorporation des gaz HCl et HNO_3 dans les particules de glace des nuages de haute altitude montre que les concentrations de ces composés dans la phase gazeuse peuvent être fortement diminuées lors la formation des cristaux de glace. Selon les conditions et certains types de nuages, 99 % des gaz peuvent être peuvent se retrouver dans la glace. Ce transfert de phase dans le volume des particules des nuages de glace peut donc modifier localement, et de manière importante, les concentrations gazeuses atmosphériques. Actuellement, ce phénomène n'est pas pris en compte dans les modèles de chimie atmosphérique. La prise en compte de la phase glace apparaît donc comme un point important permettant d'affiner la distribution des composés entre les phases gaz-liquide-solide des nuages. Un des paramètres clé contrôlant la composition des cristaux est certainement leur vitesse de formation. Celle-ci étant déterminée par la sursaturation en vapeur d'eau et donc par la vitesse de refroidissement, c'est donc la dynamique du nuage qui va contrôler sa composition chimique. Ce point confirme le couplage chimie-dynamique dans les nuages.

Dans le cadre de l'étude de la composition chimique des eaux de fonte, nos données de laboratoire montrent que HNO_3 est environ 25 fois moins soluble que HCl. Si la quantité d'HNO_3 incorporée dans le manteau neigeux est supérieure à sa solubilité, HNO_3 sera alors exclu des grains lors des phénomènes de recristallisation. Il sera donc localisé préférentiellement aux joints de grain où existent des liquides concentrés d'acide sulfurique. HNO_3 sera donc très présent, avec H_2SO_4, dans les premières eaux de fonte. HCl étant plus soluble dans les cristaux, la probabilité qu'il soit exclu des grains est donc moindre. Les premières eaux de fonte n'auront que peu de chance d'être très concentrées en HCl. Ces conclusions sont en accord avec les observations de terrain de l'équipe de Tranter.

Perspectives

Les connaissances acquises sur la thermodynamique des mélanges gaz-glace et sur les mécanismes d'incorporation des gaz doivent être poursuivies et complétées par de

nouvelles approches. Il s'avère important de quantifier les processus physico-chimiques gouvernant l'incorporation des gaz par des études de laboratoire. Ces expérimentations devront s'accompagner d'études préalables concernant les caractéristiques physiques des cristaux artificiels et, si possible, des cristaux naturels. Les études concernant la thermodynamique des solutions solides des systèmes HCl-glace et HNO_3-glace devront être complétées. Des caractérisations des monocristaux de glace synthétisés au laboratoire et utilisés pour ces études thermodynamiques pourront être menées par diffraction γ afin de détecter les sous-joints (les désorientations détectables sont inférieure à la minute). Ces caractérisations permettront de connaître l'impact de ces défauts sur la diffusion des gaz traces dans la glace. En complément des études thermodynamiques sera entrepris l'étude de l'incorporation des gaz HCl et HNO_3 lors de la croissance de la glace depuis la phase vapeur. Nous avons proposé un mécanisme d'incorporation des gaz dans la glace lors de sa croissance. Celui-ci suggère que la vitesse de croissance du cristal est un paramètre clé déterminant la composition de la glace des nuages, si celle-ci est formée par condensation depuis la phase vapeur. La vitesse de croissance étant déterminée par la sursaturation en eau et donc par la vitesse de refroidissement, dans le nuage celle-ci sera imposée par la dynamique atmosphérique. Il serait important de valider ces prédictions quantitatives par des expériences de laboratoire. Le procédé expérimental pourra être voisin de celui utilisé pour les études de diffusion. Différentes températures, sursaturation en vapeur d'eau et pressions partielles de gaz pourront être appliquées. Associés aux données obtenues sur la solubilité, il sera alors possible de prédire la composition des cristaux en gaz tels que HCl et HNO_3 en fonction de différentes hypothèses sur la dynamique du nuage si toutefois il n'y a pas de givrage. L'étude de ce dernier phénomène pourra être également envisagé.

En complément du caractère quantitatif de ces études, un développement expérimental pourrait être envisagé: l'objectif serait d'obtenir des informations qualitatives sur la structure des solutions solides gaz-glace et la nature des interactions. Expérimentalement, il est possible de connaître les sites d'incorporation de HCl (ou d'autres halogénures d'hydrogène comme HBr) dans la glace par spectroscopie d'absorption X (EXAFS). Les expériences consisteraient à exposer des échantillons de glace dopés avec HCl ou HBr aux rayons X. Ces expériences permettraient de relier les propriétés thermodynamiques mesurées dans ce travail de thèse à des propriétés structurales comme la nature des sites d'incorporation (interstitiels ou substitutionnels). En effet, la relation liant la pression partielle du gaz à la concentration du gaz dans la glace est fonction du nombre de défauts créés dans le réseau (Hanson et Mauersberger, 1988b). Ces informations structurales à caractère fondamental, associées aux propriétés thermodynamiques, permettront d'avoir une compréhension détaillée des solutions solides permettant de prédire les interactions

gaz-glace. Ces expériences pourront aussi permettre de déterminer l'environnement de HCl et HBr à la surface de la glace et contribuer ainsi à déterminer la nature physique ou chimique de l'adsorption en fonction de la température.

ANNEXES

ANNEXE 1

RÈGLE DES MOMENTS

A partir d'un diagramme de phase température-composition, il est possible d'obtenir, par calcul, la proportion relative de chacune des phase en présence à l'équilibre.

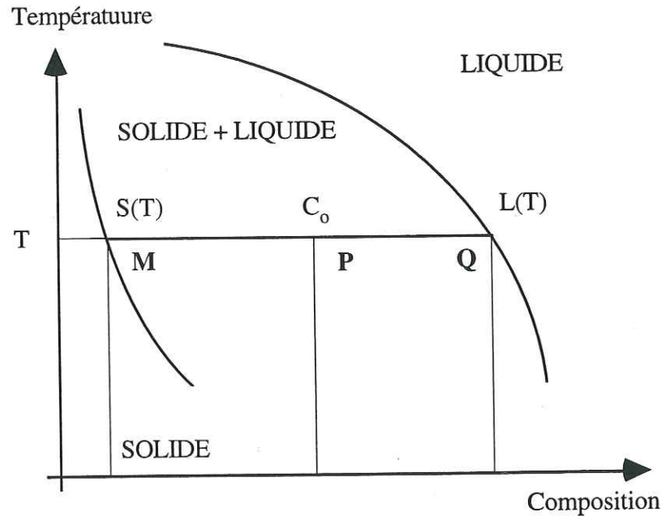

Figure A. Diagramme de phase température-composition

Dans le domaines biphasé (solide + liquide), la connaissance de la composition de chacune des phase et de la composition nominale du mélange permet de calculer, à toutes températures, la proportion relative des phases car il doit y avoir conservation de la masse.

Si la composition nominale du mélange est C_o (Figure A), à la température T, la composition du liquide est donnée par le liquidus L(T), et la composition du solide par le

solidus S(T). Si f_s et f_l désignent les proportions relatives des phases solide et liquide, la conservation de la masse s'exprime par les deux relations suivantes:

$$f_s + f_l = 1$$

et

$$f_s S(T) + f_l L(T) = C_o$$

ce qui permet de calculer les proportions relatives des deux phases:

$$f_s = \frac{L(T) - C_o}{L(T) - S(T)} = \frac{\overline{PQ}}{\overline{MQ}}$$

et

$$f_l = \frac{C_o - S(T)}{L(T) - S(T)} = \frac{\overline{MP}}{\overline{MQ}}$$

Le calcul de la proportion entre les deux phases peut donc s'obtenir directement à partir du diagramme de phase et la valeur des segments $\overline{PQ}$, $\overline{MP}$, et $\overline{MQ}$.

ANNEXE 2

RELATION ENTRE LA SOLUBILITÉ, LA PRESSION PARTIELLE ET LA TEMPÉRATURE

Si l'on considère la phase solide (solution solide de HCl dans la glace) avec les deux composés HCl et H_2O, la relation de Gibbs-Duhem donne:

$$\sum_i x_i d(\mu_i) = x_{H_2O}\, d(\mu_{H_2O}^{glace}) + x_{HCl}\, d(\mu_{HCl}^{glace}) = 0 \qquad \text{à T et P constants}$$

L'équilibre avec la phase gazeuse permet d'écrire l'égalité des potentiels chimiques de HCl et H_2O entre les phases solide et gazeuse:

$$\mu_{H_2O}^{glace} = \mu_{H_2O}^{gaz} = \mu_{H_2O}^{0,gaz}(T) + RT \ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^*}\right)$$

et

$$\mu_{HCl}^{glace} = \mu_{HCl}^{gaz} = \mu_{HCl}^{0,gaz}(T) + RT \ln\left(\frac{P_{HCl}}{P_{HCl}^*}\right)$$

où $P_{H_2O}^*$ et P_{HCl}^* désignent des pressions partielles de références pour HCl et H_2O qui ne dépendent que de la température (glace pure et HCl liquide pur). On a donc d'après la relation de Gibbs-Duhem:

$$\frac{d(\ln P_{HCl})}{d(\ln P_{H_2O})} = \frac{x_{HCl} - 1}{x_{HCl}}$$

Dans l'hypothèse d'un milieu dilué, si l'on admet que la pression partielle du solvant H_2O est diminuée par la présence du soluté HCl par la loi de Raoult:

$$P_{H_2O} = (1 - n\, x_{HCl}) P^*_{H_2O}$$

où n est le facteur de dépression de la pression partielle du solvant glace. On a donc:

$$d(\ln P_{HCl}) = \frac{x_{HCl} - 1}{x_{HCl}} d\left[\ln(1 - n x_{HCl}\right] = \frac{(x_{HCl} - 1)(-n) dx_{HCl}}{x_{HCl}(1 - n\, x_{HCl})}$$

L'hypothèse du milieu dilué ($x_{HCl} << 1$) permet d'écrire:

$$d(\ln P_{HCl}) = \frac{(x_{HCl} - 1)(-n) dx_{HCl}}{x_{HCl}(1 - n\, x_{HCl})} \approx n \frac{dx_{HCl}}{x_{HCl}}$$

d'où la relation (E IV-14):

$$P_{HCl} = A(T)(x_{HCl})^n$$

où A(T) est une fonction qui ne dépend que de la température.

ANNEXE 3

CALCUL DE L'ÉRREUR ANALYTIQUE ASSOCIÉE À LA DROITE D'ÉTALONNAGE

L'erreur σ associée à la droite d'étalonnage s'obtient au seuil de confiance α grâce à la relation:

$$\sigma = \frac{\left(t^{n-2}_{1-\frac{\alpha}{2}}\right) S_s}{p}$$

où $t^{n-2}_{1-\frac{\alpha}{2}}$ représente le coefficient de la loi de student à n-2 degrés de liberté, n étant le nombre de points de la régression linéaire (voir Tableau A pour les valeurs numériques du coefficient t), p est la pente de la droite d'étalonnage et S_s la variance totale de la surface du pic donnée par:

$$(S_s)^2 = (S_2)^2 \left(1 + \frac{1}{n}\right)$$

où S_2 est la variance résiduelle autour de la droite d'étalonnage:

$$(S_2)^2 = \frac{\sum_i \left(S_i - S_i^*\right)^2}{n - 1}$$

S_i est la surface mesurée d'un pic pour un échantillon de concentration C_i et S_i^* la surface de ce pic calculée par la régression linéaire.

Nous avons calculé les erreurs d'étalonnage au seuil de confiance de 95 % ($\alpha = 0{,}05$).

Tableau A. Table de distribution du coefficient *t* de Student-Fisher.

nombre de degré 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	2,132	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
10	1,812	2,228	2,764

Nous avons calculé σ pour la courbe d'étalonnage en chlorure donné à la Figure III-12. Nous avons les 8 points de mesure présentés au Tableau B.

Tableau B. Points d'étalonnage

Concentration (ppb)	**Surface** (unité intégrateur)
0,5	0,087
1,0	0,152
5	0,49
10	1,136
25	2,476
50	5,023
75	7,614
100	10,071

Avec ces huit points d'étalonnage, le coefficient de Student à utiliser pour un seuil de confiance de 95 % est $t = 2,447$. On a donc $\sigma = 1,4$ ppb soit $5,6 \times 10^{-11}$ mole pour un volume d'injection de 2 ml comme indiqué au Tableau III-3.

ANNEXE 4

PROFILS DE DIFFUSION

• HCl

Rappel des résultats des expériences de diffusion de HCl gazeux dans la glace.

Numéro d'expérience	1£	2£	3	4	5	6£	7£	8£	9£	10
Température (°C)	-8£	-8£	-8	-8	-7,5	-15£	-15£	-15£	-15£	-15
Direction relativement à l'axe $\vec{c}$	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	poly.	⊥
P_{HCl} (10^{-3} Pa)	1,67	1,67	1,07	1,07	0,267	6,67	6,67	1,69	0,56	1,08
Temps de diffusion (10^6 s)†	1,26	1,26	0,605	0,605	0,432	1,29	1,29	0,756	1,04	1,55
Solubilité $X_{HCl} \times 10^6$ (fraction molaire)‡	2,66	2,55	2,42	2,44	1,24	5,32	5,52	3,64	1,98	2,75
Coefficient de diffusion (10^{-12} cm²/s)	2,8£	2,6£	6,4	7,2	7,8	14,5£	7,5£	13£	9,4£	2,3

Numéro d'expérience	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21£	22£
Température (°C)	-15	-15	-25	-25	-25	-25	-35	-35	-35	-35	-35£	-35£
Direction relativement à l'axe $\vec{c}$	//	//	//	⊥	//	⊥	poly.	poly.	poly.	poly.	//	⊥
P_{HCl} (10^{-3} Pa)	4	0,267	4	4	0,267	0,267	4	4	0,267	0,267	0,4	0,4
Temps de diffusion (10^6 s)†	1,84	0,718	2,77	2,77	3,63	3,63	1,746	1,746	1,53	1,53	1,63	1,63
Solubilité $X_{HCl} \times 10^6$ (fraction molaire)‡	3,89	1,67	6,64	7,03	2,16	2,67	11,7	12,36	2,9	3,2	5,03	5,33
Coefficient de diffusion (10^{-12} cm²/s)	2,8	5,0	1,2	1,1	8	6,8	4	4,4	5,0	6,2£	10,7£	8,3*

// La direction de diffusion est parallèle à l'axe $\vec{c}$

⊥ La direction de diffusion est perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$

† 10^6 s ≈ 11,6 jours

‡ 10^{-6} fraction molaire d' HCl ≈ 5 10^{-5} mol/l de glace à 0°C

£ pas de recuit après l'usinage et avant le dopage

poly. polycristaux dont la taille de grain est de l'ordre de 1 cm^2 ont été utilisés dans ces expériences

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
1	1,26 x 10^6	12,5	1,74182e-6
		37,5	4,59099e-7
		62,5	5,78097e-8
		87,5	5,19065e-9
		112,5	4,48512e-9
		137,5	6,26832e-9
		162,5	4,13277e-9
		187,5	7,26942e-9
		212,5	6,07514e-9
		237,5	8,26625e-9
		262,5	1,19453e-8
		287,5	6,46303e-9
		325	6,26734e-9
		375	1,11712e-8
		450	7,81822e-9
		550	6,10462e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
2	1,26 x 10^6	12,5	1,61738e-6
		37,5	3,85375e-7
		62,5	4,24249e-8
		87,5	6,03552e-9

		112,5	5,26065e-9
		137,5	5,92143e-9
		162,5	5,28501e-9
		187,5	8,12369e-9
		212,5	1,27674e-8
		237,5	6,01065e-9
		262,5	7,89644e-9
		287,5	6,50375e-9
		325	5,21584e-9
		375	6,26681e-9
		425	7,10485e-9
		475	1,01016e-8
		550	6,41551e-9
		650	7,57327e-9
		750	1,45183e-8
		900	8,02458e-9
		1100	6,14474e-9
		1350	8,33052e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
3	0,605 x 10^6	12,5	1,6395e-6
		37,5	4,5293e-7
		62,5	6,46025e-8
		87,5	5,98201e-9
		125	7,2865e-9
		175	7,98502e-9
		250	8,7391e-9
		350	8,89216e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
4	0,605 x 10^6	12,5	1,6852e-6
		37,5	5,17668e-7
		62,5	8,87117e-8

		87,5	8,2523e-9
		125	7,36707e-9
		175	6,65402e-9
		250	1,98186e-8
		350	8,67723e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
5	0,432 x 10^6	12,5	7,90412e-7
		37,5	1,8902e-7
		62,5	2,10044e-8
		87,5	6,93532e-9
		125	6,30746e-9
		175	6,70162e-9
		250	7,64261e-9
		350	7,77536e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
6	1,29 x 10^6	12,5	4,4698e-6
		50	2,21333e-6
		100	5,50267e-7
		137,5	1,36714e-7
		162,5	4,54816e-8
		212,5	6,19654e-9
		237,5	8,29491e-9
		262,5	9,30547e-9
		287,5	1,08103e-8
		325	1,48577e-8
		375	832225e-9
		425	7,85114e-9
		475	5,99025e-9
		550	9,50442e-9
		650	7,91355e-9
		750	1,05401e-8

		900	7,08542e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
7	1,29 x 10^6	12,5	4,28003e-6
		37,5	2,1702e-6
		62,5	8,6615e-7
		87,5	2,54155e-7
		125	2,54801e-8
		175	4,19081e-9
		225	7,305471e-9
		275	9,46984e-9
		325	1,31238e-8
		375	8,91732e-9
		425	1,85503e-8
		475	1,55047e-8
		550	9,62065e-9
		650	8,97803e-9
		750	7,00282e-9
		850	1,13269e-8
		950	1,01529e-8

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
8	0,756 x 10^6	12,5	2,83187e-6
		37,5	1,97622e-6
		75	1,1917e-6
		125	5,2062e-7
		175	1,92711e-7
		225	9,66832e-8
		275	9,3371e-8
		350	7,29511e-8
		450	6,81419e-8
		550	5,02686e-8
		700	3,20451e-8

		900	2,94188e-8

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
9	1,04 x 10^6	12,5	1,53928e-6
		37,5	7,84861e-7
		62,5	3,11889e-7
		87,5	9,49013e-8
		125	9,70447e-9
		175	6,23101e-9
		225	7,2451e-9
		275	6,37341e-9
		325	7,92921e-9
		375	7,73561e-9
		450	9,96304e-9
		550	1,180471e-8
		650	9,63225e-9
		750	8,70443e-9
		1300	1,265477e-8
		1900	8,96575e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
10	1,55 x 10^6	10	1,983e-6
		35	5,4751e-7
		62,5	5,88411e-8
		87,5	2,30744e-8
		125	9,34258e-8
		175	7,0714e-9
		225	5,23103e-9
		350	8,0988e-9
		450	7,17147e-9
		550	6,17629e-9
		650	1,15524e-8

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
11	1,84 x 10^6	12,5	2,73776e-6
		37,5	9,7892e-7
		75	8,45752e-8
		125	8,21409e-8
		175	6,16024e-9
		225	5,6047e-9
		275	8,77635e-9
		350	7,44211e-9
		450	1,02129e-8
		550	6,93571e-9
		700	8,01927e-9
		900	6,91165e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
12	0,718 x 10^6	12,5	1,11601e-6
		37,5	3,09547e-7
		62,5	4,446e-8
		87,5	6,26762e-9
		125	5,26107e-9
		175	2,53024e-9
		250	5,04729e-9
		350	5,17539e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
13	2,77 x 10^6	12,5	4,45263e-6
		37,5	1,29033e-6
		62,5	2,02001e-7
		87,5	1,61066e-8
		125	8,58448e-9
		175	6,28652e-9

		225	3,19183e-9
		275	5,13382e-9
		350	6,3774e-9
		450	4,87612e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
14	2,77 x 10^6	12,5	4,4575e-6
		37,5	1,03542e-6
		62,5	1,10986e-7
		87,5	5,11472e-9
		125	4,20097e-9
		175	1,91734e-9
		225	3,2794e-9
		275	4,03116e-9
		350	5,13897e-9
		450	2,32016e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
15	3,63 x 10^6	12,5	1,91474e-6
		37,5	1,37489e-6
		62,5	9,12995e-7
		87,5	5,58455e-7
		125	2,2691e-7
		175	4,94041e-8
		225	7,30255e-9
		275	8,98907e-9
		350	1,24371e-8
		450	8,97544e-9
		650	7,6477e-9
		900	7,04927e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)

16	3,63 x 10^6	12,5	2,32013e-6
		37,5	1,61688e-6
		62,5	7,85128e-7
		87,5	2,09075e-7
		125	3,64108e-8
		175	9,1006e-9
		225	5,79015e-9
		275	9,75532e-9
		350	1,15061e-8
		450	8,97545e-9
		700	7,01947e-9
		900	9,1275e-9
		1200	5,24539e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
17	1,746 x 10^6	12,5	83,75071e-6
		37,5	3,79921e-6
		62,5	1,16417e-6
		87,5	2,46145e-7
		125	2,6477e-8
		175	1,31228e-8
		225	8,98175e-9
		275	1,08225e-8
		350	2,54016e-8
		450	1,7764e-8
		550	7,6255e-9
		700	9,04112e-9
		900	8,46637e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
18	1,746 x 10^6	12,5	9,346e-6
		37,5	4,2777e-6
		62,5	1,431e-6

		87,5	3,4266e-7
		125	2,1607e-8
		175	9,16152e-9
		225	7,82351e-9
		275	9,7797e-9
		350	1,17559e-8
		450	2,6854e-8
		550	2,19335e-8
		700	1,66504e-8
		900	9,16215e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
19	1,53 x 10^6	12,5	2,2583e-5
		37,5	1,03873e-5
		62,5	3,5406e-6
		87,5	8,53988e-7
		125	5,48708e-8
		175	3,02656e-8
		225	2,11871e-8
		275	9,49118e-9
		350	8,04736e-9
		500	1,79416e-8
		800	7,41627e-9
		1200	8,58352e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
20	1,53 x 10^6	12,5	2,2583e-5
		37,5	1,2996e-5
		62,5	5,06061e-6
		87,5	1,48173e-6
		125	1,63901e-7
		175	1,54416e-8
		225	7,07423e-9

		275	9,1871e-9
		350	1,29963e-8
		500	3,08552e-8
		800	2,41776e-8
		1200	7,89225e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
21	1,63 x 10^6	25	3,440e-5
		75	1,05559e-6
		125	1,8059e-7
		175	1,64545e-8
		225	9,3718e-9
		275	8,08174e-9
		325	1,03247e-8
		375	9,0737e-9
		450	7,95269e-9
		550	4,20487e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
22	1,63 x 10^6	25	3,3961e-5
		75	8,21917e-7
		125	9,30021e-8
		175	1,38503e-8
		225	9,3718e-9
		275	9,82304e-9
		325	1,73205e-8
		375	9,68823e-9
		450	7,44365e-9
		550	6,64258e-9

• **HNO_3**

Rappel des résultats des expériences de diffusion de HNO_3 gazeux dans la glace

Numéro d'expérience	1	2	15	16	3	4	5	6	7
Température (°C)	-8	-8	-8	-8	-15	-15	-15	-15	-15
Direction relativement à l'axe $\vec{c}$	//	⊥	//	⊥	//	//	⊥	//	//
P_{HNO_3} (10^{-3} Pa)	1,28	1,28	0,426	0,426	8,56	4,3	4,3	1,06	0,534
†Temps de diffusion (10^6s)	0,59	0,59	0,83	0,83	0,58	0,58	0,58	1,14	1,27
‡X_{HNO_3} (10^{-7} fraction molaire)	0,670	0,719	0,529	0,48	2,86	2,25	2,0	1,44	0,831
Coefficient de diffusion (10^{-12} cm²/s)	223	261	247	235	110	76	84	112	97

Numéro d'expérience	8	9	10	11	12	13	14	17£	18£
Température (°C)	-15	-25	-25	-25	-25	-35	-35	-35£	-35£
Direction relativement à l'axe $\vec{c}$	⊥	⊥	//	⊥	//	⊥	//	//	⊥
P_{HNO_3} (10^{-3} Pa)	0,534	4,29	4,29	0,716	0,716	0,618	0,618	2,13	2,13
†Temps de diffusion (10^6s)	1,27	1,29	1,29	1,63	1,63	0,83	0,83	1,33	1,33
‡X_{HNO_3} (10^{-7} fraction molaire)	0,987	3,89	3,23	1,63	1,7	2,73	2,41	4,68	4,02
Coefficient de diffusion (10^{-12} cm²/s)	109	46	57	69	63	11	19	31£	25£

// La direction de diffusion est parallèle à l'axe $\vec{c}$
⊥ La direction de diffusion est perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$
† 10^6 s ≈ 11,6 jours
‡ 10^{-7} fraction molaire d'HNO_3 ≈ 5 10^{-6} mol/l de glace à 0°C
£ pas de recuit après l'usinage et avant le dopage

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
1	0,59 x 10^6	12,5	6,28427e-8
		37,5	5,47893e-8
		62,5	4,70123e-8

		87,5	3,96752e-8
		125	2,97786e-8
		175	1,9068e-8
		225	1,13226e-8
		275	6,21689e-9
		350	1,17247e-8
		450	5,17629e-9
		550	4,65331e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
2	0,59 x 10^6	12,5	6,86275e-8
		37,5	6,05217e-8
		62,5	5,26543e-8
		87,5	4,5169e-8
		125	3,49163e-8
		175	2,34819-8
		225	1,48169e-8
		275	5,93650e-9
		350	7,31205e-9
		450	9,32365e-9
		550	8,07765e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
3	0,58 x 10^6	12,5	2,61939e-7
		37,5	2,12981e-7
		62,5	1,6742e-7
		87,5	1,27006e-7
		125	7,82411e-8
		175	3,57501e-8
		225	1,38618e-8
		275	6,10656e-9
		350	6,74471e-9
		450	7,26212e-9

		550	1,15618e-8
		650	9,95163e-9
		750	7,48041e-9
		850	6,77185e-9
		950	7,8024e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
4	0,58 x 10^6	12,5	2,0117e-7
		37,5	1,55162e-7
		62,5	1,13768e-7
		87,5	7,90616e-8
		125	4,11957e-8
		175	1,5283e-8
		225	9,08825e-9
		275	7,88765e-9
		350	6,45501e-9
		450	8,56184e-9
		550	1,19653e-8
		650	7,87447e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
5	0,58 x 10^6	12,5	1,89041e-7
		37,5	1,48254e-7
		62,5	1,1173e-7
		87,5	8,00569e-8
		125	4,42423e-8
		175	1,67155e-8
		225	8,10322e-9
		275	6,99055e-9
		350	7,01555e-9
		450	8,48552e-9
		550	7,36504e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
6	1,14 x 10^6	12,5	1,3502e-7
		37,5	1,1728e-7
		62,5	1,0018e-7
		87,5	8,4095e-8
		125	6,2508e-8
		175	3,9338e-8
		250	1,8550e-8
		350	1,4050e-8
		450	1,2666e-8
		550	1,0165e-8
		650	9,9630e-9
		750	8,8047e-9
		850	8,7005e-9
		950	8,8054e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
7	1,27 x 10^6	12,5	7,79591e-8
		37,5	6,75802e-8
		62,5	5,75841e-8
		87,5	4,8195e-8
		125	3,56319e-8
		175	2,22569e-8
		225	1,28014e-8
		275	8,31522e-9
		350	9,25887e-9
		450	7,06639e-9
		550	1,36656e-8
		650	1,41176e-8
		750	9,66061e-9
		850	8,85141e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
8	1,27 x 10^6	12,5	9,30069e-8
		37,5	8,13463e-8
		62,5	7,00697e-8
		87,5	5,94054e-8
		125	4,49581e-8
		175	2,91885e-8
		225	1,77422e-8
		275	9,98314e-9
		350	7,6643e-9
		450	7,97644e-9
		550	1,27045e-8
		650	1,64016e-8
		750	8,66508e-9
		850	7,03281e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
9	1,29 x 10^6	12,5	3,5661e-7
		37,5	2,87618e-7
		62,5	2,23728e-7
		87,5	1,67516e-7
		125	1,00673e-7
		175	4,40593e-8
		225	1,61668e-8
		275	8,37145e-9
		350	9,6528e-9
		450	5,6567e-9
		550	7,03152e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
10	1,29 x 10^6	12,5	3,01386e-7

		37,5	2,49781e-7
		62,5	2,00135e-7
		87,5	1,56803e-7
		125	1,01671e-7
		175	5,39875e-8
		225	2,5853e-8
		275	8,17365e-9
		350	6,21605-9
		450	7,31405e-9
		550	1,4134e-8

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
11	1,63 x 10^6	12,5	1,53494e-7
		37,5	1,32174e-7
		62,5	1,11705e-7
		87,5	9,25807e-8
		125	6,72369e-8
		175	4,07382e-8
		225	2,25793e-8
		275	1,35409e-8
		350	9,64508e-9
		450	8,07147e-9
		550	1,16407e-8
		650	5,64352e-9
		750	4,66431e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
12	1,63 x 10^6	12,5	1,603e-7
		37,5	1,36683e-7
		62,5	1,1412e-7
		87,5	9,32102e-8
		125	6,59038e-8
		175	3,81606e-8

		225	2,1702e-8
		275	9,6401e-9
		350	8,0347e-9
		450	6,97305e-9
		550	1,04053e-8
		650	8,4301e-9
		750	7,09467e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
13	0,83 x 10^6	12,5	2,14522e-7
		37,5	1,11053e-7
		62,5	4,43215e-8
		87,5	1,37128e-8
		125	1,60022e-8
		175	9,6431e-9
		225	6,73057e-9
		275	7,76414e-9
		350	5,04376e-9
		450	6,97802e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
14	0,83 x 10^6	12,5	2,04085e-7
		37,5	1,26735e-7
		62,5	6,834e-8
		87,5	3,2633e-8
		125	9,35797e-9
		175	8,97044e-9
		225	7,64371e-9
		275	6,97004e-9
		350	9,34028e-9
		450	7,64072e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
15	0,83 x 10^6	12,5	5,0568e-8
		37,5	4,54035e-8
		62,5	4,03745e-8
		87,5	3,55299e-8
		125	2,87423e-8
		175	2,08291e-8
		225	1,44041e-8
		275	9,98475e-9
		350	7,97244e-9
		450	1,13104e-8
		550	1,26642e-8
		650	6,34257e-9
		750	7,04147e-9
		850	8,23058e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
16	0,83 x 10^6	12,5	4,66388e-8
		37,5	4,15276e-8
		62,5	3,67898e-8
		87,5	3,2235e-8
		125	2,58771e-8
		175	1,8519e-8
		225	1,34121e-8
		275	9,04276e-9
		350	8,66414e-9
		450	7,07664e-9
		550	4,65803e-9
		650	5,78806e-9
		750	6,83103e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
17	1,33 x 10^6	12,5	4,21617e-7
		37,5	3,21013e-7
		62,5	2,32048e-7
		87,5	1,58353e-7
		125	7,96609e-8
		175	2,6872e-8
		225	1,0467e-8
		275	9,64371e-9
		350	8,67047e-9
		450	5,6724e-9
		550	6,64197e-9

Numéro d'expérience	temps de diffusion (secondes)	profondeur (µm)	concentration (fraction molaire)
18	1,33 x 10^6	12,5	3,58723e-7
		37,5	2,66573e-7
		62,5	1,86531e-7
		87,5	1,22075e-7
		125	5,66131e-8
		175	1,56692e-8
		225	9,67404e-9
		275	6,64102e-9
		350	8,9764e-9
		450	9,8235e-9
		550	6,64651e-9

ANNEXE 5

VARIATION DU COEFFICIENT DE PARTAGE AVEC LA TEMPÉRATURE

Les pressions partielles d'HCl au dessus des solutions liquide, P_l, et solide, P_s, sont données par:

$$P_l = A_l(T)x_l^{n_l} \text{ et } P_s = A_s(T)x_s^{n_s}$$

où $A_l(T)$ et $A_s(T)$ sont des fonctions de la température, x_l et x_s les fraction molaires d'HCl dans les phases liquide et solide, et n_l et n_s sont les nombres d'entités créées lors de l'incorporation d'HCl dans les solutions aqueuse et solide.

A l'équilibre solide-liquide, la variance devient égale à 1 et toutes les grandeurs peuvent être exprimées en fonction de la température T. On a $P_l = P_s$, x_l est égal à la composition du liquidus L(T) et x_s est égal à la composition du solidus S(T). L'égalité des pressions partielles donne:

$$A_l(T)[L(T)]^{n_l} = A_s(T)[S(T)]^{n_s}$$

d'où l'on tire:

$$n_l d\ln L(T) = n_s d\ln S(T) + d\ln A_s(T) - d\ln A_l(T)$$

D'après la relation (E IV-15):

$$d\ln A_s(T) = -\frac{\Delta H^s_{HCl}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \text{ et } d\ln A_l(T) = -\frac{\Delta H^v_{HCl}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

d'où:

$$n_l d\ln L(T) = n_s d\ln S(T) + \left(-\frac{\Delta H^s_{HCl}}{R} + \frac{\Delta H^v_{HCl}}{R}\right) d\left(1/T\right) \qquad (1)$$

Le coefficient de partage, K, est défini par $K(T) = \frac{S(T)}{L(T)}$. On a donc:

$$n_l d\ln K(T) = n_l d\ln S(T) - n_l d\ln L(T) \qquad (2)$$

D'après les relations (1) et (2), on a:

$$n_l d\ln K(T) = n_l d\ln S(T) - n_s d\ln S(T) + \left(\frac{\Delta H^s_{HCl}}{R} - \frac{\Delta H^v_{HCl}}{R}\right) d\left(1/T\right)$$

d'où la relation (E IV-25):

$$n_l \frac{d\ln K(T)}{d\left(1/T\right)} = \left(\frac{\Delta H^s_{HCl} - \Delta H^v_{HCl}}{R}\right) + \left(n_l - n_s\right) \frac{d\ln S(T)}{d\left(1/T\right)} d\left(1/T\right)$$

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adamson A. W., and L. M. Dormant, Adsorption of nitrogen on ice at 78 K, J. Amer. Chem. Soc. 1966, 88, p. 2055-2057.

Ackerman, T. P., K.-N. Liou, F. P. J. Valero, and L. Pfister, Heating rates in tropical anvils. J. Atmos. Sci. 1988, 45, p. 1606-1623.

Ahmad, S., and R. W. Withworth, Dislocation motion in ice: a study by synchrotron X-ray topography. Philosophical Magazine A 1988, Vol. 57, N° 5, p. 749-766.

Anderson J. G., W. H. Brune, S. A. Lloyd, D. W. Toohey, S. P. Sander, W. L. Starr, M. Loewenstein, and J. R. Podolske, Kinetics of O_3 destruction by ClO and BrO within the antarctic vortex: An analysis based on in situ ER-2 data, J. Geophys. Res. 1989a, 94, p. 11480-11520.

Anderson J. G., H. W. Brune, and M. H. Proffitt, The spatial and temporal evolution of ClO-O3 anticorrelation based on in situ ER-2 data, J. Geophys. Res. 1989b, 94, p. 11465-11479.

Arnold, F., J. Scheidt, T. Stilp, H. Schlager and M. E. Reinhardt, Measurements of jet aircraft emissions at cruise altitude I: The odd-nitrogen gases NO, NO_2, HNO_2, and HNO_3. Geophys. Res. Lett. 1992, 12, p. 2421-2424.

Atkins, P. W., Physical Chemistry. Oxford: Oxford University Press, 1992. 995p.

Barret J.W., M. P. Solomon, R. L. DeZafra, M. Jaramillo, L. Emmons, and A. Parrish, Antarctic ozone hole by the ClO dimer mechanism, Nature 1988, 336, p. 455.

Barrie L. A., Scavenging ratios: black magic or a useful scientific tool. In : Precipitation scavenging and atmosphere-surface exchange, proceedings of the fifth international conference, Richland (Dept. ofWashington, USA), 15-19 July, 1991. Washington D.C: Schwartz S.E. and Slinn W.G.N. (eds), Hemisphere Publishing Company, 1992, p. 403-417.

Beck, J., C. E. Reeves, F. A. M. M. de Leeuw and S. A. Penkett. The effect of air traffic emissions on tropospheric ozone in the northern hemiphere. Atmos. Environ. 1992, 26A, p. 17-29.

Bergin M. H., J.-L. Jaffrezo, C. L. Davidson, R. Caldow, and J. E. Dibb, Fluxes of chemical species to the Greenland ice sheet at Summit by fog and dry deposition, Geochim. Cosmochim. Acta 1994, 58, p. 3207-3215.

Biltz, W., O. Hülsmann, und W. Eickholtz, Raumchemische Beurteilung der Frage nach der Orthosalpetersäure. Nachr. Gotting. Ges. 1935, 2, 1, p. 99-102.

Borys R. D., D. Del Vecchio , J.-L. Jaffrezo, J. E. Dibb, and D. L., Mitchell, Field observation, measurements and preliminary results from a study of wet deposition processes influencing snow and ice chemistry at Summit, Greenland. In: Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchanges.Washington DC: Schwartz and Slinn (eds.), Hemisphere Publishing Company, 1992, p. 1705-1718.

Bricker, O. P., and K. C. Rice, Acid Rain. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 1993, 21, p. 151-174.

Brill, R., Structure of ice. SIPRE Tech. Rep. **33**, 1957, p. 1-67.

Brimblecombe, P., M. Tranter, P. W. Abrahams, I. Blackwood, T. D. Davies, and C. E. Vincent, Relocation of and preferential elution of acidic solute through the snowpack of a small, remote, high-altitude Scottish catchment. Ann. Glaciol. 1985, 7, p. 141-147.

Brimblecombe, P., S. L. Clegg, T. D. Davies, D. Shooter and M. Tranter, Observation of the preferential loss of major ions from melting snow. Water Resources 1987, 21, p. 1279-1286.

Brimblecombe P., S. L. and Clegg, The solubility and behaviour of acid gases in the marine aerosol. J. Atmos. Chem. 1988, 7, p. 1-18.

Buat-Ménart P., J. Morelli, and R. Chesselet, Water soluble elements in atmospheric particulate matter over tropical and equatorial atlantic, Journal de recherche atmospherique 1974, 8, p. 661-673.

Burkholder, J. B., R. K. Talukdar, A. R. Ravishankara, and S. Salomon, J. Geophys. Res., 1993, 98, 22937-22948.

Cadle, S. H., J. M. Dasch, and N. E Grossnickle, Retention and release of chemical species by a northen Michigan snow pack. Wat. Air Soil Pollut. 1984a, 22, p. 303-319.

Cadle, S. H., J. M. Dasch, and N. E Grossnickle, Northen Michigan snowpack - a study of aciddic stability and release. Atmospheric Environment 1984b, 18, p. 807-816.

Cadle, S. H., Dry deposition to snow packs, In T. D. Davies et al. (ed.), NATO ASI series: Seasonal snow packs - Processes of compositional change. Vol. G 28. Berlin: Springer Verlag, 1991, p. 21-66.

Callis, L.B. and M. Natarajan, The antarctic ozone minimum: Relationship to odd nitrogen, odd chlorine, the final warming and the 11-year solar cycle, J. Geophys. Res. 1986, 91, p. 10771-10780.

CETAMA, Statistiques appliquées à l'exploitation des mesures. Paris: Masson & C^{ie} éditeurs, 1989. 570p.

Clavelin, J. L., et P. Mirabel, Détermination des pressions partielles du mélange eau-acide nitrique, J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol. 1979, 76, p. 533-537.

Chaix, L. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1997.

Chameides, W. L., and D. D. Davis, Aqueous-phase source of formic acid in clouds. Nature 1983, 304, 427-429.

Chappellaz J., J.-M. Barnola, D. Raynaud, Y. S. Korotkevich, C. Lorius , Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years, Nature 1990, 345, p. 127-131.

Chen J.-P. and P. J. Crutzen, Solute effect on the evaporation of ice particles, J. Geophys. Res. 1994, Vol. 99, N° D9, p. 18847-18859.

Christian, J. W., The theory of transformation in metals and alloys. Oxford: Pergamon Press, 1965, 973p.

Chu L. T., M. T. Leu, and L. F. Keyser, Uptake of HCl in water ice and nitric acid films, J. Phys. Chem. 1993, 97, p. 7779-7785.

CIAP, Final report, Dpt. of Transportation Climatic Impact Assessment Prog., DOT-TST-75-51, 2-8 (1975).

Colbeck S. C., Snow crystal growth with varying surface temperatures and radiation penetration, J. Glaciol. 1989, 35, p. 23-29.

Cotton, F. A., and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry. New-York: John Wiley & Sons, 1980. 1396p.

Cragin, J. H., A. D. Hewitt, and S. C. Colbeck, Elution of ions from melting snow: Chromatographic versus metamorphic mechanisms. CRREL Report 93-8, 1993. 20p.

Crutzen, P. J., The role of NO and NO_2 in the chemistry of the troposphere and the stratosphere, Annu. Rev. Earth Planet Sci. 1979, 7, p. 443-472.

Crutzen, P. J., Tropospheric ozone: an overview, In: Tropospheric ozone, Ed. I. S. A. Isaken, D. Reidel. Dordrecht 3-23, 1988.

Danilin, M. Y., A. Ebel, M. Elbern, and H. Petry. Evolution of the concentrations of trace species in an aircraft plume: trajectory study. J. Geophys. Res. 1994, 99, p. 18951-18972.

Davies, T. D., C. E. Vincent, and P. Brimblecombe, Preferential elution of strong acids from a Norwegian ice cap. Nature 1982, 300, p. 161-163.

Davy, J. G., and G. A. Somorjai, Studies of the vaporization mechanism of ice single crystals. J. Chem. Phys. 1971, 55, p. 3624-3636.

De Angelis, M. et M. Legrand, Preliminary investigations of post depositional effects on HCl, HNO_3, and organic acids in polar firn layers. In R. J. Delmas (ed.), NATO ASI Series I, Ice core chemistry of global Biogeochemical cycles. Berlin: Springer Verlag, 1995, p. 361-381.

Delmas, V., Chimie de la neige et de la fonte printannière au Casset (Alpes du Sud). Influence des poussières minérales. Thèse de Doctorat, Université Paris VII, Paris, 1989. 205p.

Delzeit, L. A., B. Rowland, and J. P. Devlin, Infrared spectra of HCl complexed/ionized in amorphous hydrates and at ice surfaces in the 15-90 K range, J. Phys. Chem. 1993, 97, p. 10312-10318.

Delzeit, L.A., B. Rowland, and J. P. Devlin, Infrared spectra of HCl complexed/ionized in amorphous hydrates and at ice surfaces in the 15-90 K range, J. Phys. Chem. 1993, 97, p. 10312-10318.

De Micheli, S. M. and J. V. Iribarne, La solubilité des électrolytes dans la glace. J. Chim. Phys. 1963, 60, p.767-774.

DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden et al., Chemical kinetics and Photochemical Data for use in Stratospheric Modeling. JPL Publication 92-20. 1992.

Dentener, F. J., and P. J. Crutzen. Reaction of N_2O_5 on tropospheric aerosols: Impact of global distribution of NO_x, O_3, and OH. J. geophys. Res. 1993, 98, p.7149-7163.

Dibb J. E., J.-L. Jaffrezo, et M. Legrand, Initials findings of recent investigations of air-snow relationships in the Summit region of the Greenland ice sheet, J. Atmos. Chem.1992, 14, p. 167-180.

Dibb J. E., R. W. Talbot, and M. H. Bergin, Soluble acidic species in air and snow at Summit, Greenland. Geophysical Research Letters 1994, 21(15), p. 1627-1630.

Dorlot, J. M., J.-P. Baïlon et J. Masounave, Des Matériaux. Montréal (Canada): Éditions de l'École Nationale Polytechnique de Montréal, 1986. 467p.

Douglass, A. R., M. A. Caroll, W. B. DeMore, J. R. Holton, I. S. A. Isaken, H. S. Johnston, and M. K. W. Ko. The atmospheric effects of stratospheric aircraft: a current consensus, NASA Refer. Publ. 1251, 1991.

Duval, P., M. F. Ashby, and I. Anderman, Rate-Controlling in the Creep of Polycrystalline Ice. J. Phys. Chem 1983, 87, p.4066-4074.

Dye J.E., B. W. Grandrud, D. Baumgardner, K. R. Chan , G. V. Ferry, M. Loewenstein, K. K. Kelly, and J. C. Wilson, Observed particule evolution in the polar stratospheric cloud of january 24, 1989, Geophys. Res. Lett. 1989, 17, p. 413-416.

Eldrup, M., Vacancy migration and void formation in γ-irradiated Ice, J. Chem. Phys. 1976, 64, p.5283-5290.

Fahey D.W., K. K. Kelly, G. V. Ferry, L. R. Poole, J. C. Wilson, D. M. Murphy, M. Loewenstein, and K. R. Chan, In situ measurement of total reactive nitrogen, total water, and aerosol in a polar stratospheric cloud in the Antarctic, J. Geophys. Res. 1989, 94, p. 11229-11315.

Farman J.C., B. G. Gardiner, and J. D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, Nature 1985, 315, p. 207-210.

Feniet, C., L'acide méthanesulfonique dans la précipitation Antarctique. Implications pour le cycle du soufre aux hautes latitudes. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1990. 264p.

Fenter, F. F., F. Caloz, and M. Rossi, Kinetics of nitric acid uptake by salt. J. Phys. Chem. 1994, 98. p. 9801-9810.

Fisher, J. C., Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion. J. Applied Phys. 1951, vol. 22, n° 1, p. 74-77.

Frank F. C., The influence of dislocations on crystal growth, Disc. Faraday Soc. 1949, 5, p. 48-54.

Frank, F. C., Snow cristals, Contemp. Phys. 1982, vol. 23, n° 1, p.3-22.

Fritz, J. J.; and C. R. Fuget, Vapor pressure of aqueous hydrogen chloride solutions, 0° to 50°C. Ind. Eng. Chem., Chemical and Engineering Data Series 1956, Vol.1, N°1, p. 10-12.

Garrett, W. D., Retardation of water drop evaporation with monomolecular surface films. J. Atmos. Sci. 1971, 28, p. 816-819.

Gayet, J.-F., G. Lebvre, G. Brogniez, H. Chepfer, W. Renger, and P. Wendling. Microphysical and Optical Properties of Cirrus and Contrails: Cloud Field Studt on 13 October 1989. J. Atmos. Sci. 1996, 53, Vol. 1, p. 126-138.

Goodman J., O. B. Toon, R. F. Pueschel, K. G. Snetsinger, and S. Verma, Antarctic stratospheric ice cristals, J. Geophys.Res. 1989, 94, p. 16449-16457.

Gränicher, H., Properties and lattice imperfections of ice crystals and behaviour of H_2O-HF solid solutions. Phys. Condens. Mater. 1963, 1, p. 1-12.

Graßl, H. Possible climatic effets of contrails and additional water vapor. In: "Air-Traffic and the Environment", Ed. U. Schumann, Lecture Notes in Engineering, 60, Springer, Berlin. 1990. p. 124-137.

Gross, G. W., Ion distribution and phase boudary potentials during the freezing of very dilute ionic solutions at uniform rates. J. Colloid. Interf. Sci. 1967, 25, p. 270-279.

Gross, G. W., P.W. Wong and K. Humes, Concentration dependent solute redistribution at the ice-water phase boundary. III. Spontaneous convection. Chloride solution. J. Chem. Phys. 1977, 67, p. 5264-5274.

Gross, G. W., I.C. Hayslip and R.N. Hoy, Electrical conductivity and relaxation in Ice crystal with known impurity content. Journal of Glaciology 1978, 21(85), p. 146-160.

Gross, G. W., A. Gutjahr, and K. Caylor, Recent experimental work on solute redistribution at the ice water interface. Implication for electrical properties and interface processes. In: Physics and Chemistry of ice, VIIth Symposium, Grenoble (France), September 1-5, 1986. Journal de Physique, Tome 48, Colloque C1, suplément au n°3. Les Ulis (France): Les éditions de Physique, 1987, p.527-533.

Hallett J., The growth of ice crystals on freshly cleaved covelite surfaces, Phil. Mag. 1961, 6, p. 1073-87.

Hallett, J., and J. Mason, Influence of organic vapours on the crystal habit of ice. Nature 1958, 181, p. 467-469.

Haltenorth , H., and J. Klinger, Diffusion of hydrogen fluoride in Ice. In Physics of Ice. Plenum Press, 1969, p. 579-584.

Hamill P., R. P. Turco, and O. B. Toon, Nitric and sulfuric acid aerosol particules under stratospheric conditions, J. Atmos. Chem. 1988, 7, p. 287-315.

Hanson, D. R. and K. Mauersberger, Solubility and equilibrium vapor pressure of HCl dissolved in polar stratospheric cloud materials: ice and the trihydrate of nitric acid. Geophys. Res. Lett. 1988a, 15, p.1507-1510.

Hanson, D. R. and K. Mauersberger, Vapor pressures of HNO_3/H_2O solutions at low temperatures. J. Phys. Chem. 1988b, 92, p. 6167-6170.

Hanson, D. R. and K. Mauersberger, HCl/H_2O solid vapor pressure and solubility in ice. J. Phys. Chem. 1990, 94, p. 4700-4705.

Hanson D. R., Geophys. Res. Lett. 1995, 19, p. 2063-2066.

Harned, H. S., and R.W. Ehlers, The dissociation constant of acetic acid from 0 to 35° centigrade, J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, p. 1350-1357.

Harned, H. S., and R.W. Ehlers, The thermodynamics of aqueous hydrochloric acid solutions from electromotive force measurements, J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, p. 2179-2193.

Harrison, L. G., Influence of dislocations on the diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides, Trans. Faraday Soc. 1961, 57, p. 1191-1199.

Harrison, H. Stratospheric ozone with added water vapor: Influence of high-altitude aircraft. Science 1970, 170, p. 734-736.

Hart, E. W., On the Role of Dislocations in Bulk Diffusion. Acta Mettall. 1957, 5, p. 597.

Haynes D. R., N. J. Tro, and S. M. George, Condensation and evaporation of H_2O on ice surfaces. Journal of Physical Chemistry 1992, 96, p. 8502-8509.

Henriksen, A., O. K. Skogheim and B. O. Rosseland. Episodic changes in pH and aluminium speciation kill fish in a Norwegian salmon river. Vatten 1984, 40, p. 255-260.

Heymsfield A. J., and R.G. Knollenberg, Properties of cirrus generating cells, J. Atmos. Sci. 1972, 29, p. 1358-1366.

Heymsfield A. J., Precipitation development in stratiform ice clouds: A microphysical and dynamical study, J. Atmos. Sci. 1977, 34, p. 367-381.

Hewitt, A. D., J. H. Cragin, and S. C. Colbeck, Does snow have a ion chromatographic properties? In: Proceedings of the forty-sixth Annual Eastern Snow conference. Quebec City (Quebec), 1989. p. 165-171.

Hobbs, P.V., Ice Physics. Oxford: Clarendon press, 1974. 837p.

Hobbs, P. V., and A. L. Rangno, Ice Particle Concentrations in Clouds , J. Atmos. Sci. 1985, Vol. 42, N° 23, p. 2523-2549.

Hoffman D.J., J. M. Rosen, and J. W. Harder, Balloon-borne measurment of aerosol, condensation nuclei, and cloud particules in the stratosphere at McMurdo station, Antarctica, during the spring 1987, J. Geophys. Res. 1988, 94, p. 11253-11269.

Hondoh, T., K. Azuma, and A. Higashi, Self interstitials in Ice, In: Physics and Chemistry of ice, VIIth Symposium, Grenoble (France), September 1-5, 1986. Journal de Physique, Tome 48, Colloque C1, suplément au n°3. Les Ulis (France): Les éditions de Physique, 1987, p. 183-187.

Horn, A. B., M. A. Chesters, M. R. S. McCoustra, and J. R. Sodeau, Adsorption of stratospherically important molecules on thin D_2O ice films using refelection absorption infrared spectroscopy. J. Chem. Soc. Faraday. Frans. 1992, 88, p. 1077-1078.

Howe, R., and R.W. Withworth, The electrical conductivity of KOH-doped ice from 70 to 250 K, J. Phys. and Chem. of solids 1989, 50, p. 963-965.

Huber H., C. Jaccard, M. Roulet, Channeling of H^+, D^+, and He^+ in Ice: Surface disorder and Chlorine location. In Physics and Chemistry of Ice. Ottawa (Canada): E. Whalley, S. J. Jones, and L. W., Gold (Ed.). Royal Society of Canada, 1972. 403p.

Iraci L. T., A. M. Middlebrook, M. A. Wilson, and M. A. Tolbert, Geophys. Res. Lett. 1994, 21, p. 867.

Iribarne J.V. and T. Pyshnov, The effect of freezing on the composition of supercooled droplets-I. Retention of HCl, HNO_3, NH_3 and H_2O_2, Atmospheric Environment 1990, 24A(2), p. 383-387.

Jaccard, C., Étude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace. Helvetica Physica Acta 1959, 32, p. 89-128.

Jacob D. J., S. C. Wofsy, P. S. Bakwin, S. M. Fan, R. C. Harriss, R. W., Talbot, J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, H. B. Singh, E. V. Browell, G. L. Gregory, G. W. Sachse, M. C. Shipham, D. R. Blake, and D. R. Fitzjarrald, Summertime photochemistry of the troposphere at high northern latitudes. Journal of Geophysical Research 1992, 97(D15), p. 16421-16431.

Jaecker-Voirol A., J. L. Ponche, and P. Mirabel, Vapor pressure in the ternary system Water-Nitric Acid-Sulfuric Acid at low temperature. J. Geophys. Res. 1990, 95, D8, p. 11857-11863.

Jaffrezo J.-L., J. Dibb, R. Bales, and A. Neftel, Current atmospheric studies at Summit (Groenland) and implications for futur research, in R. J. Delmas (ed.), NATO ARW: Ice Core Chemistry of Global Biogeochemical Cycles. Berlin: Springer Verlag, 1994a, p. 435-467.

Jaffrezo J.-L., C. I. Davidson, M. Legrand, and J. Dibb, Sulfate and MSA in the air and snow on the Greeland ice sheet, J. Geophys. Res. 1994b, 99, p. 1241-1253.

Ji, K, et J. C. Petit, Identification par calorimétrie d'un nouvel hydrate de l'acide nitrique pouvant jouer un rôle dans la chimie hétérogène stratosphérique. C. R. Acad. Sci. 1993, Paris, t. 316, Série II, p. 1743-1748.

Ji, K., Etude de la composition des aérosols stratosphériques polaires au moyen des diagrammes de phase stables, métastables et cinétiques des systèmes: HNO_3/H_2O, HCl/H_2O et H_2SO_4/H_2O, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VII, Paris, 1994, 135p.

Johannessen, M. and A. Henriksen, Chemistry of snow and meltwater: Changes in concentration during melting. Water Resources Research 1978, 14, p. 615-619.

Johanson C. and L. Granat, An experimental study of the dry deposition of gaseous nitric acid to snow, Atmos. Environ. 1986, 20, p. 1165-1170.

Johnston, H. S., D. S. Kinnison, and D. J. Wuebbles, Nitrogen oxides from high altitude aircraft: An update of potential effets on ozone, J. Geophys. Res. 1989, 94, p. 16351-16363.

Jouzel J., C. Lorius, C. Genthon, N. I. Barkov, V. M. Kotlyakov, and V. N. Petrov, Vostok ice core: a continuos isotope temperature record over the last climate cycle (160,000 years), Nature 1987, 329, p. 403-409.

Kärcher, B., Transport of exhaust products in the near trail of a jet engine under atmospheric conditions. J. Geophys. Res. 1994, 99, p. 14509-14517.

Keene W. C., R. W. Talbot, M. O. Andreae, K. Beecher, H. Berresheim, M. Castro, J. C. Farmer, J. N. Galloway, M. R. Hoffmann, S. M. Li, J. R. Maben, J. W. Munger, R. B. Norton, A. A. P. Pszenny, H. Puxbaum, H. Westberg, and W. Winiwarter, An intercomparison of measurement systems for vapor and particulate phase concentrations of formic and acetic acids. Journal of Geophysical Research 1989, 94(D5), p. 6457-6471.

Kent G.S., L. R. Poole, and M. P. McCormick, Characteristics of arctic polar stratospheric clouds as measured by airborne Lidar, J. Atmos. Sci. 1986, 43, p. 2161-2163.

Ketcham W. M., and P. V. Hobbs, Step growth on Ice during the freezing of pure water. Phil. Mag. 1968, 18, p. 659-661.

Knollenberg R. G., Measurement of the growth of the Ice budget in a persisting contrail, J. Atmos. Sci. 1972, 29, p. 1367-1374.

Koehler B. G., A. M. Middelbrook and M. A. Tolbert, Characterization of Model Polar Stratospheric Cloud Films Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Temperature Programmed Desorption. J. Geophys. Res. 1992, vol. 97, p. 8065-8074.

Koehler, B., L. S. McNeill, A. M. Middelbrook, and M. A. Tolbert, Fourier Transform infrared studies of the interactions of HCl with model polar stratospheric cloud films. J. Geophys. Res. 1993, vol.98, n° D6, p. 10563-10571.

Kopp, M., D. E. Barnaal, and I. J. Lowe, Measurement by NMR of the diffusion rate of HF in Ice, J. Chem. Phys. 1965, 43, p. 2965-2971.

Krishnan, P. N., and R. E. Salomon, The solubility of hydrogen chloride in ice. J. Phys. Chem. 1969, 73, p. 2680-2683.

Kroes, G.-J. and D. C. Clary, Adsorption of HCl on ice under stratospheric conditions: a computational study. Geophys. Res. Lett. 1992, 18, p. 1355-1358.

Krueger A.J., M. R. Schoeberl, and R. S. Stolarski, TOMS observation of total ozone in the 1986 antarctic spring, Geophys. Res. Lett. 1987, 14, p. 527.

Kuster H. et R. Kremann, Über die Hydrate der Salpetersäure. Z., anorg. Chem. 1904, 41, p. 1-42.

Lamb D. and W. D. Scott, The mechanism of ice crystal growth and habit formation, J. Atmos. Sci. 1972, 31, p. 570-580.

Laird, S. K., and R.A. Sommerfeld, Nitric acid adsorption on ice: a preliminary study. Geophys. Res. Lett. 1995, Vol. 22, N° 8, p. 921-923.

Legrand M. et R. J. Delmas, The ionic balance of Antarctic snow: a 10-yr detailed study, Atmos. Environ. 1984, 18, p. 1867-1874.

Legrand M., Chimie des neiges et glaces Antarctiques: un reflet de l'environnement, Thèse d'Etat, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1985. 439p.

Legrand M. et R. J. Delmas, Relative contributions of tropospheric and stratospheric souces to nitrate in Antarctique snow, Tellus 1986, 38, p. 236-249.

Legrand M. et R. J. Delmas, Formation of HCl in the Antarctique atmosphere, J. Geophys. Res. 1988, 93, p. 7153-7168.

Legrand M., C. Lorius, N. I. Barkov, V. N. Petrov, Vostok (Antarctica) ice core: Atmospheric chemistry changes over the last climatic cycle (160,000 years). Atmos. Environ. 1988, 22, p. 317-331.

Legrand M., C. Feniet-Saigne, E. S. Saltzman, C. Germain, Ice-core record of the oceanic emissions of dimethylsulfide during last climatic cycle. Nature 1991, 350, p. 144-146.

Legrand M., M. De Angelis, T. Staffelbach, A. Neftel, and B. Stauffer, Large perturbations of ammonium and organic acids content in the summit-greenland ice core. Fingerprint from forest fires?, Geophysical Research Letters 1992, 19(5), p. 473-475.

Legrand M., Ice core chemistry: implications for our past atmosphere. In G. Moorgat et al. (eds.), NATO ASI Series I: Low-temperature chemistry of the atmosphere, Vol. 21. Berlin: Springer-Verlag, 1994, p. 421-445.

Legrand M. and M. De Angelis, Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation, Journal of Geophysical Research 1995, 100, p. 1445-1462.

Legrand M., A. Leopold, and F. Dominé, Acidic gases (HCl, HF, HNO_3, HCOOH, and CH_3COOH): A review of ice core data and some preliminary discussions on their air-snow relationship. In E. W. Wolff and R. C. Bales (eds.), NATO ASI Series I: Chemical Exchange Between The Atmosphere and Polar Snow, Vol. 43. Berlin,: Springer-Verlag, 1996. p. 19-43.

Leivestad, H. and I. P. Muniz, Fish kill at low pH in a Norwegian river. Nature 1976, 259, p. 391-392.

Leopold A., Contribution à l'étude de la fonction de transfert air-neige pour les gaz acides (acides organiques, HNO_3, HCl), Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1995. 170p.

Leu M. T., Laboratory studies of sticking coefficients and heterogeneous reactions important in the Antarctic stratosphere, Geophys. Res. Lett. 1988, 15, p.17-20.

Leu M. T., Heterogeneous reaction of N_2O_5 with H_2O and HCl on ice surfaces: implications of antarctic ozone depletion, Geophys. Res. Lett. 1988, 15, p. 851-854.

Levi, L., and D. Arias, Conductivité en courant continu de la glace dopée avec différents hydracides, J. Chim. Phys. 1964, 61, p. 668-671.

Liou, K. N. Influence of cirrus clouds on weather and climate processes: A global prespective. Mon. Weather. Rev. 1986, 114, p. 1167-1199.

Liou, K. N., S.-C. Ou, and G. Koenig. An investigation of the climatic of contrail cirrus. In: "Air-Traffic and the Environment", Ed. U. Schumann, Lecture Notes in Engineering, 60, Springer, Berlin. 1990. p. 154-189.

Lliboutry, L., Traité de Glaciologie, Tome I. Paris: Masson & C^{ie} éditeurs, 1964. 427p.

Lynch, D. Arcs et halos célestes. Pour la Science 1996, 12, p. 80-81.

Mahlman J. D., and S. B. Fels, Antarctic ozone decrease: A dynamic cause, Geophys. Res. Lett. 1986, 13, p. 1316-1319.

Marti J. and K. Mauersberger, A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250K. Geophysical Research Letters 1993, Vol. 20, N° 5, p. 363-366.

Mason, B. J., The Physics of clouds. Oxford: Clarendon Press, 1957. 481p.

Maupetit, F. Chimie de la neige de très haute altitude dans les Alpes françaises. Thèse de Doctorat, Université Paris VII, Paris, 1992. 246p.

Mayewsky P. A., et M. Legrand, Recent increase in in nitrate concentration in Antarctica, Nature 1990, 346, p. 258-260.

Mayewsky P., B. Lyons, M. J. Spencer, M. Twickler, C. F. Buck, and S. I.Whitlow, An ice core record of atmospheric response to anthropogenic sulphate and nitrate, Nature 1990, 364, p. 554-556.

Mayewsky P., L. D. Meeker, M. C. Morrison, M. S. Twickler, S. I. Whitlow, K. K. Ferland, D. A. Meese, M. Legrand, and J. P. Steffensen, Greenland ice core "signal" characteristics: An expanded view of climate change, J. Geophys. Res. 1993, 98: p. 12 839-12 847.

McCormick M. P., H. M. Steele, P. Hamill, W. P. Chu, T. J. Swissler, Polar sratospheric cloud sightings by SAM II, J. Atmos. Sci. 1982, 39, p. 1387-1397.

McCormick M. P., and C. R. Trepte, ASM II measurement of Antarctic PSCs and aerosols, Geophys. Res. Lett. 1986, 13, p. 1276-1279.

McElroy M. B., R. J. Salawitch, S. G. Wofsy, and J. A. Logan, Reduction of antarctic ozone due to synergistic interaction of chlorine and bromine, Nature 1986, 321, p. 759-762

McKenzie R.L. and P. V. Johnston, Springtime stratospheric NO_2 in Antarctica, Geophys. Res. Lett. 1984, 11, pp 73-76.

Molina M. J., and F. S. Roland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom catalysed destruction of ozone. Nature 1974, 249, p. 810-812.

Molina M. J., T. L. Tso, L. T. Molina, and F. C. Y. Wang, Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride and ice: release of active chlorine. Science 1987, 238, p. 1253-1257.

Molina L. T., and M. J. Molina, Production of Cl_2O_2 from the self reaction of then ClO radical, J. Phys. Chem. 1987, 91, p. 433-436.

Molina M. J., R. Zhang, P. J. Wooldridge, J. R. McMahon, J. E. Kim, H. Y. Chang, and K. D. Beyer, Science 1993, 261, p. 1481.

Mosher B. W., P. Winkler, and J.-L. Jaffrezo, Seasonal aerosol chemistry at Dye 3, Greenland, Atmos. Environ. 1993, 27A, p. 2761-2772.

Mouvier, G., La pollution atmosphérique. Paris: Flammarion, 1994. 123p.

Mulvaney, R., E. W. Wolff, and K. Oates, Sulphuric acid at grain boundaries in Antarctic ice. Nature, 1988, 331, p. 247-249.

Nakaya, U., Ice crystals. Harvard: Harvard University Press, 1954. 174p.

Neftel A., J. Beer, H. Oeschger, H. Zurcher, and F. Finkel, Sulphate and nitrate concentrations in snow from South Greenland 1895-1978. Nature 1985, 314, p. 611-613.

Neubauer J., et K. G. Heumann, Nitrate trace determination in snow and firn cores samples of ice shelves at the Wedell sea, Antarctica. Atmos. Environ. 1988, 22, p. 537-545.

Nüßer, H.-G., and A. Schmitt, The global distribution of air traffic at high altitudes, related fuel consumption and trends. In: "Air-Traffic and the Environment", Ed. U. Schumann, Lecture Notes in Engineering, 60, Springer, Berlin. 1990. p. 1-11.

Oguro, M. and A. Igashi, Concentric dislocation loops with [0001] Burgers vectors in Ice single crystals doped with NH_3. Phil. Mag. 1971, 24, p. 713-718.

Ouahes, R. et B. Ouahes, Chimie Générale. Paris: Éditions Publisud, 1982. 504p.

Pascal, P., Nouveau traité de chimie minérale, tome X. Paris (France): Masson et C^{ie}. Editeurs, 1960, Tome XVI, 1195p.

Penner J. E., C. S. Atherton, S. J. Ghan, J. J. Walton, and S. Hameed, Tropospheric nitrogen: a three dimensional study of sources, distributions and deposition, J. Geophys. Res. 1991, 96, D1, p. 959-990.

Petrenko, V. F., Electrical conductivity of ice, CRREL special report 93-20, 1993, 80p.

Petrenko, V. F., and R. W. Withworth, Structure of Ordinary Ice Ih: Part II Defects in Ice, Volume 1: Point Defects, CRREL special report 94-4, 1994, 35p.

Philibert, J., Diffusion et transport de matière dans les solides. Les Ulis (France): Les éditions de physique, 1990. 472p.

Pickering S. U., Die hydrate der chlorwasserstoffsäure. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1893a, 26, p. 277-284.

Pickering S. U., Isolation of two predicted hydrates of nitric acid, J. Chem Soc. 1893b, 63, p. 436-443.

Pitter, R. L., and W. G. Finnegan, An experimental study of effects of soluble salt impurities on ice crystal processes during growth. Atmos. Res. 1990, 25, p. 71-88.

Platt, C. M. R., J. D. Spinhirne, Optical and microphysical properties of a cold cirrus cloud: Evidence for regions of small ice particles. J. Geophys. Res. 1989, 94, N° D8, p. 11151-11164.

Poellot, R. M., W. P. Arnott, and J. Hallett. 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, 1996.

Podolske J. R., M. Loewenstein, S. E. Strahan, and K. R. Chan, J. Geophys. Res. 1989, 94, p. 16767-16775.

Pomerol, C., et M. Renard, Eléments de Géologie. Paris: Armand Colin Éditeur, 1989. 616p.

Potier, J. and A. Potier, Sur un nouvel hydrate de l'acide nitrique. C. R. Acad. Sci. 1956, Paris, p. 1474-1477.

Pruppacher H. R. and J. D. Klett, Microphysics of clouds and precipitation.Dordrecht (Holland): D. Reidel publishing company, 1980. 714 p.

Pueschel R. F., G. V. Ferry, K. G. Snetsinger, J. Goodman, J. E. Dye, D. Baumgardner, and B. W. Gandrud, A case of type I PSC formation by the heterogeneous nucleation, J.Geophys. Res. 1992, 97, p. 8105-8114.

Raatz W. E., The climatology and the meteorology of Arctic air pollution. Pollution of the Arctic Atmosphere, W.T. Sturges (ed.), Elsevier Applied Science, 1991, p. 13-42.

Ramanathan, V., and W. Collins, Thermodynamic regulation of ocean warming by cirrus clouds deduced from observations of the 1987 El Niño. Nature 1991, 351, p. 27-32.

Ramaroson, R., Etude des effets potentiels des futurs avions supersoniques sur la couche d'ozone. Rapport final n°3/4414 PY, ONERA, 1991, 75p.

Reichow, H. P., Fuel comsuption and emissions of air traffic, in "Air-Traffic and the Environment", Ed. U. Schumann, Lecture Notes in Engineering, 60, Springer, Berlin. 1990. p. 12-22.

Reynaud D., and J. M. Barnola, An Antarctic ice record reveals atmospheric CO_2 variations over the past few centuries, Nature 1985, 315, 6017, p. 309-311.

Ritzhaupt, G., and J. P. Devlin, Infrared spectra of nitric and hydrochloric acid-hydrate thin films. J. Phys. Chem. 1991, 95, p. 90-95.

Rodriguez, J. M., M. K. W. Ko, and N.-D. Sze. Role of heterogeneous conversion of N_2O_5 on sulphate aerosols in global ozone losses. Nature 1991, 352, p. 134-137.

Rosenberg C., W. Winiwarter, M. Gregori, G. Pech, V. Casensky and H. Puxbaum, Determination of inorganic and organic volatile acids, NH_3, particulate SO_4^{2-}, NO_3^- and Cl^- in ambient air with an annular diffusion denuder system. Fresenius Z. Anal. Chem. 1988, 331, p. 1-7.

Rupert F., A study of the system hydrogen chloride and water. J. Am. Chem. Soc. 1909, 31, p. 851-866.

Savarino J., Chimie de la carotte EUROCORE (Groenland Central): variabilité des émissions biologiques au cours du dernier millénaire, Thèse de troisième cycle, Université Joseph Fourier de Grenoble, 1996. 335p.

Schumann, U., and P. Wendling. 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. 1990. p. 138-153.

Schumann, U., On the effect of emissions from aircraft engines on the state of atmosphere. Ann. Geophysicae 1994, 12, p. 365-384.

Schumann, U, F. Arnold, D. E. Hagen, G. D. Hayman, O.Hov, I. S. A. Isaken, H. Kelder, J. Ovarlez, H. Schlager, F. Stordal, and P. D. Whitefield. Pollution from Aircraft emissions in the north atlantic flight corridor: Overview on the results of the POLINAT project. In Impact of aircraft emissions upon the atmosphere, Paris (France), October 15-18, 1996.

Seidensticker, R. G., Partitioning of HCl in the Water-ice System. J. Chem. Phys. 1972, Vol. 56, N° 6, p. 2853-2857.

Sigg A., T. Staffelbach, A. and Neftel, Gas phase measurements of hydrogene peroxyde in Greenland and their meaning for the interpretation of H_2O_2 records in ice cores, J. Atmos. Chem. 1992, 14, p. 223-232.

Silvente E., Contribution à l'étude de la fonction de transfert air-neige en régions polaires, Thèse de troisième cycle, Université Joseph Fourier de Grenoble, 1993. 157p.

Silvente E. et M. Legrand, 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, 1995. p. 4233-248.

Singh H. B., D. O'Hara, D. Herlth, J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, G. L. Gregory, G. W. Sachse, D. R. Blake, P. J. Crutzen, and M. A. Kanakidou, Atmospheric measurements of peroxyacetyl nitrate and other organic nitrates at high latitudes: possible sources and sinks. Journal of Geophysical Research 1992, 97(D15), p. 16511-16522.

Solomon, S. , R. R. Garcia, F. S. Rowland, and D. J. Wuebbles, On the depletion of antarctic ozone, Nature 1986, 321, p. 755-758.

Solomon, S., Progress towards a quantitative understanding of Antractic ozone depetion. Nature 1990, 347, p. 347-354.

Staffelbach T., A. Neftel, B. Stauffer, and D. Jacob, A record of atmospheric methane sink from formaldehyde in polar icez cores, Nature 1991, 349, p. 603-605.

Stanford J. L. and J. S. Davis, A century of stratospheric cloud report: 1879-1972, Bull. Am. Meteorol. Soc. 1974, 55, p. 213-219.

Strauss, B. 1994. Über den Einfluß natürlicher und anthropogener Eiswolken auf das regionale Klima-mit besonderer Berücksichtigung des microphysikalishen Einflusses. DLR-FB 94-23, p. 97.

Steele H. M., P. Hamill , M. P. McCormick, and T. J. Swissler, J. Atmos. Sci. 1983, 40, p. 2055.

Steffensen J. P., Analysis of the seasonal variations of dust Cl^-, NO_3^-, and SO_4^{2-} in two central Greenland firn cores, Ann. Glaciol. 1988, 10, p. 171-177.

Stephens, G. L., S.-C. Tsay, P. W. Stackhouse Jr., and P. J. Flatau, The relevance of the microphysical and radiative properties of cirrus clouds to climate and climate feedback. J. Atmos. Sci. 1990, 47, p. 1742-1753.

Stolarski R. S., and R. J. Cicerone, Stratospheric chlorine: A possible sink for ozone, Can. J. Chem. 1974, 52, p. 1610-1615.

Tabazadeh A., R. P. Turco, and M. Z. Jacobson, J. Geophys. Res. 1994, 99, p. 12897.

Takei I., and N. Maeno, Dielectric properties of single crystals of HCl-doped Ice, J. Chem. and Physics 1984, 81, p. 6186-6190.

Takei I., and N. Maeno, Electric characteristics of points defects in HCl-doped Ice, In: Physics and Chemistry of ice, VIIth Symposium, Grenoble (France), September 1-5, 1986. Journal de Physique, Tome 48, Colloque C1, suplément au n°3. Les Ulis (France): Les éditions de Physique, 1987, p. 121-126.

Taylor G. B., Vapor pressure of aqueous solutions of nitric acid. Ind. Eng. Chem. 1925, 17, p. 633-635.

Tiller, W. A., K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers, The redistribution of solute atoms during the solidification of metals, Acta Mett. 1953, 1, p. 428-437.

Tolbert, M. A., and A. M. Middelbrook, Fourier Transform Infrared Studies of Model Polar Stratospheric Cloud Surfaces: Growth and Evaporation of Ice and Nitric acid: Ice. J. Geophys. Res. 1990, 95, p. 22423-22431.

Toon, O. B., P. Hamill, R. P. Turco, and J. Pinto, Condensation of HNO_3 and HCl in the winter polar stratosphere. Geophys. Res. Lett. 1986, 13, p. 1284-1287.

Toon, O., et R. Turco, La diminution de l'ozone stratosphérique des pôles. Pour la Science 1996, 12, p. 92-98.

Tranter, M. P., P. Brimblecombe, T. D. Davies, C. E. Vincent, P. W. Abrahams and I. Blackwood, The composition of snowfall, snowpacks and meltwater in the Scottish highlands: Evidence for preferential elution. Atmos. Environ. 1986, 20, p. 517-525.

Tsiouris, S., C. E. Vincent, T. D. Davies, and P. Brimblecombe, The elution of ions through field and laboratory snowpacks. Annals of Glaciology 1985, 7, p. 196-201.

Tung K. K., M. K. W. Ko, J. M. Rodriguez, and N. D. Sze, Are antarctic ozone variations a manifestation of dynamic or chemistry? Nature 1986, 333, p. 811.

Turco, R. P., O. B. Toon,, and P. Hamill, Heterogeneous physicochemistry of the polar ozone hole. J. Geophys. Res. 1989, 94, p. 16493-16510.

Valdez M. P., G. A. Dawson, R. C. and Bales, Sulfur dioxide incorporation into ice depositing from the vapor, J. Geophys. Res. 1989, 94, p. 1095-1103.

Van Doren J. N., L. R. Watson, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser , and C. E. Kolb, Temperature dependence of the uptake coefficients of HNO_3, HCl and N_2O_5 by water droplets, J. Phys. Chem. 1990, 94, p. 3265-3269.

Van Landeghem, F., Diffusion et solubilité du chlorure d'hydrogène dans la glace. Application à l'atmosphère des zones polaires. Mémoire de DEA (MMGE). Université Joseph Fourier, 1993, Grenoble, 35p.

Varney, B. M., The Argonne battle cloud. Mon. Wea. Rev. 1921, 49, p. 348-349.

Vierkorn-Rudolph B., K. Bächmann, B. Schwarz, and F. X. Meixner, Vertical profile of hydrogen chloride in the troposphere, J. Atmos. Chem. 1984, 2, p. 47-63.

Voldner E. C., L. A. Barrie, and A. Sirois, A literature review of dry deposition of oxides of sulfur and nitrogen with emphasis on long range transport modelling in North America, Atmos. Envir. 1986, 20 (11), p. 2101-2123.

Vonnegut, B., Influence of buthyl alcohol on shape of snow crystals formed in the laboratory. Science 1948, 107, p. 621-622.

Vuillard G., Sur l'hexahydrate de l'acide chlorhydrique. C.R. Acad. Sci. 1955, Paris, t. 241, p. 1308-1311.

Wahl, C. and M. Kapernaum, Carbonyl compound emissions from a MTR390 combustor. In Impact of aircraft emissions upon the atmosphere, Paris (France), October 15-18, 1996.

Walrafen, G. E.; W.-H Yang, Y. C. Chu, M. S. Hokmabadi, and H. R. Carlon, Direct Raman determination of the partial molar heats of dissolution of H_2O and HCl monomers from intensity measurements of the vapor above the concentrated acid between ≈ 20 and 110°C. J. Phys. Chem. 1994, 98, p. 4169-4172.

Watson L. R., J. M. Van Doren, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahnise, and C. E. Kolb, Uptake of HCl molecules by aqueous sulfuric acid droplet as a function of acid concentration, J. Geophys. Res. 1990, 95, p. 5632-5638.

Weast, R. C., (Ed.), Hanbook of Chemistry and Physics. Cleveland (Ohio): CRC Press, 1973.

Wegener, A., Mon. Wea. Rev. 1921, 49, p. 349.

Weickmann, H., Formen und blidung atmosphärisher Eiskristalle. Beitr. Phys. Atmosph. 1945, 28, 12-52.

Whipple, R. T. P., Concentration contours in grain boundary diffusion, Phil. Mag. 1954, 45, p. 1225-1236.

Widhopf, G. F., L. G. Glatt, and R. S. Kramer. Potential ozone column increase resulting from subsonic and supersonic aircraft emissions. *AAIA J.* 1977, 15, p. 1322-1330.

Wiesen, P., J. kleffmann, and R. Kurtenbach. Speciated hydrocarbon emissions from a MTR390 combustor. In Impact of aircraft emissions upon the atmosphere, Paris (France), October 15-18, 1996.

Wofsy S. C., M. J. Molina, R. J. Salawitch, L. E. Fox, and M. B. McElroy, Interactions between HCl, NO_x, and H_2O ice in the Antarctic stratosphere: implications for ozone. J. Geophys. Res. 1988, 93, p. 2442-2450.

Wofsy S. C., G.W. Sachse, G.L. Gregory, D.R. Blake, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, H.B. Singh, J.A. Barrick, R.C. Harriss, R.W. Talbot, M.A. Shipman, E.V. Browell, D.J. Jacob and J.A. Logan, Atmospheric chemistry in the arctic and sub-arctic: influence of natural fires, industrial emissions and stratospheric inputs. Journal of Geophysical Research 1992, 97(D15), p. 16731-16746.

Wolff, E. W., R. Mulvaney, and K. Oates, Diffusion and location of hydrochloric acid in ice: implications for polar stratospheric clouds and ozone depletion. Geophys. Res. Lett. 1989, 16, p. 487-490.

Wolff E. W., Nitrate in polar ice, in R. J. Delmas (ed.), NATO ARW: Ice Core Chemistry of Global Biogeochemical Cycles, Berlin: Springer Verlag, 1995. p. 195-224.

Wooldridge P. J., R. Zhang R., M. J. Molina, Phase equilibria of H_2SO_4, HNO_3, and HCl hydrates and the composition of polar stratospheric clouds. J. Geophys. Res. 1995, Vol. 100, N° D1, p. 1389-1396.

World Meteorogical Organisation, Rep n° 20, Vol. 1, 1990.

Worsnop, D. R., L. E. Fox, M. S. Zahniser, and S. C. Wofsy, Vapor pressure of solid hydrates of nitric acid: Implication for Polar Stratospheric Clouds. Science 1993, 259, p. 71-74.

Zafiriou O. C., Reactions of methyl halides with sea water and marine earosols, J. Mar. Res. 1975, 33, p. 75-81.

Zaretskii, A. V., V. F. Petrenko, and V. A. Chesnokov, The protonic conductivity of heavily KOH-doped ice. Physica Satus Solidi(a) 1988, 109, p. 373-381.

Zaromb, S and R. Brill, Solid solutions of ice and NH_4F and their dielectric properties. J. Chem. Phys. 1956, 24, p. 895-902.

LISTE DES PUBLICATIONS

PUBLICATIONS TIRÉES DE CE TRAVAIL (au 19/12/1996):

Dominé, F., E. Thibert, F. Van Landeghem, E. Silvente, and P. Wagnon, Diffusion and solubility of HCl in ice: preliminary results.Geophysical Research Letters 1994, 21, p. 601-604.

Dominé, F., E. Thibert, E. Silvente, M. Legrand, and J.-L. Jaffrezo, Determining past atmospheric HCl mixing ratios from ice core analyses. Journal of Atmospheric Chemistry 1995, 21, p. 165-186.

Dominé, F., and E. Thibert, Relatioship between atmospheric composition and snow composition for HCl and HNO_3. In "Biogeochemistry of seasonally snow-covered catchments" , IAHS Publ. N° 228, K Tonnenssen, M. Williams, and M. Tranter, eds., 1995, p. 3-10.

Dominé, F., E. Thibert, and L. Chaix, Interaction of gaz phase atmospheric acids with ice. In : NATO ASI Series I "Chemical exchange between the atmosphere and polar snow" E. W. Wolff and R. C. Bales, eds., Springer Verlag, 1995, Berlin, p. 567-571.

Dominé, F., and E. Thibert, Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase. Geophysical Research Letters 1996, 23, p. 3627-3630.

Dominé, F., L. Chaix, and E. Thibert, Laboratory studies of the interaction of HCl and HNO_3 with ice. In "Polar stratospheric ozone", Proceedings of the third European Workshop, Shliersee, Germany: 18-22 September 1995, EC Air pollution report 56, 1996, J. A Pyle et al., eds., Luxembourg, p. 736-739.

Thibert, E., and F. Dominé, Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HCl in ice. Journal of Physical Chemistry 1997, (sous presse).

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

Liste des principaux symboles

a, c	paramètres cristallins de la glace I_h (Å)
D	coefficient de diffusion de HCl ou de HNO_3 dans la glace (cm^2s^{-1})
$D_{//}$	coefficient de diffusion parallèlement à l'axe $\vec{c}$ (cm^2s^{-1})
$D_{\perp}$	coefficient de diffusion orthogonal à l'axe $\vec{c}$ (cm^2s^{-1})
$D'\alpha$	coefficient de diffusion dans les courts-circuits de diffusion (dislocation, sous-joint) (cm^2s^{-1})
$D_{app.}$	coefficient de diffusion apparent résultant de la diffusion simultannée dans le réseau de la glace et dans les sous-joints (cm^2s^{-1})
Λ	distance entre 2 courts-circuits
t	temps de diffusion (s)
x	distance à l'interface de diffusion (cm)
C(x,t)	concentration à la distance *x* de l'interface de diffusion après le temps de diffusion *t* (fraction molaire)
erf(x)	fonction d'erreur $\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$
erfc(x)	fonction d'erreur complémentaire erfc(x) = 1- erf(x)
P_{HCl}, P_{HNO_3}	pression partielle d'HCl et d'HNO_3 (Pa)

X_{HCl}, X_{HNO_3} ou X^s_{HCl}, $X^s_{HNO_3}$	solubilité d'HCl et d'HNO_3 en solution solide dans la glace (fonction de la température et de la pression partielle) exprimée en fraction molaire
n ou n_s	facteur de dépression de la pression partielle de vapeur d'eau dans la loi de Raoult dans le solvant glace
A(T)	fonction de la température dans la loi reliant la pression partielle à la solubilité: $P_{HX} = A(T)\left(X_{HX}\right)^n$ (Pa)
A_0	constante dans la loi reliant la pression partielle à la solubilité: $A(T) = A_0\, e^{-\frac{\Delta h^s}{RT}}$ (Pa)
P_{H_2O}	pression partielle d'eau (Pa)
$P^*_{H_2O}$	pression de vapeur saturante de la glace (Pa)
Y	grandeur extensive du mélange
$y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$	grandeur partielle molaire du constituant i
y^*_A	valeur de la grandeur Y pour une mole de constituant A pur.
ΔY^m	grandeur molaire de mélange.
$\Delta y^m_A = y_A - y^*_A$	grandeur partielle molaire de mélange du constituant A
ΔH^v	enthalpie d'évaporation d'une mole de solution solution (kJ/mol)
Δh^v_{HCl} ($\Delta h^v_{HNO_3}$)	enthalpie molaire partielle d'évaporation de HCl (d'HNO_3) en solution aqueuse (kJ/mol)
$\Delta h^{v,\infty}_{HCl}$ ($\Delta h^{v,\infty}_{HNO_3}$)	enthalpie molaire partielle d'évaporation de HCl (d'HNO_3) en solution aqueuse à dilution infinie (kJ/mol)
Δh^s_{HCl} ($\Delta h^s_{HNO_3}$)	enthalpie molaire partielle de sublimation de HCl (d'HNO_3) en solution solide dans la glace (kJ/mol)

$\Delta h^v_{H_2O}$	enthalpie molaire partielle d'évaporation de H_2O en mélange (kJ/mol)
a_{HCl}, a_{HNO_3}	activité de HCl et d'HNO_3 dans la glace
γ_{HCl}, γ_{HNO_3}	coefficient d'activité de HCl et d'HNO_3 dans la glace
Δh^m_{HCl}, $\Delta h^m_{HNO_3}$	enthalpie molaire partielle de mélange de HCl et de HNO_3 dans la glace (kJ/mol)
ΔH^∞_{HCl}, $\Delta H^\infty_{HNO_3}$	enthalpie de formation de HCl et HNO_3 à dilution infinie dans la glace (kJ/mol)
K	coefficient de partage du soluté entre le solide et le liquide à la solidification
S(T)	composition du solidus (fraction molaire)
L(T)	composition du liquidus (fraction molaire)
V	variance du système $V = c + 2 - \varphi$.
$\Delta T = 2x\Phi K_f$	abaissement du point de fusion de la glace (K)
K_f	constante cryoscopique de la glace: 103,25 K à 0°C
x	fraction molaire du soluté dans la loi de cryoscopie
Φ	coefficient osmotique
$\gamma^{\pm}$	coefficient d'activité moyen de l'électrolyte.
A	constante dans la loi de Debye-Hückel: $\ln \gamma^{\pm} = -Ax^{½}$, A = 8,74 à 0°C
T	température (K)
R	constante des gaz parfaits: 8,314 J $mole^{-1}$ K^{-1}
k	constante de Boltzman: 1,381 x 10^{-23} J K^{-1}
J	fréquence de photolyse (s^{-1})
$A_\lambda = \sigma l c$	absorbance optique = produit de la concentration c (molécule/cm^3) par la longueur du trajet optique l (cm) et la section efficace d'absorption σ (cm^2/molécule)

BIBLIOTHÈQUE SCIENCES GRENOBLE UNIVERSITAIRE