

**ÉTUDES DES PHÉNOMÈNES PHOTOCHEMIQUES DES
NITRATES ET ANALYSE DE LA CINÉTIQUE LORS DE LA
PHOTOLYSE DE L'ACIDE NITRIQUE**

Par

Stéphanie PRONOVOST

Mémoire présenté au Département de chimie
en vue de l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, mars 2012



**Library and Archives
Canada**

**Published Heritage
Branch**

**395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque et
Archives Canada**

**Direction du
Patrimoine de l'édition**

**395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-83657-6**

**Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-83657-6**

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

Le 28 mars 2012

*le jury a accepté le mémoire de Madame Stéphanie Pronovost
dans sa version finale.*

Membres du jury

**Professeur Patrick Ayotte
Directeur de recherche
Département de chimie**

**Professeur Pierre Harvey
Évaluateur interne
Département de chimie**

**Professeur Serge Lacelle
Président rapporteur
Département de chimie**

“La rançon du succès est un travail acharné, un dévouement à la tâche, une détermination qui fait qu’en cas de victoire ou de défaite, vous avez donné le meilleur de vous-même pour accomplir votre mission”

- Vincent Thomas "Vince" Lombardi

SOMMAIRE

La Terre est en grande partie recouverte d'eau et il est possible de retrouver ce composé sous plusieurs formes. L'une d'entre-elles, la neige, s'étend sur de vastes territoires, que ce soit durant quelques mois ou à longueur d'année, et ce grand manteau blanc semble éclatant de pureté ainsi que briller sous les rayons du soleil. Mais est-ce vraiment le cas? Selon de nombreuses études réalisées dans les régions polaires, il semblerait que plusieurs processus physiques et chimiques prennent place dans la neige, ce qui implique qu'elle soit donc hautement active photochimiquement. Cela signifie qu'il y a présence de photolyse vis-à-vis des impuretés contenues dans le couvert neigeux lors de l'irradiation de la surface par le soleil. De ce fait, il y a production de composés qui peuvent contribuer à la pollution de l'environnement. Un des principaux flux photochimiques, le rejet de NO_x , est provoqué par la transformation photolytique des nitrates et il semble alors essentiel de se pencher sur la compréhension du mécanisme ainsi que des facteurs qui influencent ce phénomène afin d'aider à résoudre ce problème environnemental.

L'ouvrage présenté correspond à la poursuite des travaux débutés lors de la thèse du Dr Patrick Marchand intitulée *Photolyse des nitrates dans la glace : Effet de surface*. Ce mémoire vient solidifier les bases de ce projet et établir de nouveaux concepts concernant les réactions photochimiques des nitrates. Par conséquent, la reproduction en laboratoire de la réaction de photolyse impliquant des ions nitrates semble nécessaire et déterminante à la réalisation du projet exposé.

Pour cela, il est intéressant de débiter l'étude de la photolyse des nitrates à partir d'un milieu plus accessible et donc d'utiliser des solutions aqueuses. Ainsi, la progression de la réaction peut être analysée par spectroscopie UV-Visible et il est possible d'étudier les différents facteurs (concentration, pH, température,...) influençant le taux de photolyse en milieu aqueux. Par la suite, les résultats obtenus peuvent s'avérer utiles lors de la photolyse des nitrates en milieu

solide effectuée dans une chambre d'analyse sous vide avec la spectroscopie infrarouge comme méthode de détection. Lors des diverses expériences réalisées au laboratoire, il a été possible de constater que la réaction de photolyse présentait une cinétique du premier ordre et donc que la concentration des réactifs affectait la vitesse de photolyse. En solutions, la variation du pH et l'ajout de nitrite présentent également un effet sur la vitesse de la réaction. De plus, l'évaluation du taux de photolyse a permis de déterminer que l'ion nitrite représentait le produit majoritaire contrairement aux résultats décrits dans la littérature. Du côté de la phase condensée, l'analyse de la cinétique a également révélé qu'un processus de recombinaison pouvait expliquer l'allure des données expérimentales.

En somme, ce travail illustre l'avancement face à la compréhension de la photolyse des nitrates et il démontre la nécessité de persévérer dans la quête de solutions pour ce phénomène de grande envergure qui cause de nombreux impacts environnementaux.

Mots clés : Photolyse des nitrates; Environnement; Acide nitrique; Neige/Glace; Analyse cinétique; Taux de photolyse et Effet de surface

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier grandement le Pr Patrick Ayotte pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour m'avoir donné la chance de travailler sur un projet de qualité au cours des dernières années. Grâce à lui, j'ai su développer et acquérir de nouvelles connaissances, ce qui m'ouvre les portes vers de nombreux chemins.

Je remercie également le Dr Patrick Marchand qui a débuté le travail sur la photolyse des nitrates, ce qui m'a permis de commencer ma maîtrise du bon pied. De plus, je lui suis reconnaissante d'avoir répondu à mes interrogations ainsi que d'avoir suivi et commenté mes résultats tout au long de ces deux années. Bien sûr, je ne peux passer sous silence l'apport des autres membres du laboratoire Guillaume et Pierre-Alexandre avec qui j'ai eu des conversations et des rencontres de groupe très fructueuses. Je souhaite du succès à Guillaume pour la continuité du projet sur la photolyse des nitrates.

Merci aux membres du jury le Pr Serge Lacelle et le Pr Pierre Harvey qui ont accepté de corriger mon mémoire et de commenter mon travail de maîtrise. De plus, je remercie le Pr Philippe Parent pour mon séjour à l'Université Pierre et Marie Curie à Paris ainsi que pour ses suggestions d'analyser les cinétiques dans la perspective d'un état photo-stationnaire.

Bien sûr, merci à tous ceux que j'ai côtoyés au cours de ces années à l'université et qui ont su égayer mes journées et mes soirées. Je remercie aussi mes amis de ma Beauce natale qui ne m'ont pas abandonnée malgré la distance qui nous séparait au cours des dernières années. Nos rencontres furent brèves, mais tout de même essentielles à mon cheminement et mon épanouissement.

Un merci tout spécial à ma famille qui m'a toujours soutenue lors de mes études et qui a cru en mes capacités du début à la fin de mon parcours scolaire. Je remercie également de tout mon cœur mon époux Frédérick qui a toujours été là lorsque j'en avais besoin. Il a fait preuve de patience et de compréhension à mon égard et sans lui je n'aurais pu atteindre mon objectif.

Finally, I thank the University of Sherbrooke and the financial support (Council of research in natural sciences and engineering of Canada and Fonds de recherche du Québec – Nature and technologies) who allowed me to complete my master's. In addition, thanks to the financing, I had the chance to share my discoveries during different congresses (Association francophone for the knowledge, Canadian chemical society and Centre québécois sur les matériaux fonctionnels) and of a mission in France (63^e Commission permanente de coopération franco-québécoise and Les Offices jeunesse internationaux du Québec). I hope to have thus demonstrated the need to study this type of phenomena.

Thank you !

TABLE DES MATIÈRES

Sommaire.....	iii
Remerciements.....	v
Table des matières	vii
Liste des tableaux.....	x
Liste des figures.....	xi
Introduction.....	1
CHAPITRE 1. Informations essentielles à la compréhension du problème.....	5
1.1. Analyse structurale.....	5
1.1.1. Représentation de la structure des nitrates	6
1.1.2. Symétrie des molécules.....	7
1.2. Structure électronique et diagramme d'énergie.....	7
1.3. Analyse spectroscopique	12
1.3.1. Coefficient d'extinction molaire	13
1.3.2. Transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$	14
1.4. Bris de symétrie.....	14
1.5. Réactions chimiques.....	18
1.5.1. Rapport de branchement	21
1.5.2. Rendement quantique.....	22
CHAPITRE 2. Appareillages et montages expérimentaux.....	25
2.1. Source lumineuse	25
2.2. Produits.....	26
2.3. Photolyse en milieu aqueux.....	27
2.3.1. Montage expérimental.....	27

2.3.2. Appareil de détection	29
2.4. Photolyse en milieu solide.....	30
2.4.1. Montage expérimental.....	30
2.4.2. Appareil de détection	32
2.4.3. Techniques et types de dépôts.....	33
2.4.3.1. Techniques de déposition.....	34
2.4.3.2. Types de films.....	36
CHAPITRE 3. Expériences préliminaires à l'étude photochimique des nitrates dans la glace :	
photolyse en milieu aqueux.....	38
3.1. Revue de la littérature	38
3.2. Expériences préliminaires	43
3.2.1. Première tentative de photolyse des nitrates	43
3.2.1.1. Nitrate de potassium	43
3.2.1.2. Acide nitrique	44
3.2.2. Décomposition des spectres UV-Vis des solutions de nitrates photolysées	45
3.2.3. Calcul du taux de photolyse	47
3.3. Variation de la concentration	53
3.4. Influence de la présence des nitrites.....	58
3.5. Variation du pH.....	60
3.6. Variation de la température	65
CHAPITRE 4. Photolyse des nitrates en milieu solide	68
4.1. Informations complémentaires.....	69
4.1.1. Revue de la littérature	69
4.1.2. Hypothèses	74
4.2. Expériences préliminaires	77
4.2.1. Photolyse de l'acide nitrique pur	78
4.2.2. Variation de l'épaisseur des films.....	80

4.3. Photolyse des films d'acide nitrique pur en fonction de leur épaisseur	82
4.4. Photolyse des mélanges binaires amorphes de H ₂ O et de HNO ₃ en fonction de leur composition	90
Conclusion	96
Bibliographie	97

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Quantités mesurées et prédites de différents composés présents dans la neige (3)	2
Tableau 2. Assignation, symétrie et énergie des orbitales moléculaires de l'ion nitrate	10
Tableau 3. Table des caractères de la symétrie D_{3h}	12
Tableau 4. Réactions et taux de réactions lors de la photolyse des nitrates présents dans la couche semi-liquide à la surface de la neige (14)	21
Tableau 5. Synthèse des résultats de la littérature concernant la photolyse des nitrates en milieu aqueux	39
Tableau 6. Réactions prenant place dans le mécanisme des transformations photochimiques de l'ion nitrate et de l'ion nitrite dans la neige (37)	72
Tableau 7. Réactions et taux de réactions lors de la photolyse de nitrates dans la neige (38).....	74
Tableau 8. Estimation et calcul du nombre de monocouches en fonction du temps de dépôt.....	81
Tableau 9. Tableau de la composition des films mixtes	92

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Illustration des différentes réactions impliquées lors de la photolyse des nitrates dans la neige (3)	3
Figure 2. Formes de résonance de l'ion nitrate.....	6
Figure 3. Hybride de résonance de l'ion nitrate.....	6
Figure 4. Géométrie optimale de l'ion nitrate et de l'acide nitrique (4)	7
Figure 5. Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales atomiques.....	8
Figure 6. Diagramme des niveaux d'énergie avec estimation de la position des orbitales	9
Figure 7. Position des différentes orbitales moléculaires de l'ion nitrate (les orbitales du niveau 1 sont omises par souci de clarté)	11
Figure 8. Coefficient d'extinction molaire de l'ion nitrate en solution aqueuse (8).....	13
Figure 9. Délocalisation de la charge sur l'ion nitrate pour une molécule d'eau (gauche) et trois molécules d'eau (droite) (9).....	16
Figure 10. Spectres photoélectroniques expérimentaux de complexes $\text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0-5$) à 193 nm et illustration des géométries optimisées obtenues par calculs B3LYP/aug-cc-pVTZ (10).....	17
Figure 11. Comparaison du spectre IRMPD expérimental (haut) avec les spectres simulés par calculs B3LYP/aug-cc-pVDZ pour le complexe $\text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ (11).....	18
Figure 12. Réactions possibles lors de la photolyse de l'ion nitrate en solution (8).....	19
Figure 13. Apparence du spectre de la lampe au xénon 1000 W et du spectre solaire.....	26
Figure 14. Illustration du a) montage expérimental et du b) système de refroidissement utilisés pour la photolyse en milieu aqueux	28
Figure 15. Spectres UV-Visibles obtenus dans le cadre de la photolyse des nitrates en milieu aqueux et présentant en a) la solution initiale de nitrates issue d'une solution de HNO_3 0.01 M à pH 7.0, en b) l'apparition des nitrites après photolyse de a) et en c) l'apparition de l'acide nitreux après photolyse d'une solution de HNO_3 0.01 M tamponnée à pH 2.0 avec du KOH.....	29

Figure 16. Schéma du montage expérimental utilisé pour la photolyse en milieu solide.....	31
Figure 17. Spectres IR obtenus dans le cadre de la photolyse des nitrates en milieu solide présentant en a) l'acide nitrique et en b) un mélange d'acide nitrique et d'eau à une température de 95 K.....	33
Figure 18. Comparaison entre le modèle de Fresnel et l'expérience pour un film de 50 monocouches d'acide nitrique pur à 80 K	35
Figure 19. Représentation schématique des types de dépôts utilisés lors de la photolyse des nitrates en milieu solide	36
Figure 20. Coefficient d'extinction molaire d'une solution de 0.01 M de KNO_3 dans l'eau à TPN (ions nitrates), d'une solution de 0.01 M de NaNO_2 dans l'eau à TPN (ions nitrites) et de l'acide nitreux (32).....	40
Figure 21. Dépendance du coefficient d'extinction molaire en fonction de la nature du soluté et de la concentration pour des valeurs de a) 0.01 (noir), 0.1 (rouge), 1.0 (vert) et 6.2 M (bleu) et b) 0.01 (noir), 0.1 (rouge), 1.0 (vert), 6.0 (bleu) et 14.9 M (bleu pâle) (30).....	41
Figure 22. Dépendance du coefficient d'extinction molaire en fonction de la température (33) .	42
Figure 23. Photolyse d'une solution de KNO_3 , 0.01 M dans l'eau à TPN	44
Figure 24. Photolyse d'une solution de HNO_3 , 0.01 M dans l'eau à TPN	44
Figure 25. Décomposition des spectres UV-Visibles de solutions irradiées de 0.01 M de KNO_3 dans l'eau à TPN (panneau du haut) et de solutions irradiées de 0.01 M de HNO_3 dans l'eau à TPN (panneau du bas) afin d'extraire les concentrations des réactifs (NO_3^-) et des produits (NO_2^- , panneau du haut et $\text{NO}_2^- + \text{HONO}$, panneau du bas)	46
Figure 26. Contribution de la bande à 300 nm pour des solutions irradiées de 0.01 M de KNO_3 dans l'eau à TPN (à gauche) et pour des solutions irradiées de 0.01 M de HNO_3 dans l'eau à TPN (à droite) illustrant la diminution de l'absorbance des nitrates en fonction du temps de réaction.....	46
Figure 27. Variation de l'absorbance due aux nitrates (carrés noirs) et aux nitrites (cercles rouges) pour des solutions irradiées de 0.01 M de KNO_3 dans l'eau à TPN en fonction du temps de réaction	47

Figure 28. Variation de la concentration des nitrates et des nitrites en fonction du temps de réaction et analyse de la cinétique de la réaction de photolyse de solutions de 0.01 M de KNO_3 dans l'eau à TPN.....	48
Figure 29. Estimation empirique du spectre d'irradiance de la lampe au xénon.....	50
Figure 30. Estimation empirique du flux de photons émis par la lampe au xénon.....	51
Figure 31. Détermination de la section efficace d'absorption à partir du spectre de l'extinction molaire de l'ion nitrate en solution aqueuse à TPN.....	51
Figure 32. Détermination du taux théorique d'absorption à partir de la multiplication du flux de photons par la section efficace.....	52
Figure 33. Variation de la concentration a) des nitrates et b) des nitrites en fonction du temps de réaction pour des solutions possédant des concentrations initiales de KNO_3 de 0.01, 0.02 et 0.05 M dans l'eau à TPN.....	53
Figure 34. Variation de la vitesse de réaction initiale en fonction de la concentration de solutions de nitrates.....	54
Figure 35. Logarithme népérien du rapport de la concentration instantanée sur la concentration initiale en fonction du temps de réaction pour une concentration initiale de KNO_3 de 0.01 M dans l'eau à TPN.....	55
Figure 36. Variation de la concentration a) des nitrates et b) des nitrites en fonction du temps de réaction pour des solutions de 0.01, 0.02 et 0.05 M de KNO_3 dans l'eau à TPN avec analyse de la cinétique de la réaction.....	56
Figure 37. Variation de la transmittance au maximum d'absorbance ($\lambda_{\text{max}} \sim 300 \text{ nm}$) pour des solutions de KNO_3 dans l'eau à TPN en fonction de la concentration pour une cuvette de 1 cm.....	56
Figure 38. Variation de la concentration a) des nitrates et b) des nitrites en fonction du temps de réaction pour des solutions de 0.01, 0.0075 et 0.005 M de KNO_3 dans l'eau à TPN avec analyse de la cinétique de la réaction.....	57
Figure 39. Variation a) du rapport concentration instantanée sur concentration initiale des nitrates et b) de la concentration des nitrites en fonction du temps de réaction.....	58

Figure 40. Représentation des différentes réactions possibles lors de la photolyse de l'ion nitrite en solution (8)	59
Figure 41. Variation a) du rapport concentration instantanée sur concentration initiale des nitrates et b) de la concentration des nitrites en fonction du temps de réaction pour des solutions à différents pH	61
Figure 42. Analyse de la cinétique de la réaction en effectuant a) le logarithme népérien du rapport de la concentration instantanée sur la concentration initiale des nitrates pour une solution de HNO ₃ + KOH de 0.01 M dans l'eau à TPN avec un pH de 13.0 et b) en reportant l'équation sur l'évolution de la concentration des nitrites avec un rapport de branchement de 93% pour les produits de photolyse	61
Figure 43. Variation du taux de photolyse (k) en fonction du pH de la solution.....	62
Figure 44. Étude de la variation du taux de photolyse en fonction du pH (31).....	62
Figure 45. Variation du rapport de branchement en fonction du pH de la solution	64
Figure 46. Variation de la concentration des nitrites formés suite à la photolyse d'une solution de nitrates à pH a) 2.0 et b) 6.9.....	65
Figure 47. Variation du rendement quantique des nitrites lors de la photolyse des nitrates en solutions aqueuses (cercles) et sous forme de pastilles de glace (losanges) (19).....	66
Figure 48. Sommaire des différents facteurs influençant la photolyse des nitrates en milieu aqueux	66
Figure 49. Concentration de l'ion nitrite trappé dans la glace en fonction du temps de photolyse pour une solution de 0.01 M de KNO ₃ dans l'eau à 263 K (15).....	69
Figure 50. Spectres RAIRS de a) l'acide nitrique et b) de la différence d'absorbance après 60 minutes de photolyse (36).....	71
Figure 51. Diagramme des concentrations et des flux impliqués lors de la photolyse de l'ion nitrate dans la QLL à la surface de la neige (37).....	73
Figure 52. Processus susceptibles de survenir lors de l'adsorption de l'acide nitrique sur la glace en présence d'irradiation UV.....	75
Figure 53. Section efficace de l'ion nitrate (vert) et de l'acide nitrique (bleu)	78

Figure 54. Spectres RAIRS illustrant la photolyse de l'acide nitrique et le changement des bandes situées à 1700 cm^{-1} et 2245 cm^{-1}	79
Figure 55. Évolution de l'absorbance de la bande à 1700 cm^{-1} (carrés noirs) et de celle située à 2245 cm^{-1} (cercles rouges).....	80
Figure 56. Détermination d'une équation exponentielle représentant le nombre de monocouches en fonction de l'absorbance initiale	81
Figure 57. Absorbance de la bande à 1700 cm^{-1} des films d'acide nitrique en fonction du temps de photolyse pour différentes durées de dépôt à incidence normale sur Pt(111) à 95 K.....	82
Figure 58. Recouvrement d'acide nitrique en fonction du temps de photolyse pour différentes durées de dépôt	83
Figure 59. Comparaison des données expérimentales de photolyse en milieu solide (points) avec l'équation de cinétique relative à la photolyse en milieu aqueux (pointillés).....	84
Figure 60. Cinétique de la réaction de photolyse dominée par l'effet de surface.....	85
Figure 61. Comparaison des données expérimentales de photolyse en milieu solide (points) avec les équations relatives à une cinétique d'ordre zéro (pointillés).....	86
Figure 62. Variation de la vitesse de réaction initiale en fonction du recouvrement de HNO_3	86
Figure 63. Comparaison des données expérimentales de photolyse en milieu solide (points) avec les équations relatives à une cinétique d'ordre un (pointillés) lors des deux premières heures de photolyse	87
Figure 64. Analyse d'une cinétique d'ordre un sur l'ensemble du temps de réaction où il est possible de noter qu'un modèle de cinétique du premier ordre représente bien l'évolution de la photolyse des films d'acide nitrique pur jusqu'à deux heures de photolyse et que la disparition des nitrates ralentit considérablement par la suite	87
Figure 65. Logarithme népérien du rapport de $[\text{R}]-[\text{R}_{\text{eq}}]$ sur $[\text{R}_0]-[\text{R}_{\text{eq}}]$ en fonction du temps de réaction pour différents films de HNO_3 pur.....	89
Figure 66. Comparaison des données expérimentales de photolyse en milieu solide (points) avec les équations relatives à une cinétique d'ordre un réversible (pointillés).....	89
Figure 67. Comparaison des spectres RAIRS de a) la glace amorphe (noir), l'acide nitrique pur (rouge) et l'acide nitrique dissocié (vert) et b) agrandissement de la région entre 1000 et	

2000 cm^{-1} illustrant les différences entre les spectres de l'acide nitrique moléculaire sous la forme solide et ceux de l'ion nitrate issu de la dissociation de l'acide nitrique dissous dans la glace amorphe à 80 K (25).....	90
Figure 68. Spectres RAIRS de films mixtes composés d'acide nitrique et d'eau à 45 K (25).....	91
Figure 69. Spectres RAIRS initiaux de films mixtes à différentes concentrations d'acide nitrique et d'eau (voir texte pour plus de détails).....	93
Figure 70. Absorbance de la bande à 1700 cm^{-1} (acide nitrique) de films mixtes en fonction du temps de photolyse pour différents pourcentages d'acide nitrique.....	94
Figure 71. Évolution de l'absorbance de la bande à 1430 cm^{-1} (nitrate) de films mixtes en fonction du temps de photolyse pour différents pourcentages d'acide nitrique	94

INTRODUCTION

L'exploration de la composition du soleil, de son fonctionnement voire même de sa structure démontre l'intérêt des chercheurs pour cet astre essentiel à la vie. Mais qu'en est-il des réactions chimiques qu'il implique ? De nombreuses recherches portant sur les effets de la lumière vis-à-vis de la matière ont permis de réaliser la présence de molécules photosensibles. De la photosynthèse des plantes jusqu'à la création de smog photochimique, l'énergie du soleil est impliquée dans de nombreuses réactions qui ne s'avèrent pas toujours positives pour l'environnement.

L'étude des réactions chimiques en relation avec l'énergie rayonnante porte le nom de photochimie. Celle-ci vise spécialement les transformations de la matière sous l'influence du spectre compris entre l'ultraviolet extrême et le début de l'infrarouge. Dans la même gamme de réactions chimiques, il est possible de retrouver la photolyse qui se caractérise comme étant une décomposition chimique produite par la lumière. Il s'agit d'une interaction entre un photon et une molécule qui a pour effet d'affecter les liaisons chimiques de cette dernière. La photolyse ne se limite pas au spectre de lumière visible, mais inclut également les longueurs d'onde plus courtes telles que l'ultraviolet, les rayons X et les rayons gamma. En effet, l'énergie d'un photon est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde et de ce fait plus celle-ci est basse plus le photon possède d'énergie pour affecter les liaisons d'un composé chimique.

L'investigation des phénomènes présents dans la neige se situe en plein cœur de l'étude des problèmes environnementaux dont la résolution permettrait une meilleure compréhension du milieu naturel. Une observation récente indique la présence de flux intenses qui émanent du couvert nival au crépuscule du printemps polaire. Effectivement, il a été découvert que le couvert neigeux n'était pas inerte, mais qu'il était plutôt hautement actif photochimiquement. (1, 2) Les recherches ont permis de constater que de la photolyse survient vis-à-vis des impuretés présentes et que cela mène au rejet de gaz tels que du CH_2O et des NO_x . La photolyse des nitrates (NO_3^-)

emprisonnés dans ce couvert neigeux apparaît donc être un phénomène très important puisqu'elle constitue la source la plus probable des flux photochimiques d'oxydes d'azote.

Les travaux de Florent Dominé et Paul B. Shepson (3) ont tenté d'expliquer les différents phénomènes présents dans les régions froides du globe. Selon eux, une analyse détaillée des interactions neige-atmosphère est nécessaire à la compréhension des processus atmosphériques et au développement de modèles reliant les activités chimiques présentes et antérieures.

Étant donné que la majorité du volume du couvert neigeux consiste en de l'air, de nombreux échanges peuvent avoir lieu avec l'atmosphère. La présence de défauts à la surface de la neige accentue ces interactions et plusieurs processus physiques et chimiques peuvent affecter les divers gaz présents. Ces échanges neige-air font en sorte que la composition atmosphérique au-dessus du couvert neigeux diffère de celle prédite par les modèles chimiques.

Tableau 1. Quantités mesurées et prédites de différents composés présents dans la neige (3)

Species	Value measured over snow	Prediction by gas-phase chemistry (19)
HCHO	200 pptv	70 pptv
CH ₃ CHO	80 pptv	40 pptv
NO ₂	25 pptv	1 pptv
HONO	20 pptv	1 pptv
OH	0.03 pptv*	0.003 pptv
HO ₂	3.7 ppt*	0.9 ppt
O ₃	As low as 0.07 ppb	30-34 ppbv
Hg ⁰	0.02 pptv	0.17 pptv

Les interactions entre la neige et l'atmosphère défient la capacité de comprendre et de modéliser la chimie atmosphérique sur une large fraction de la surface de la Terre. Il est également possible d'associer les perturbations à des facteurs météorologiques tels que la vitesse à laquelle les chutes de neige sont mélangées par la turbulence dans la basse troposphère. En effet, malgré le fort refroidissement radiatif et la faible absorption du rayonnement solaire par la surface, la couche limite est souvent très stable dans les régions polaires. En résultat à ce faible mélange, l'émission de substances photolabiles reste confinée dans une mince couche à la surface, ce qui

peut donner lieu à des effets très prononcés. À titre d'exemple, la concentration moyenne de NO_x au Pôle Sud est de 225 parties par milliards par volume (pptv), alors que le modèle prédit seulement quelques pptv. (3) Au contraire, à Alert, où le mélange de la couche limite est beaucoup plus efficace, la concentration est rarement au-delà de 20 à 30 pptv (Tableau 1).

F. Dominé et P.B. Shepson ont également élaboré une interprétation mécanistique des émissions du couvert neigeux à partir d'observations expérimentales. La Figure 1 illustre les réactions chimiques qui semblent impliquées en présence de neige et de lumière :

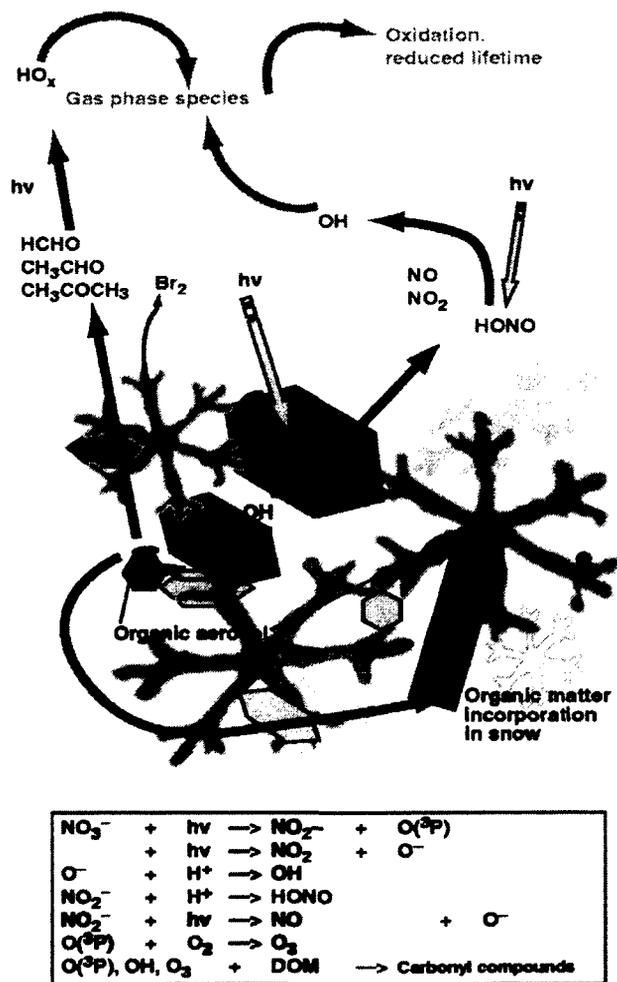


Figure 1. Illustration des différentes réactions impliquées lors de la photolyse des nitrates dans la neige (3)

Les nitrates semblent donc subir une transformation sous l'influence d'énergie rayonnante. Selon ces chercheurs, il est évident que le couvert neigeux agit à titre de réacteur où des processus d'échanges, des réactions hétérogènes et des phénomènes photochimiques prennent place. Une compréhension quantitative est cependant manquante et cela entrave les efforts visant à simuler les processus présents dans le manteau de neige des régions polaires. Le problème majeur provient de la méconnaissance de la nature physique et chimique de la surface de la neige et de la glace. Il est essentiel de connaître les effets que les espèces ioniques contenues dans la neige ont sur la structure de la surface de la glace, sa composition ainsi que sa chimie afin d'identifier les changements de composition de l'atmosphère face aux interactions neige-air et cela avant que le couvert neigeux ne disparaisse complètement.

Le mémoire présenté vise une investigation des phénomènes photochimiques et des facteurs qui contrôlent le taux de photolyse des nitrates ainsi qu'une analyse de la cinétique de la réaction. Tout d'abord, une évaluation de la possibilité d'effectuer de la photolyse en laboratoire a été réalisée en milieu aqueux et en milieu solide. Par la suite, une étude de la photolyse en milieu aqueux a été réalisée afin de comprendre l'influence de plusieurs facteurs sur le taux de photolyse. Ensuite, les réactions photochimiques de l'acide nitrique (HNO_3) en milieu solide et de HNO_3 déposé avec des films de glace amorphe ont été observées et cela a permis d'analyser les paramètres physico-chimiques les plus importants tout en fournissant une description quantitative du phénomène au niveau moléculaire. La recherche présentée vise donc à faire progresser la compréhension fondamentale d'un phénomène naturel important et ainsi aider à la quête de solutions à ce problème environnemental.

CHAPITRE 1. INFORMATIONS ESSENTIELLES À LA COMPRÉHENSION DU PROBLÈME

Avant de s'attaquer au cœur d'un problème environnemental d'une telle envergure, il est élémentaire de connaître les notions de base permettant de cerner davantage la photolyse des nitrates. En ce qui concerne l'étude de la photochimie de l'ion NO_3^- , de nombreux articles ont vu le jour afin de déterminer les réactions mises en jeu, les produits formés, les taux de photolyse, les rendements quantiques et les facteurs influençant ce phénomène. Néanmoins, plusieurs lacunes sont perceptibles et cela démontre la nécessité de se questionner sur la compréhension actuelle du problème.

Les prochaines sections traiteront des principaux éléments relatifs à la photolyse des nitrates et qui semblent fondamentaux à l'étude photochimique de ce composé. En plus de présenter les découvertes relatées dans la littérature, il y aura également les résultats préliminaires obtenus dans le laboratoire. En effet, le projet exposé n'en était pas à son début, puisque le Dr Patrick Marchand a élaboré sa thèse de doctorat sur ce sujet et qu'il a été en mesure de déterminer quelques facteurs pouvant entrer en jeu dans la réaction de photolyse de NO_3^- . Certaines de ses conclusions seront donc présentées afin de mieux encadrer le projet et de se diriger vers la poursuite de celui-ci.

1.1. Analyse structurale

Tout d'abord, l'analyse structurale d'un composé permet d'approfondir davantage les transitions mises en jeu lors de diverses réactions. Que ce soit par rapport à la structure externe/interne, à l'énergie, aux orbitales ou même à la symétrie, de nombreux points peuvent être étudiés afin de tirer le maximum d'informations pertinentes à l'étude d'une molécule.

1.1.1. Représentation de la structure des nitrates

L'ion nitrate, dont la formule chimique est NO_3^- , peut résulter de la dissociation de l'acide nitrique HNO_3 ou d'un sel de nitrate dans un solvant. Lors de cette étape, le contre-ion quitte avec une charge positive (H^+ , Na^+ , K^+ , ...), ce qui laisse l'ion nitrate porter une charge négative. Afin d'obtenir une représentation satisfaisante de la distribution de la charge électronique, plusieurs formes de résonance peuvent représenter l'ion nitrate :

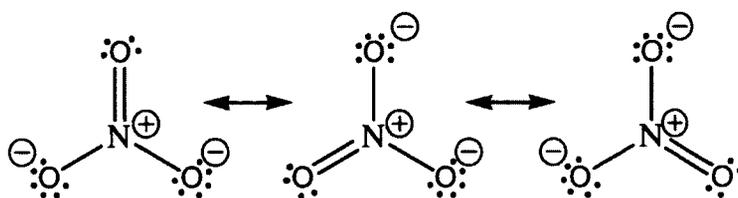


Figure 2. Formes de résonance de l'ion nitrate

Dans tous les cas, il est possible de constater que l'atome d'azote forme quatre liens, ce qui lui confère une charge positive, et que deux atomes d'oxygène ne complètent pas le nombre de liaisons qui leur permet d'atteindre la neutralité. De ce fait, l'addition des charges indique que l'ion nitrate possède un déficit de densité électronique sur l'azote et un excès sur deux atomes d'oxygène. Étant donné que chacune de ces représentations possède le même poids statistique, une moyenne de ces trois formules est utilisée afin de représenter la structure réelle. Il est possible de la visualiser de manière imagée sous forme d'un hybride de résonance :

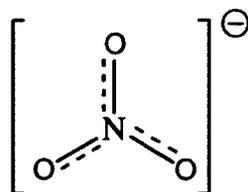


Figure 3. Hybride de résonance de l'ion nitrate

La structure de l'ion nitrate présente donc une délocalisation de la charge négative excédentaire sur l'ensemble de la molécule où chaque lien entre l'azote et les atomes d'oxygène est équivalent.

1.1.2. Symétrie des molécules

En ce qui concerne la symétrie, plusieurs études ont porté sur la détermination de la symétrie des molécules impliquées lors de la photolyse des nitrates. Il a été démontré que l'ion nitrate NO_3^- possède une symétrie D_{3h} alors que l'acide nitrique HNO_3 détient une symétrie C_s . La figure suivante, issue des travaux de S.S. Xantheas (4), illustre la géométrie optimale de ces deux molécules prédite selon des calculs théoriques. Il est à noter que tout au long de ce mémoire, les calculs serviront de guide à l'observation et ne seront pas analysés sur une base quantitative.

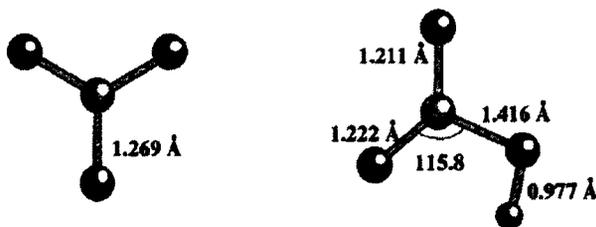


Figure 4. Géométrie optimale de l'ion nitrate et de l'acide nitrique (4)

L'ion nitrate possède donc une géométrie planaire avec un axe de symétrie principal perpendiculaire à ce plan et passant au centre de l'atome d'azote. L'acide nitrique, quant à lui, ne possède pas d'axe principal, mais comporte un plan de symétrie passant par tous les atomes qui constituent la molécule.

1.2. Structure électronique et diagramme d'énergie

Par la suite, la structure électronique et le diagramme d'énergie sont des informations importantes afin de pouvoir aller plus en profondeur en ce qui a trait aux liaisons chimiques

présentes dans une molécule. Premièrement, il est nécessaire de connaître la structure électronique des atomes impliqués. Dans le cas présent, la structure électronique de l'atome d'azote est $1s^2 2s^2 2p^3$ et celle de l'oxygène est $1s^2 2s^2 2p^4$. Il est donc possible de débiter l'élaboration du diagramme d'énergie de l'ion nitrate en illustrant les différents niveaux des orbitales atomiques de l'azote et de l'oxygène.

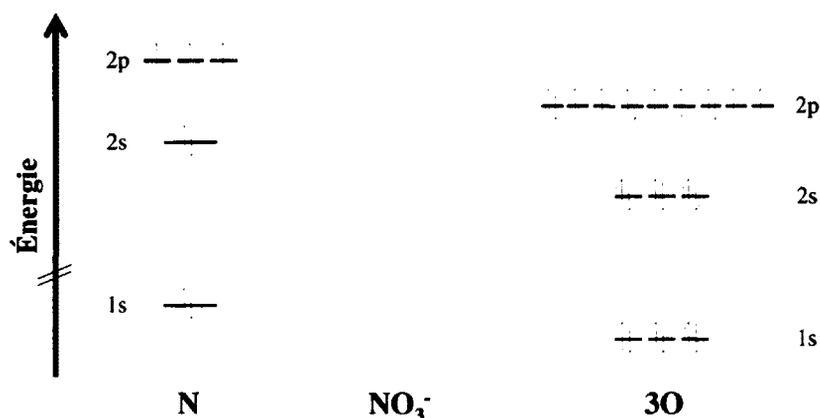


Figure 5. Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales atomiques

Ensuite, il est possible d'interpréter la structure électronique moléculaire et d'analyser plus en profondeur la structure de Lewis illustrée précédemment à la Figure 2. Ainsi, il est possible de constater la présence de trois liens σ impliquant six électrons, d'une liaison π de deux électrons et de 16 électrons libres indiquant l'existence de huit orbitales moléculaires non-liantes (n). Plusieurs éléments utiles à la construction du diagramme des niveaux d'énergie peuvent donc être obtenus au regard des formes de résonance de NO_3^- . Néanmoins, avant de poursuivre la conception du diagramme, il s'avère que les orbitales de l'azote doivent être hybridées sp^2 afin de satisfaire la symétrie de l'ion nitrate. En effet, la géométrie planaire et les angles de 120° de NO_3^- (Figure 4) indique la formation d'orbitales sp^2 . De ce fait, le diagramme des niveaux d'énergie doit être transformé et la Figure 6 présente le résultat obtenu. Il est à noter que la position des niveaux d'énergie est une estimation et qu'un électron a été ajouté pour former l'anion nitrate. Il apparaît donc que les orbitales atomiques 1s des atomes d'oxygène et de l'atome d'azote sont celles possédant l'énergie la plus basse et que ces dernières ne sont pas

impliquées dans les liaisons chimiques. Les orbitales moléculaires sont donc obtenues à partir de la combinaison des orbitales 2s et 2p de N et de O. Tout d'abord, l'hybridation des orbitales 2s, 2p_x et 2p_y de l'atome d'azote sous la forme sp² permet le recouvrement avec les orbitales atomiques 2s des atomes d'oxygène, menant ainsi à la formation des trois orbitales moléculaires σ. La liaison π, quant à elle, provient de la combinaison de l'orbitale 2p_z d'un des atomes d'oxygène avec l'orbitale atomique 2p_z de l'atome d'azote. Les autres orbitales 2p des atomes d'oxygène, qui ne participent pas aux liaisons chimiques de l'ion nitrate, conservent leur caractère d'orbitale atomique et restent localisées sous la forme de paires libres sur les atomes d'oxygène, c'est-à-dire en tant qu'orbitales non-liantes (n).

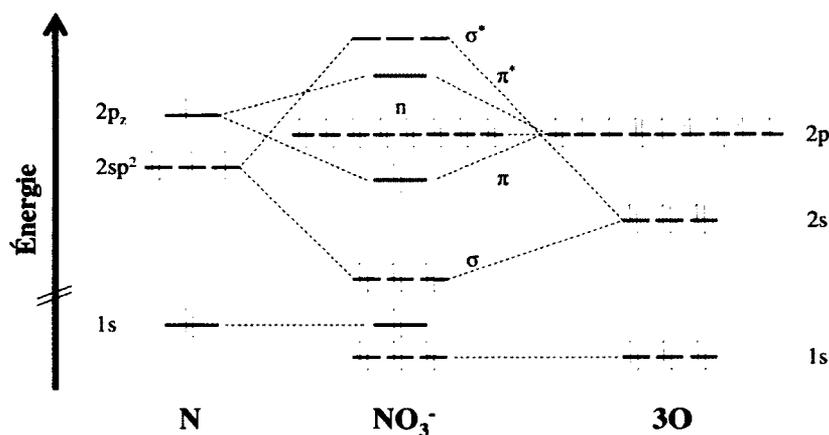
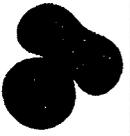
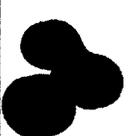
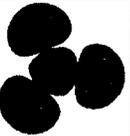
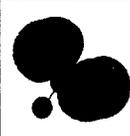


Figure 6. Diagramme des niveaux d'énergie avec estimation de la position des orbitales

Puis, afin d'être en mesure de déterminer les transitions permises et interdites, il est essentiel d'utiliser la théorie des groupes permettant ainsi l'obtention de la symétrie des orbitales moléculaires. Pour cela, il est possible d'effectuer un calcul théorique menant à la symétrie des orbitales ainsi qu'à leur énergie (Tableau 2), ce qui a été réalisé par Guillaume Marcotte, un étudiant au laboratoire du Pr Patrick Ayotte. De cette façon, une nomenclature correspondante entre la structure de Lewis et les orbitales moléculaires peut être obtenue. Dans le cas présent, le calcul effectué tient compte de la structure électronique et de la délocalisation de la charge de l'ion nitrate. De plus, le choix du type de calcul (DFT B3LYP/aug-cc-pVDZ) et la structure moléculaire de NO₃⁻ ont été obtenus des travaux de S.S. Xantheas (4). Tous les calculs *ab initio*

ont été effectués avec le logiciel Gaussian selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les fonctionnelles B3LYP. Suivant la recommandation de Xantheas, la base orbitale aug-cc-pVDZ, incluant des fonctions diffuses, fut utilisée, car elle permet une bonne description des anions. Ce niveau de théorie a été utilisé puisqu'il s'agit d'un bon compromis entre la qualité et l'effort. De ce fait, grâce aux nouvelles informations, un nouveau diagramme peut être établi, tel qu'illustré à la Figure 7.

Tableau 2. Assignment, symétrie et énergie des orbitales moléculaires de l'ion nitrate

Assignment		Orbitale	Énergie de l'orbitale (eV)	Assignment		Orbitale	Énergie de l'orbitale (eV)
Lewis	Symétrie			Lewis	Symétrie		
σ	a_1'		-28.00	n	e'		-3.20
σ	e'		-22.34	n	e'		-3.20
σ	e'		-22.34	n	e''		-2.69
n	a_1'		-11.15	n	e''		-2.69
π	a_2''		-8.99	n	a_2'		-1.59
n	e'		-8.41	π^* vide	a_2''		3.59
n	e'		-8.41				

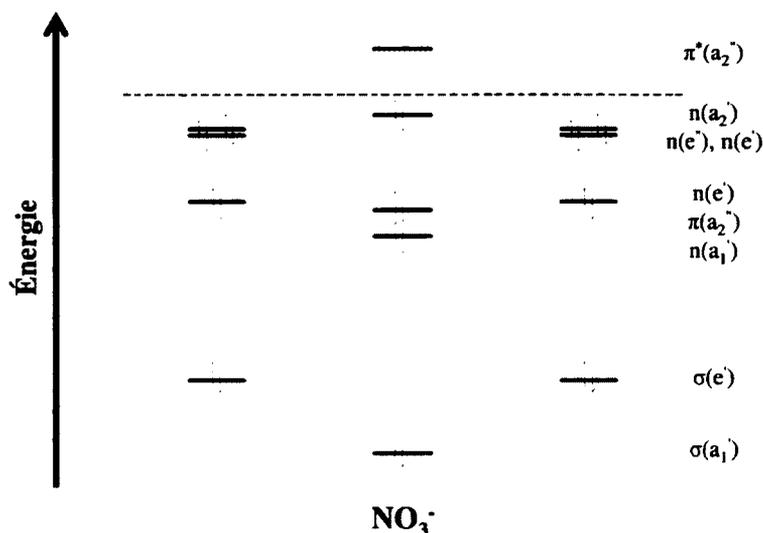


Figure 7. Position des différentes orbitales moléculaires de l'ion nitrate (les orbitales du niveau 1 sont omises par souci de clarté)

En se basant sur le calcul des énergies des orbitales, il est possible de discuter des différentes transitions pouvant prendre place lors des réactions photochimiques impliquant l'ion nitrate. Effectivement, le passage d'un électron peut avoir lieu à partir d'une orbitale n vers l'orbitale inoccupée la plus basse en énergie, c'est-à-dire la π^* . De plus, suite à l'examen des différentes orbitales, il est alors possible d'évaluer que cette transition $n \rightarrow \pi^*$ implique les orbitales moléculaires non-liantes issues des orbitales p de l'oxygène d'où un électron est promu vers l'orbitale π^* non occupée par l'absorption d'un photon UV. Une autre transition pouvant avoir lieu implique l'orbitale moléculaire délocalisée sur l'ensemble de la molécule, soit l'orbitale π . Cette transition $\pi \rightarrow \pi^*$ nécessite néanmoins une énergie beaucoup plus grande afin d'avoir lieu, étant donné l'écart d'énergie entre les deux orbitales mises en cause.

À partir du fait que l'anion NO_3^- est reconnu comme possédant une symétrie d'équilibre D_{3h} , il est possible de déterminer la configuration électronique de l'état fondamental comme étant $...(a_2^-)^2(e')^4(e'')^4(a_2^-)^2(a_2^-)^0$. En effet, en se basant sur la table des caractères, chacune des orbitales moléculaires possède une symétrie, ce qui permet d'obtenir la configuration de l'état fondamental. De plus, à partir de ces données, la symétrie de cet état peut être extraite par la

multiplication des différents termes constituant la configuration électronique. Par exemple, dans le cas présent, le produit obtenu indique que la symétrie de l'état fondamental est 1A_1 . (5, 6)

Tableau 3. Table des caractères de la symétrie D_{3h}

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	x, y	$x^2 - y^2, xy$
A_1'	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2'	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	R_x, R_y	xz, yz

Par la suite, il est possible de faire de même pour déterminer les configurations des états excités pour les deux transitions présentées précédemment. Effectivement, la promotion d'un électron vers l'orbitale π^* à partir de l'orbitale n de plus haute énergie implique que la configuration électronique devient $...(a_2')^2(e')^4(e'')^4(e'')^1(a_2'')^1$. De ce fait, la symétrie de cet état excité est A_1' . En ce qui concerne la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, la configuration de l'état excité est $...(a_2')^1(e')^4(e'')^4(e'')^2(a_2'')^1$ et la symétrie est donc A_1' . Selon les travaux de Madsen et al. (7), les quatre premiers états excités de l'ion nitrate possèdent les configurations électroniques ${}^3A_1''$, ${}^1A_1''$, ${}^3E'$ et ${}^1E'$ avec une différence d'énergie de 3.6, 4.1, 4.7 et 6.0 eV par rapport à l'état fondamental respectivement. Étant donné que la transition d'un état singulet vers un état triplet est interdite, il s'avère alors que la transition impliquant les orbitales n et π^* implique la configuration électronique ${}^1A_1'$, ce qui concorde avec l'évaluation précédente. La conversion de l'énergie de cet état en termes de longueur d'onde indique également que la transition de 4.1 eV correspond à environ 303 nm.

1.3. Analyse spectroscopique

Dans le but de mieux comprendre les transitions impliquées durant le phénomène de photolyse, il est possible de se baser sur l'analyse spectroscopique de la molécule étudiée. De cette façon, les

bandes d'absorption des divers produits présents peuvent être obtenues et utilisées pour expliquer et justifier les observations réalisées.

1.3.1. Coefficient d'extinction molaire

Le coefficient d'extinction molaire ($M^{-1}cm^{-1}$), aussi appelé absorptivité molaire, est noté par la lettre epsilon (ϵ) dans le vocabulaire scientifique. La loi de Beer-Lambert permet de calculer la valeur du coefficient d'extinction molaire à partir de la perte d'intensité d'un faisceau lumineux monochromatique qui suit un chemin optique à travers une solution de longueur l :

$$\epsilon = \frac{-\log(I/I_0)}{cl} = \frac{A}{cl} \quad \text{où : } I = \text{intensité du faisceau transmis}$$

I_0 = intensité du faisceau incident

c = concentration (M)

A = absorbance

En ce qui concerne les nitrates, le graphique suivant illustre leur coefficient d'extinction molaire en milieu aqueux :

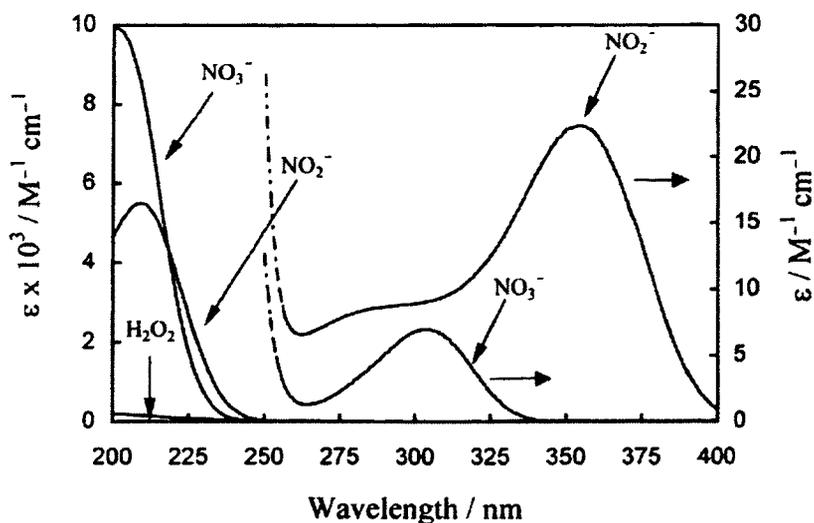


Figure 8. Coefficient d'extinction molaire de l'ion nitrate en solution aqueuse (8)

Il existe donc deux bandes principales d'absorption pour l'ion nitrate NO_3^- . (8) La première se situe alentour de 200 nm et possède un maximum de $9900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, tandis que la deuxième bande d'absorption se retrouve environ à 300 nm avec une valeur maximale de $7.4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. De plus, la forme et la largeur de la seconde bande laissent présager que l'origine de ces particularités découlerait du principe de réflexion de Franck-Condon. L'analyse spectroscopique des nitrates permet ainsi de déterminer la présence de deux transitions pouvant jouer un rôle clé lors de la photolyse de cette molécule.

1.3.2. Transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$

Il est alors possible d'attribuer une transition à chacune des bandes présentes dans le spectre d'absorption des nitrates. En effet, il semblerait que la bande la plus intense représente la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ décrite précédemment dans la section 1.2. Étant donné que la longueur d'onde est inversement proportionnelle à l'énergie d'une transition, cette dernière se situe à une plus faible valeur de λ puisque les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires π et π^* sont relativement éloignés (Tableau 2). Par ailleurs, la bande à 300 nm est associée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ et possède une énergie plus faible étant donné que les deux niveaux d'énergie sont plus près l'un de l'autre. Il est également possible de constater que la longueur d'onde de cette transition correspond à la conversion de la différence d'énergie mesurée entre l'état fondamental et l'état excité par Madsen et al. (7), ce qui confirme davantage son assignation.

1.4. Bris de symétrie

La photochimie des nitrates en milieu naturel provient de l'absorption aux longueurs d'onde des deux bandes principales mentionnées dans la section précédente. Toutefois, il est nécessaire de vérifier si la transition déterminée peut bel et bien avoir lieu. Pour cela, il faut utiliser les règles de sélection afin de constater si la transition est permise ou interdite. Par exemple, dans le cas de

transitions électroniques pures, la probabilité de transition sera proportionnelle au dipôle de transition électronique :

$$\int \Psi_e |M_e| \Psi_e' d\tau \quad \text{où : } M = -\bar{\mu} \cdot \bar{E} = -\left(\sum_i q_i r_i \right) \cdot \bar{E} \text{ et il possède la symétrie } E' \text{ selon le plan moléculaire et } A_2' \text{ selon l'axe perpendiculaire au plan}$$

Puisque l'état fondamental possède une symétrie ${}^1A_1'$ et que la configuration de l'état excité des différentes transitions est connue, il est possible de déduire, à l'aide de la théorie des groupes, si la transition est permise lorsque la polarisation de la lumière est orientée dans le plan de la molécule (transition parallèle) ou de façon perpendiculaire au plan de la molécule (transition perpendiculaire). Cependant, les longueurs d'onde inférieures à 290 nm étant absorbées par la couche d'ozone et n'atteignant pas la surface terrestre (Figure 13), la transition impliquée lors de la photolyse dans la neige est donc celle qui promeut un électron des paires libres des oxygènes vers l'orbitale anti-liante. Il s'agit de la transition $n \rightarrow \pi^*$ qui se situe à environ 300 nm. Étant donné que l'état excité est de symétrie ${}^1A_1'$, la résolution de la règle de sélection indique que la transition $n \rightarrow \pi^*$ est interdite, et ce, pour les transitions parallèles et perpendiculaires. Cela était toutefois prévisible puisque le coefficient d'extinction molaire de cette bande d'absorption est relativement faible, ce qui laissait présager que la transition n'était pas permise.

Afin de permettre la transition $n \rightarrow \pi^*$, il faut donc avoir un bris de symétrie dans la structure. Selon les travaux théoriques du Dr Marchand (25), il est possible que la solvation de l'ion NO_3^- ainsi qu'une déformation de l'angle azimutal allant jusqu'à 15° , correspondant à une augmentation de la force d'oscillateur de 0.0125, favorisent cette transition. Bien que la déformation de l'angle azimutal de l'ion non hydraté offre une explication plausible, la solvation posséderait un plus grand rôle pour promouvoir la probabilité de transition en brisant la symétrie des orbitales impliquées lors de la transition. En effet, l'ion nitrate peut se retrouver sous forme hydratée selon la formule suivante : $\text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ où $n = 0$ à 6. Ramesh et al. (9) ont

d'ailleurs démontré qu'en présence d'eau l'ion nitrate possède une délocalisation de la charge qui diffère selon le nombre de molécules présentes. La figure suivante illustre le cas pour une molécule d'eau à gauche et pour trois molécules d'eau à droite. Il est à noter que seul l'ion nitrate est représenté et que la position des molécules d'eau sera illustrée dans la Figure 10.

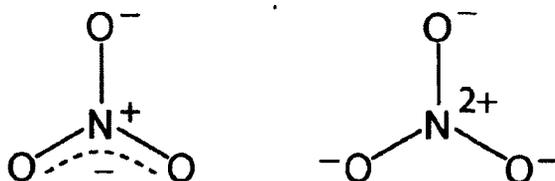


Figure 9. Délocalisation de la charge sur l'ion nitrate pour une molécule d'eau (gauche) et trois molécules d'eau (droite) (9)

Il est possible de constater que la structure de gauche implique une délocalisation partielle de la charge négative partagée entre deux atomes d'oxygène qui forment au total trois liaisons avec l'atome d'azote. L'autre atome d'oxygène, quant à lui, forme un lien avec l'atome central et il est polarisé négativement. Il est donc favorisé pour effectuer la liaison hydrogène avec la molécule d'eau environnante. Dans l'autre cas, les trois atomes d'oxygène portent une charge négative et ils sont donc tous équivalents pour former une liaison hydrogène avec une molécule d'eau chacun.

Un intérêt particulier a été porté à la photolyse des nitrates en solution et à la présence d'un bris de symétrie lors de celle-ci. Pour ce faire, les complexes $\text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ et $\text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ont été étudiés. Certains des travaux de L-S. Wang et J.B. Nicholas (10) portent sur ce sujet et traitent de la corrélation entre l'expérimentation et les calculs théoriques. Les résultats qu'ils ont obtenus sont présentés dans la Figure 10. Étonnamment, ils ont constaté que le spectre de $\text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ montrait une progression vibrationnelle partiellement résolue avec un espacement moyen de 1000 cm^{-1} correspondant à l'élongation symétrique de N-O. Cette observation suggère donc que ce complexe possède une plus grande symétrie que les autres espèces solvatées. De plus, une structure de haute symétrie a été déterminée par des calculs théoriques pour la complexation de

l'ion nitrate avec trois molécules d'eau, ce qui est en accord avec leurs observations expérimentales. En effet, les résultats indiquent que les complexes $\text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0-3$) sont tous planaires et que les trois premières molécules d'eau forment la couche de solvation primaire autour de NO_3^- donnant lieu à une structure C_{3h} hautement symétrique.

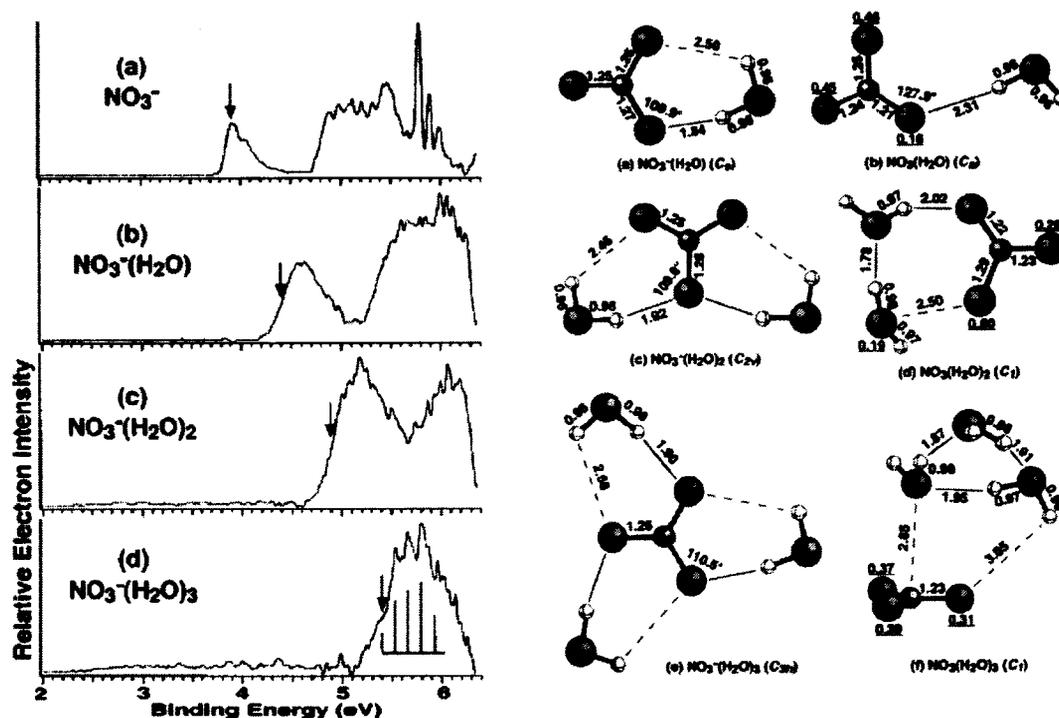


Figure 10. Spectres photoélectroniques expérimentaux de complexes $\text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0-5$) à 193 nm et illustration des géométries optimisées obtenues par calculs B3LYP/aug-cc-pVTZ (10)

Par ailleurs, Goebbert et al. (11) ont également étudié la structure des ions nitrates hydratés. Pour ce faire, ils ont utilisé la spectroscopie infrarouge par dissociation multiphotonique (IRMPD) en phase gazeuse afin de déterminer la position des bandes des complexes $\text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-6$). Parallèlement, des spectres ont été simulés par calculs dans le but de comparer les résultats. Il s'avère que le spectre de $\text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ ne présente aucun fractionnement, ce qui suggère une couche de solvation hautement symétrique soutenant la dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion nitrate. Effectivement, les trois premières molécules d'eau se lient à la façon d'un ligand

bidentate aux atomes d'oxygène de l'ion nitrate, ce qui permet la conservation de la symétrie planaire.

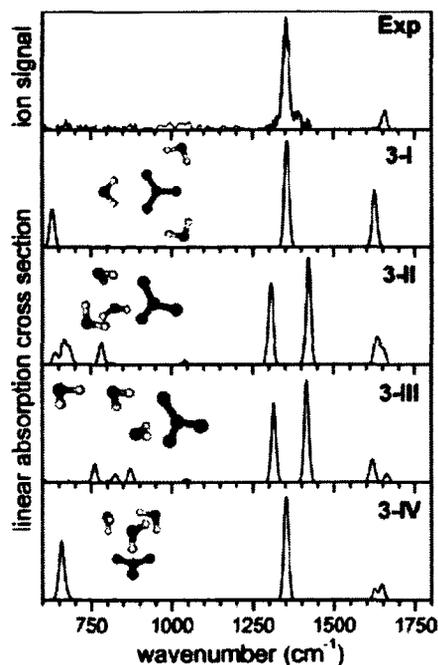


Figure 11. Comparaison du spectre IRMPD expérimental (haut) avec les spectres simulés par calculs B3LYP/aug-cc-pVDZ pour le complexe $\text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ (11)

Cette structure possède l'énergie la plus basse ainsi qu'une symétrie C_{3h} tout comme cela est le cas dans les travaux de Wang et Nicholas (10). Il semblerait donc que la solvation de l'anion nitrate par H_2O entraîne un changement de symétrie qui peut s'avérer important lors de la photolyse.

1.5. Réactions chimiques

Suite à l'analyse en profondeur de la symétrie, de la structure électronique, de la spectroscopie et des différents facteurs pouvant impliquer un bris de symétrie, il est maintenant temps d'associer des réactions chimiques aux nitrates. Selon plusieurs scientifiques, la photolyse de NO_3^- en milieu aqueux implique trois réactions dominantes :



Il est alors possible de constater que la photolyse de l'ion nitrate peut mener au rejet de NO_2 sous forme gazeuse, à la production de nitrite anionique ou à l'isomérisation de NO_3^- impliquant la formation de l'anion peroxyinitrite.

Bien sûr, une multitude d'autres réactions secondaires peuvent avoir lieu lors de la photolyse des nitrates et le schéma suivant tente d'illustrer la plupart de celles-ci :

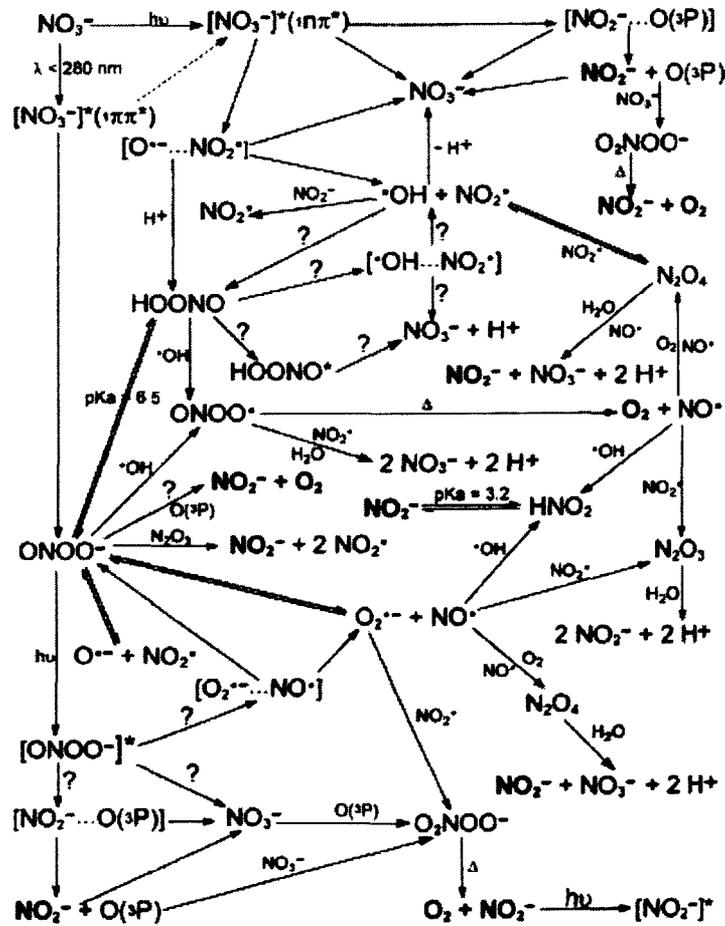


Figure 12. Réactions possibles lors de la photolyse de l'ion nitrate en solution (8)

Il est donc important d'être en mesure de simplifier un tel diagramme afin de pouvoir étudier les différentes propriétés mises en jeu lors de réactions photochimiques impliquant des nitrates.

En milieu solide, les résultats obtenus en ce qui a trait à la photolyse des nitrates montrent une ressemblance avec l'analyse en milieu aqueux. Tout d'abord, Vogt et Finlayson-Pitts (12) ont observé que, lors de l'irradiation d'une surface recouverte de NaNO_3 , aucun ion nitrite n'était formé. Ils ont donc conclu que la réaction dominante dans la photolyse des nitrates était la réaction [1.2], malgré la nature inconnue de leur photoproduit gazeux. Cependant, Kawasaki et Shallcross (13) ont pour leur part observé la présence de $\text{O}(^3\text{P})$ qui désorbait du film de glace lors de la photolyse à 100 K. Ils en ont donc conclu que la source principale d'oxygène atomique qu'ils ont observé provenait de la réaction menant à la formation de l'ion nitrite, soit la réaction [1.1] présentée précédemment. Donc, afin de relier ces deux résultats, il est raisonnable de penser que la formation d'oxygène viendrait plutôt de la réaction des nitrites en phase gazeuse :



Il est également possible que les réactions [1.1] et [1.2] soient toutes les deux présentes, mais que leurs coefficients de vitesse soient différents. Les travaux de C.S. Boxe et A. Saiz-Lopez (14) ont d'ailleurs démontré que c'était bien le cas. Effectivement, ces chercheurs se sont concentrés sur la photochimie des nitrates sur la surface et dans la masse de la neige et de la glace. Ils ont spécifiquement étudié la couche semi-liquide (ou quasi-liquid layer, QLL en anglais). En 1850, Michael Faraday a suggéré que l'interface entre la glace et l'air consistait en un mince film mouillant qui est liquide lorsqu'il entre en contact avec la glace sur un seul côté et qui devient solide si l'interface a été touchée par la glace sur les deux côtés. Plusieurs travaux ont donc porté sur la transformation photolytique des nitrates dans la neige en se basant sur l'hypothèse que la photolyse ne se produit essentiellement que dans la couche semi-liquide, et cela, en suivant le schéma réactionnel de la Figure 12, mais avec des taux de réactions spécifiques à la couche semi-liquide. Voici un tableau présentant les résultats de Boxe et S-Lopez (14).

Tableau 4. Réactions et taux de réactions lors de la photolyse des nitrates présents dans la couche semi-liquide à la surface de la neige (14)

Reactions	Aqueous rate constants ^a	QLL rate constants ^b
$\text{NO}_3^- + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}^-$		c
$\text{NO}_3^- + h\nu \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}(^3\text{P})$		c
$\text{NO}_2^- + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}^-$		d
$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	$2.82 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2.82 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} / (\text{volumetric})^e$
$\cdot\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$	$2.00 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2.00 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} / (\text{volumetric})^e$
$\text{O}_2 + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{O}_3$	$6.64 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$6.64 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} / (\text{volumetric})^e$
$\text{O}(^3\text{P}) + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	$2.46 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2.46 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} / (\text{volumetric})^e$
$\text{O}_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$6.15 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$6.15 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} / (\text{volumetric})^e$
$\text{NO}_3^- + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	$3.72 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3.72 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} / (\text{volumetric})^e$
$\text{NO}_2^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}^-$	$3.32 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3.32 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} / (\text{volumetric})^e$
$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	$1.66 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1.66 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} / (\text{volumetric})^e$
$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	$3.32 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3.32 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} / (\text{volumetric})^e$
$\text{NO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	$3.32 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3.32 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} / (\text{volumetric})^e$
$\text{NO}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	$2.16 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2.16 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} / (\text{volumetric})^e$
$\text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$	$1.83 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1.83 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} / (\text{volumetric})^e$
$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	$5.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	$5.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	$7.48 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$7.48 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} / (\text{volumetric})^e$
$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	10^3 s^{-1}	10^3 s^{-1}

^a Aqueous phase reaction rate constants were obtained from Mack and Bolton (1999).

^b QLL rate reaction rate constants were quantified by including the "volumetric" factor (Grannas et al., 2007; Takenaka et al., 1996).

^c $J_{\text{NO}_3^-}$ values were extrapolated from Qui et al. (2002) and King et al. (2005).

^d $J_{\text{NO}_2^-}$ was extrapolated from Zuo and Deng (1999).

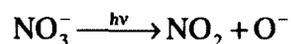
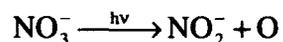
^e volumetric $\sim 8.20 \times 10^{-4}$ (Grannas et al., 2007; Takenaka et al., 1996).

Selon les conclusions observées, la photolyse dans la neige semble donc suivre un processus semblable à celui en solutions aqueuses, supportant l'hypothèse qu'elle a lieu majoritairement dans la couche semi-liquide à la surface des grains de neige. L'intérêt pour la réalisation de photolyse en milieu aqueux prend donc tout son sens face à la compréhension de la photolyse des nitrates adsorbés sur la glace. Toutefois, il est possible que la photolyse de surface agisse de façon différente et c'est une des raisons qui pousse les chercheurs à étudier davantage cette voie dans le but de mieux comprendre ce qui se passe au niveau de la calotte glacière.

1.5.1. Rapport de branchement

Bien que trois voies principales soient présentes lors de la photolyse des nitrates, deux d'entre-elles semblent dominantes. Effectivement, la réaction menant à la formation de l'anion

peroxynitrite ne peut avoir lieu qu'à une longueur d'onde plus basse que 280 nm, ce qui la rend minoritaire et donc négligeable. Les deux réactions étudiées sont alors :



Le rapport de branchement (branching ratio en anglais) s'exprime comme étant la probabilité de voir un photon emprunter le chemin d'une réaction précise parmi toutes celles qu'il est susceptible de faire. Dans le cas de la photolyse des nitrates, la voie préférentielle possède un ratio d'environ 9/10 et il s'agit de la réaction menant au dioxyde d'azote sous forme gazeuse. (15, 16) Il est à noter que dans les conditions atmosphériques habituelles, c'est-à-dire des conditions humides avec la présence d'oxygène moléculaire, le produit majoritaire favorisé est également NO_2 , mais qu'en milieu aqueux, la réaction menant à l'ion nitrite NO_2^- devient dominante à une très faible valeur de pH. (17, 18)

1.5.2. Rendement quantique

La notion de rendement quantique est très importante en photochimie. Celui-ci se définit comme étant le nombre de molécules du réactif soumis au rayonnement qui a donné lieu à une réaction photochimique par photon absorbé. Dans le cas de la photolyse des nitrates en milieu aqueux, le rendement quantique total des deux réactions est estimé à environ 0.01, ce qui implique que seulement 1% des photons absorbés mènent aux produits. (16) En utilisant une solution de nitrate de sodium et la technique de piégeage des radicaux, P. Warneck et C. Wurzinger ont déterminé les rendements quantiques suivants pour les deux réactions principales :

$$\Phi_{\text{O}} = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ à } 295 \text{ K}$$

$$\Phi_{\text{O}^-} = (9.2 \pm 0.4) \times 10^{-3} \text{ à } 295 \text{ K}$$

Il est donc possible de constater que la réaction menant à l'obtention du NO_2 possède un rendement quantique environ neuf fois plus grand que celui menant à l'anion nitrite.

En ce qui concerne la photolyse en milieu solide, le rendement quantique a également été obtenu en gelant une solution de KNO_3 sur une surface froide et il a été déterminé en fonction de la formation de NO_2^- et de NO_2 (15) :

$$\Phi_{\text{NO}_2^-} = 4.8 \times 10^{-3} \text{ à } 263 \text{ K}$$

$$\Phi_{\text{NO}_2} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ à } 263 \text{ K}$$

Étant donné que les valeurs obtenues en milieu solide sont du même ordre de grandeur que celles acquises pour le milieu aqueux, cela vient appuyer l'hypothèse selon laquelle la photolyse des nitrates dans la glace a lieu dans un environnement semblable au liquide ou dans une couche semi-liquide. (19) Néanmoins, la valeur du rendement quantique de la réaction menant à la production de NO_2^- étant plus élevée que celle de NO_2 , le rapport de branchement indique que l'ion nitrite sera formé majoritairement lors de la photolyse en phase condensée. Cela vient à l'encontre des données obtenues en milieu aqueux où NO_2 est le photoproduit favorisé. Afin d'expliquer ce résultat, il est possible de supposer que la morphologie du dépôt de glace ou de neige entre en jeu, tel que mentionné par Dubowski et al. (15). Effectivement, selon eux, le rendement quantique semble être influencé par les défauts présents dans le milieu ainsi que la diffusion qui peut survenir, ce qui cause alors l'échappement de NO_2 dans la phase gazeuse.

En plus de dépendre de ce facteur, le rendement quantique semble être influencé par le pH, la température et la longueur d'onde. Dans le cas des nitrates, les travaux de J. Mack et J.R. Bolton (8) présentent la dépendance du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde comme étant reliée aux réactions survenant à différentes valeurs de λ . La réaction menant à l'anion peroxy-nitrite à $\lambda < 280 \text{ nm}$ fait en sorte que le rendement dépend de la longueur d'onde utilisée.

En effet, celui-ci est de 0.1 à 254 nm et il diminue significativement avec l'augmentation de la longueur d'onde. Néanmoins, il n'y a pas encore d'évidence prouvant la dépendance du rendement quantique à d'autres longueurs d'onde et donc les données utiles à cet ouvrage ne seront pas assignées à une valeur précise de λ .

Malgré toutes les informations relatives à la photolyse des nitrates qu'il est possible de retrouver dans la littérature, il n'en reste pas moins qu'il est essentiel de poursuivre l'étude de ce phénomène. Effectivement, la compréhension de ce problème environnemental n'est guère satisfaisante et cela particulièrement en ce qui a trait aux mécanismes réactionnels et aux divers facteurs pouvant influencer la photolyse de l'ion NO_3^- .

CHAPITRE 2. APPAREILLAGES ET MONTAGES EXPÉRIMENTAUX

Avant de se lancer dans la collecte de données, il est primordial d'évaluer le montage à utiliser ainsi que les appareils utiles aux différentes expériences. Dans le cas présent, la photolyse des nitrates a été réalisée dans deux milieux distincts. Certains éléments sont communs aux deux méthodes employées, mais la majorité des installations requises pour effectuer la photolyse en milieu aqueux n'est pas la même que celles nécessaires à la réalisation de la photolyse en milieu solide.

Il sera donc question des diverses composantes des montages expérimentaux ainsi que des appareils de détection relatifs aux multiples mesures de photolyse. De plus, la source de lumière et les réactifs seront présentés en lien avec chacun des milieux examinés lors du projet. En somme, les conditions expérimentales et les instruments projetés pour l'atteinte des objectifs seront exposés avec l'intention de mener à bien les études envisagées.

2.1. Source lumineuse

Afin de représenter adéquatement le rayonnement du soleil présent dans les zones polaires, la source lumineuse utilisée lors des différentes expériences doit inclure toutes les longueurs d'onde du spectre solaire. Le type d'éclairage qui a été employé est une source polychromatique au xénon. Cette lampe consiste en un bulbe de verre transparent dans l'ultraviolet et qui est rempli de xénon à l'état gazeux. Suite à une décharge électrique, les atomes se retrouvent dans l'état excité et la relaxation de ces derniers lors du retour à l'état fondamental provoque l'émission de photons. Les longueurs d'onde obtenues sont donc dépendantes de la nature du gaz qui se retrouve à l'intérieur de l'ampoule. La figure suivante illustre la comparaison entre le spectre normalisé de la lampe au xénon 1000 W (Oriol 66921) fourni par le manufacturier et celui du rayonnement solaire (20) :

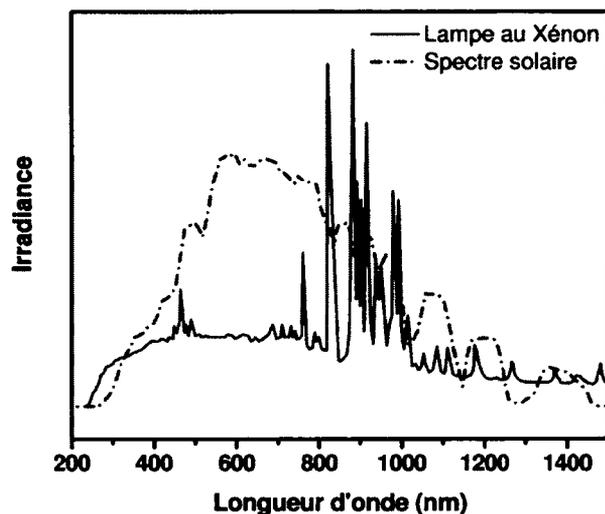


Figure 13. Apparence du spectre de la lampe au xénon 1000 W et du spectre solaire

Il est donc possible de constater que l'ensemble des longueurs d'onde du spectre du soleil est compris dans le spectre de la lampe. Par contre, les maxima d'intensité ne sont pas situés aux mêmes valeurs, mais cela sera pris en compte lors du calcul du taux de photolyse présenté dans le prochain chapitre. De plus, il est important de savoir que la puissance lumineuse doit être mesurée en laboratoire et que cette dernière n'est pas de 1000 W. Effectivement, bien que la lampe au xénon puisse être programmée pour une puissance électrique se situant entre 300 et 1000 W, la valeur mesurée est différente puisque de nombreuses pertes peuvent survenir et que la distance ainsi que la grosseur de la cible entrent en jeu. De ce fait, une correction doit également être réalisée lors du calcul du taux de photolyse afin de considérer ce point (Chapitre 3). Il n'en demeure pas moins que l'utilisation de ce type de source lumineuse est appropriée pour l'étude de la photolyse des nitrates en milieu aqueux et en milieu solide.

2.2. Produits

Les solutions d'ions nitrates utilisées ont été obtenues à partir de deux sources différentes. En effet, un sel de nitrate a tout d'abord été employé afin de vérifier la présence de photolyse en milieu aqueux. Le nitrate de potassium (Anachemia) a été choisi étant donné que L.K. Narayanswamy (21) a étudié différents sels et qu'il en a conclu que le KNO_3 était le plus

favorable pour la photolyse vu un taux de photodissociation plus élevé que les autres sources de nitrates. Différentes solutions ont donc été préparées à base de ce réactif et d'eau nanopure en tant que solvant. Par la suite, des mélanges d'acide nitrique (Fisher Chemical, 70 %) et d'eau ont été élaborés afin de permettre l'exécution de diverses études en fonction des facteurs pouvant affecter la photolyse. Afin d'obtenir les valeurs de pH désirées, les échantillons ont été tamponnés à partir de solutions de KOH.

En ce qui concerne les expériences en milieu solide, l'acide nitrique a également été utilisé, mais cette fois-ci dans un mélange 1 : 3 avec de l'acide sulfurique (Anachemia). Cette composition a été employée à titre de précaution afin d'éviter la présence d'eau dans la phase vapeur lors des différents dépôts. (22, 23) Effectivement, plusieurs études ont été réalisées sur la composition et l'équilibre de la phase vapeur de ce type de mélange et il semblerait que 99 % de cette dernière soit constituée d'acide nitrique dans ces conditions. (24) De cette façon, il sera plus aisé de reproduire les concentrations retrouvées dans le milieu naturel et ainsi, le problème environnemental étudié sera mieux représenté.

2.3. Photolyse en milieu aqueux

Bien que la photolyse en milieu aqueux s'éloigne un peu de l'objectif du projet qui se concentre sur le phénomène dans la neige et la glace, elle est indispensable à la compréhension du problème. Effectivement, étant donné les nombreuses études sur la photolyse de nitrates dans un solvant, il est possible de comparer les données obtenues lors des expériences afin de valider les méthodes employées. De plus, cela permet d'évaluer l'impact des résultats ainsi que le chemin à suivre pour optimiser la photolyse en milieu solide à partir de celle en milieu aqueux.

2.3.1. Montage expérimental

Le montage utilisé pour la photolyse en milieu aqueux a subi de nombreuses améliorations au cours du projet. En effet, le but premier étant de déterminer la présence de photolyse dans les conditions choisies, le montage de départ était assez élémentaire. Par la suite, les différentes

études réalisées ont nécessité l'élaboration d'un montage plus complexe afin de s'assurer de la validité des données acquises. La Figure 14 illustre les différentes composantes du montage.

Il fut alors possible de constater que la position de la lampe par rapport à l'échantillon devait être optimisée afin d'avoir le faisceau le plus focalisé possible et d'une taille appropriée à la grosseur de la cellule utilisée. En ce qui concerne cette dernière, il s'agit d'une cellule possédant un trajet optique de 10 mm et fabriquée en quartz Suprasil®. Elle permet donc le passage des longueurs d'onde comprises entre 200 et 2500 nm, ce qui peut donner lieu à la réalisation de la photolyse des nitrates. Cette cellule est installée dans un support en cuivre qui est en contact avec les deux faces non polies afin de favoriser un meilleur échange thermique et de permettre une régulation de la température de l'échantillon durant la photolyse.

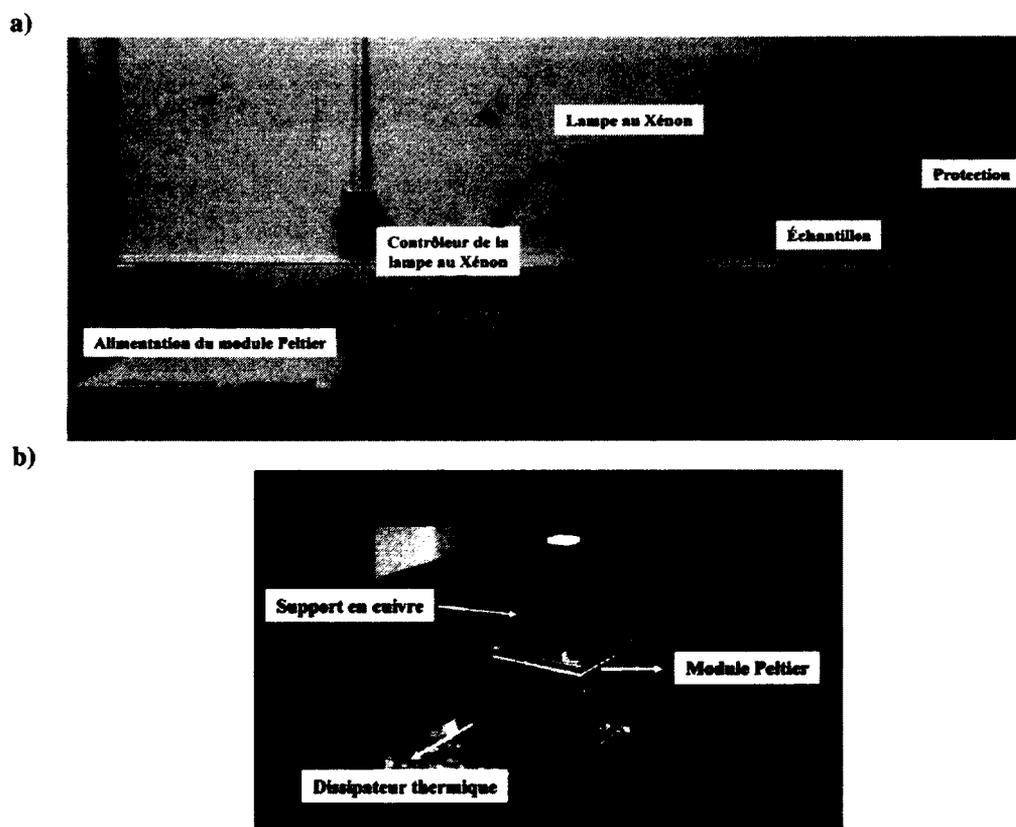


Figure 14. Illustration du a) montage expérimental et du b) système de refroidissement utilisés pour la photolyse en milieu aqueux

Effectivement, dans le but d'éviter l'augmentation de température provoquée par l'intensité de la lampe au xénon sur la cellule en quartz, un module Peltier a été utilisé pour refroidir le porte-échantillon et son contenu. En appliquant un courant électrique, il est possible d'obtenir une différence de température et donc de refroidir la surface où le support en cuivre est installé. De l'autre côté, un dissipateur thermique muni d'un ventilateur est mis en place afin d'évacuer la chaleur créée. L'utilisation du module Peltier permet ainsi de contrôler la température de la solution de nitrates avec une précision et une exactitude de ± 2 K. L'ensemble du montage contient ainsi tous les éléments essentiels à la réalisation de l'expérience sans toutefois accéder à une collecte continue des mesures effectuées.

2.3.2. Appareil de détection

Afin de ne pas trop s'écarter de la représentation environnementale voulant être étudiée, une méthode de détection n'altérant pas la solution analysée et n'impliquant l'ajout d'aucun autre produit a été favorisée. La spectroscopie ultraviolet-visible (Agilent 8453) a donc été utilisée pour la collecte des données lors de la photolyse en milieu aqueux. La Figure 15 illustre les différents spectres obtenus lors des diverses expériences.

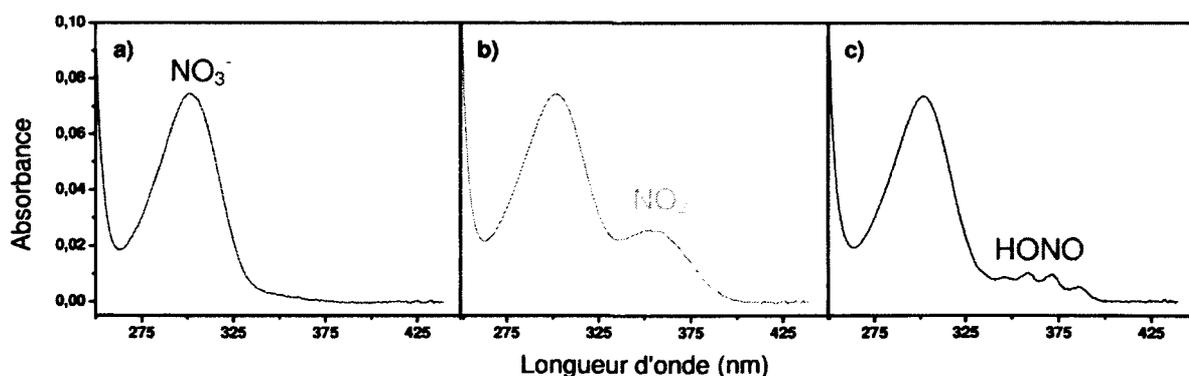


Figure 15. Spectres UV-Visibles obtenus dans le cadre de la photolyse des nitrates en milieu aqueux et présentant en a) la solution initiale de nitrates issue d'une solution de HNO_3 0.01 M à pH 7.0, en b) l'apparition des nitrites après photolyse de a) et en c) l'apparition de l'acide nitreux après photolyse d'une solution de HNO_3 0.01 M tamponnée à pH 2.0 avec du KOH

La Figure 15a) montre le spectre initial pour une solution de HNO_3 0.01M à un pH d'environ 7.0. L'acide nitrique se retrouve donc sous sa forme dissociée et l'ion nitrate est observé en spectroscopie UV-Visible. Les parties b) et c), quant à elles, représentent deux produits de photolyse obtenus, soit le NO_2^- à pH neutre et le HONO à pH acide. Les spectres illustrés contiennent alors un mélange de nitrates et du produit de photolyse présent dans les conditions utilisées. L'appareil de détection permet donc de suivre la variation des réactifs et l'apparition des produits après un intervalle de temps prédéterminé sans corrompre la poursuite de la photolyse. Les résultats présentés illustrent ainsi seulement le temps de réaction et excluent les périodes de collectes de données.

2.4. Photolyse en milieu solide

La photolyse en milieu solide est essentielle à la conception et à la visualisation du problème présent dans l'environnement. Étant donné que la reproduction des conditions présentes dans les régions polaires est difficile en laboratoire, il est parfois nécessaire de se tourner vers un système qui permet d'obtenir les circonstances requises dans des conditions plus contrôlées sans représenter exactement le milieu naturel. En plus de retrouver les nitrates dans la glace, la photolyse en phase solide permet aussi de représenter l'entourage dans lequel les nitrates sont présents dans l'atmosphère à des valeurs de basses températures et de faibles pressions, soit dissous ou adsorbés sur des particules de glace. Le contrôle des divers paramètres expérimentaux permet donc d'étudier les mécanismes réactionnels de manière plus détaillée d'un point de vue quantitatif.

2.4.1. Montage expérimental

Dans le but de répondre aux critères demandés pour étudier la photolyse en milieu solide, le montage expérimental doit contenir de nombreux éléments pour remplir l'ensemble des fonctions nécessaires. Contrairement à l'élaboration de ce type d'expérience en milieu aqueux, la

photolyse dans la glace prend place dans un système très sophistiqué. L'ensemble du système est donc constitué de trois enceintes en acier inoxydable (Johnson ultravac) juxtaposées et qui possèdent des pressions différentes. La chambre d'analyse est équipée d'une pompe turbomoléculaire (Varian V300-ice) permettant d'atteindre une pression de 10^{-8} torr et d'une tige cryogénique (cryostat à cycle fermé d'hélium APD, DE-202B) qui minimise la pression jusqu'à une valeur avoisinant les 10^{-10} torr. Le substrat utilisé est un cristal de platine de 10 mm de diamètre et possédant une épaisseur de 1 mm. Un canon ionique à l'argon (Thermo Electron VG, EX03) est employé pour nettoyer ce dernier en cas de besoin. Il est également possible de contrôler la température du cristal par chauffage résistif sur une plage de 35 à 1300 K à l'aide d'un thermocouple de type K possédant une précision et une exactitude de ± 0.02 K. Un spectromètre de masse à quadrupôle (Balzers Prisma QMS 200) est aussi disponible pour effectuer l'analyse du gaz résiduel dans la chambre principale et pour réaliser des mesures de désorption thermique (TPD).

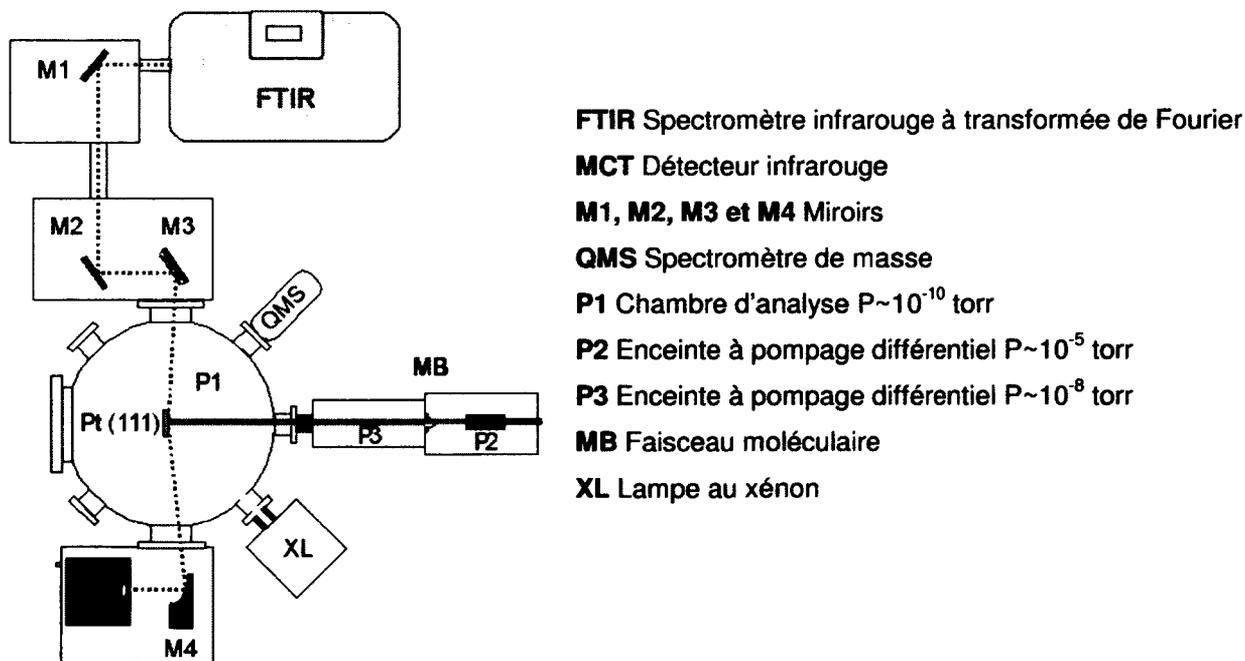


Figure 16. Schéma du montage expérimental utilisé pour la photolyse en milieu solide

La même lampe au xénon que celle utilisée durant l'étude de la photolyse en phase aqueuse est installée de manière à traverser un port optique transparent à l'ultraviolet et illuminer directement le cristal de platine situé dans la chambre à vide. Tout comme en milieu aqueux, il est nécessaire de limiter le chauffage du substrat dû à l'intensité de la lampe. Cette dernière est donc utilisée à une puissance de 500 W et combinée à l'emploi d'une plaque en aluminium installée à l'intérieur de la chambre. En effet, une plaque de 10 cm de long, 3 cm de large et 2 mm d'épaisseur et qui possède un trou de 4.5 mm de diamètre prend place à proximité du cristal. Cela permet de limiter l'augmentation de température à une valeur de 95 K et ainsi éviter la désorption des produits déposés. Tout semble donc être en place pour préparer les échantillons nécessaires à la réalisation d'expériences photochimiques.

2.4.2. Appareil de détection

Pour analyser la composition des films présents sur le substrat, dont la méthode de préparation sera expliquée dans la prochaine section, la spectroscopie infrarouge par réflexion absorption (RAIRS) est utilisée lors de la photolyse en milieu solide. Cette méthode de détection a été choisie étant donné que les échantillons à analyser sont très minces et que l'absorbance par spectroscopie UV-Visible aurait été de très faible intensité. Les spectres IR sont donc obtenus *in situ* à angle rasant ($\sim 85^\circ$) suite au parcours de la lumière provenant de l'appareil (Nicolet Nexus 670). Cette dernière est dirigée et focalisée sur le cristal à l'aide d'une série de miroirs à position variable pour être ensuite envoyée vers le détecteur refroidi à l'azote liquide. La résolution des spectres est de 4 cm^{-1} sur une plage de nombre d'onde variant de 650 à 8000 cm^{-1} . L'acquisition comprend toujours 256 spectres qui sont moyennés afin de favoriser le ratio signal/bruit et le logiciel d'acquisition effectue la transformée de Fourier automatiquement lors de la collecte. La Figure 17 présente quelques spectres obtenus en phase solide. Il est donc possible de constater que l'ajout d'eau vient modifier le spectre de l'acide nitrique en diminuant la présence de la bande principale de HNO_3 ($\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$) au profit des bandes de l'ion NO_3^- (1040 , 1270 et 1420 cm^{-1}). (25) En effet, la dissociation de l'acide est favorisée dans ces conditions et elle devient de

plus en plus importante en fonction de l'augmentation du pourcentage d'eau dans le film mixte. Le chapitre 4 présentera plus en détail ces différentes notions.

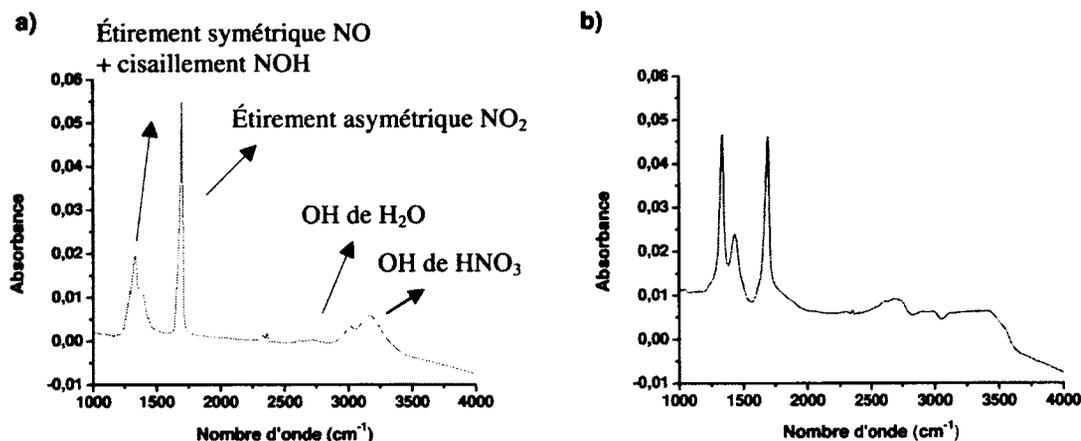


Figure 17. Spectres IR obtenus dans le cadre de la photolyse des nitrates en milieu solide présentant en a) l'acide nitrique et en b) un mélange d'acide nitrique et d'eau à une température de 95 K

Tout compte fait, la méthode d'analyse utilisée en phase condensée permet d'observer les changements dus à la photolyse selon une période de temps prédéterminée, comme cela est le cas en milieu aqueux. De plus, il est possible d'analyser les résultats en n'utilisant que les temps de réaction et ainsi éviter les problèmes d'interprétation causés par la collecte de données.

2.4.3. Techniques et types de dépôts

Le montage expérimental est donc un ensemble d'éléments complexes qui permet d'effectuer les études désirées. Par contre, il faut tout d'abord être en mesure de préparer convenablement les échantillons à analyser. Lors de l'utilisation de ce genre de système, il est possible d'employer différentes méthodes de déposition afin d'obtenir plusieurs types de films qui sont nécessaires à la réalisation de la photolyse.

2.4.3.1. Techniques de déposition

Lors des différentes expériences réalisées, deux techniques de déposition ont été utilisées. Il s'agit du dépôt par l'emploi d'un faisceau moléculaire et de celui effectué par l'augmentation de la pression partielle de la chambre d'analyse.

L'utilisation d'un faisceau moléculaire est une technique de déposition permettant de former un faisceau collimé à partir d'une vapeur ayant une distribution angulaire cosinusoidale et une distribution de vitesse s'apparentant à celle de Maxwell-Boltzmann. La calibration de ce type de dépôts impliquant l'eau peut être effectuée en suivant la désorption de ceux-ci par TPD. En effet, la première bicouche d'eau sur le platine est plus fortement liée et donc elle désorbe à une température plus élevée. (25) De cette façon, le flux du faisceau moléculaire peut être déterminé en observant la saturation de cette bande de désorption et il est exprimé en termes de monocouches/seconde (MC/s). Néanmoins, l'acide nitrique ne peut être calibré de cette manière étant donné l'absence de séparation entre la bande de la première couche et la bande des couches supplémentaires. De ce fait, il est nécessaire d'utiliser un modèle numérique basé sur les équations de Fresnel. (25) Les coefficients de Fresnel interviennent dans la description des phénomènes de réflexion-réfraction présents à l'interface de deux milieux possédant des indices de réfraction différents. Le modèle de Fresnel pour RAIRS utilise les paramètres d'entrée suivants :

- Angle d'incidence
- Épaisseur de l'échantillon
- Paramètres optiques de la glace ou de l'acide nitrique pur (indice de réfraction et coefficient d'absorption)
- Paramètres du détecteur (bornes et résolution)

Le graphique suivant présente la différence entre l'expérience et la routine numérique :

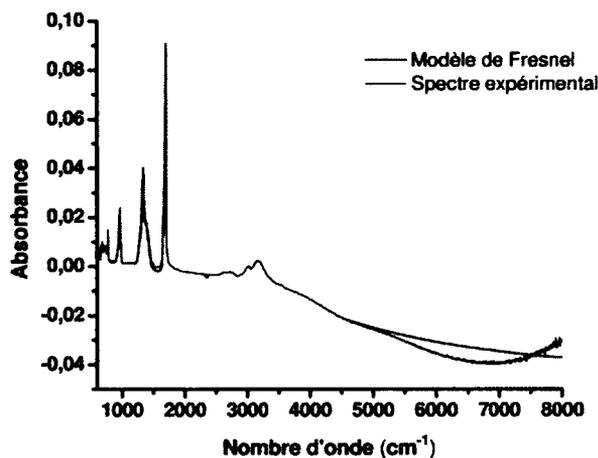


Figure 18. Comparaison entre le modèle de Fresnel et l'expérience pour un film de 50 monocouches d'acide nitrique pur à 80 K

La comparaison entre les résultats du modèle de Fresnel et les spectres expérimentaux mène à un accord semi-quantitatif qui permet l'interprétation des effets optiques et la détermination de l'épaisseur absolue des films étudiés. Le flux mesuré pour l'utilisation de l'acide nitrique est donc de 0.05 MC/s.

L'autre technique de déposition consiste à augmenter la pression partielle de la chambre d'analyse. Effectivement, en introduisant de la vapeur dans l'enceinte principale, il y a adsorption des molécules sur les parois froides avec une probabilité d'adsorption près de l'unité. (26) Le cristal de platine se retrouve donc couvert du produit introduit et l'épaisseur du film obtenu dépend de la pression partielle atteinte ainsi que du temps de dépôt. Étant donné que la présence de glace sur l'ensemble des pièces présentes dans la chambre empêche l'utilisation du TPD, il est possible de déterminer le flux de ce type de dépôt à base d'eau par interférométrie infrarouge. De ce fait, en utilisant la routine numérique, le flux calculé est de 0.1 MC/s pour H₂O à une pression de 1×10^{-7} torr.

2.4.3.2. Types de films

Lors des différentes expériences réalisées, deux types d'échantillons ont été étudiés dans le cadre de la photolyse des nitrates en milieu solide. Tout d'abord, des films purs de HNO_3 ont été déposés sur le substrat de platine à l'aide de la technique mettant en jeu le faisceau moléculaire.

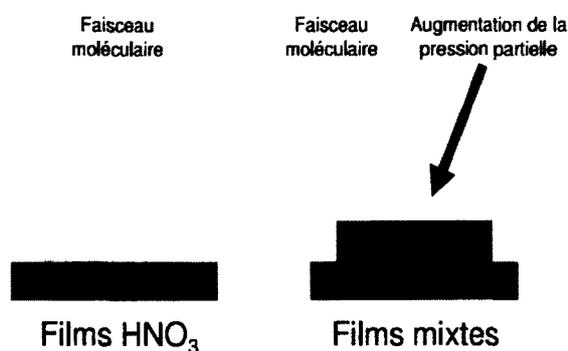


Figure 19. Représentation schématique des types de dépôts utilisés lors de la photolyse des nitrates en milieu solide

Par la suite, des films mixtes d'acide nitrique et d'eau ont été préparés où les deux techniques de déposition ont été nécessaires pour produire ce type de dépôts. En effet, l'acide nitrique a été introduit par le faisceau moléculaire, comme lors des films à un composant, alors que l'eau a été déposée en augmentant la pression partielle de la chambre d'analyse. Étant donné que les films désirés devaient être le plus homogènes possible, les dépôts étaient simultanés et de même durée. Bien sûr, il est tout à fait plausible que des défauts soient présents, mais cela n'a pas été vérifié et il a été spéculé que les films ne présentaient pas d'hétérogénéités de composition.

En ce qui concerne la détermination de l'épaisseur des échantillons, les films composés de HNO_3 dépendent seulement du temps de dépôt puisque le flux du faisceau moléculaire est connu pour ce produit. Pour ce qui est des films mixtes, il est possible de calculer le nombre de monocouches attendu pour le dépôt de l'acide nitrique par le faisceau et celui prévu pour l'eau

déposée par l'augmentation de la pression partielle. De cette façon, le nombre de monocouches totales peut être estimé et la fraction des composants du film préparé peut être trouvée.

Par conséquent, la présentation des diverses composantes relatives aux montages expérimentaux pour les deux milieux réactionnels montre qu'un vaste éventail de possibilités ont été envisagées et que les éléments retenus semblent correspondre aux besoins du projet. Les travaux pratiques en laboratoire peuvent donc débiter et cela en commençant par l'étude de la photolyse en milieu aqueux afin d'être en mesure de mieux comprendre les résultats obtenus lors des expériences en phase condensée.

CHAPITRE 3. EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES À L'ÉTUDE PHOTOCHEMIE DES NITRATES DANS LA GLACE : PHOTOLYSE EN MILIEU AQUEUX

Préalablement aux étapes cruciales du projet, il est essentiel d'effectuer les analyses préliminaires afin de valider les expériences envisagées et de vérifier l'efficacité de la source lumineuse choisie pour ces expériences. En effet, la réalisation de photolyse en milieu aqueux et l'étude des différents facteurs pouvant influencer les réactions photochimiques sont primordiales au bon déroulement des étapes subséquentes du projet. La photolyse de solutions aqueuses se situe à la base de la compréhension du problème et l'analyse des résultats obtenus permettra de comparer et de contraster avec les observations qui seront faites en milieu solide.

De ce fait, il est important de vérifier l'influence de la nature du réactif (c.-à-d. sels de nitrates vs acide nitrique), de la concentration, du pH et de la température. Dans ce chapitre, il sera donc question de ces différents facteurs et du raisonnement relatif aux diverses observations.

3.1. Revue de la littérature

Tout d'abord, il est crucial de vérifier les apports se retrouvant dans la littérature et concernant le projet encouru. Dans le cas des réactions photochimiques impliquant des solutions de nitrates, différentes études ont été réalisées afin de comprendre les divers facteurs pouvant influencer les taux de même que la nature des produits de photolyse. Le Tableau 5 présente quelques résultats obtenus qui permettent de visualiser les effets relatifs à certains éléments.

Il est donc possible de constater que l'utilisation d'une longueur d'onde se situant alentour de 200 nm, et qui affecte la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, mène à la production de l'ion peroxyinitrite ONOO^- comme produit majoritaire. (7, 27) Par contre, la photolyse effectuée à une plus grande valeur de λ permet d'obtenir deux produits soient NO_2 et NO_2^- . Cependant, en optant pour la technique de

piégeage des radicaux en tant que méthode d'analyse, il s'avère que le produit favorisé est NO_2^- tout comme cela est le cas lors de la réaction à la surface. (12, 16)

Tableau 5. Synthèse des résultats de la littérature concernant la photolyse des nitrates en milieu aqueux

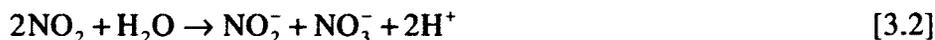
#	Réactifs	Concentration (M)	Source lumineuse	Méthode d'analyse	Produits obtenus	Références
1	NaNO_3	0.0005	Laser ($\lambda=229$ nm)	Spectroscopie UV Raman	NO_2^-	(28)
2	NaNO_3	0.01	Lampe Hg-Xe avec filtre ($\lambda=313 \pm 10$ nm)	Spectroscopie UV-Visible Colorimétrie	NO_2^-	(19)
3	NaNO_3	1	Lampes Hg et Cd avec filtres ($\lambda < 315$ nm)	Colorimétrie	NO_2^-	(29)
4	NaNO_3		Lampe Xe avec filtre ($\lambda > 200$ nm)	Spectroscopie FTIR de la surface	NO_2	(12)
5	NaNO_3 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01-6	Lampe Hg avec filtres ($\lambda=310 \pm 10$ nm)	Spectroscopie UV-Visible	NO_2^-	(30)
6	KNO_3	0.0001	Lampe avec filtre ($\lambda > 190$ nm)	Spectroscopie Microdensimétrie	ONOO^- NO_2 ONOOH	(27)
7	KNO_3	0.014	Laser ($\lambda=200$ nm)	Spectroscopie d'absorption	ONOO^-	(7)
8	NO_3^-	0.001-0.01	Lampe Xe avec filtre ($\lambda > 290$ nm)	Technique de piégeage des radicaux libres	NO_2^- NO_2	(16)

Par ailleurs, Daniels et al. (31) ont analysé l'effet de l'addition de piègeurs et ils en ont conclu que ceux-ci affectaient la cinétique et le mécanisme des réactions encourues lors de la photolyse. Il en est de même pour les travaux de Roca et al. (30) où ces chercheurs sont parvenus aux mêmes conclusions. La photolyse de NO_3^- en solution aqueuse sans la présence de piègeurs permet donc l'obtention de l'ion nitrite comme produit dominant de photolyse. (19, 28, 29, 30) Toutefois, cela peut être expliqué par deux réactions impliquant NO_2 et qui peuvent prendre place en absence d'éléments de piège. (27, 29)

1- Recombinaison



2- Transformation



De ce fait, il est possible que NO_2 soit le produit majoritaire, mais qu'il soit difficile de détecter sa présence étant donné sa réactivité élevée. Il sera donc intéressant de vérifier si les rendements quantiques ainsi que le rapport de branchement déterminés par P. Warneck et C. Wurzinger (16) sont bel et bien de $(9.2 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ pour NO_2 , $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ pour NO_2^- et de $9 \text{NO}_2 : 1 \text{NO}_2^-$ respectivement (Chapitre 1).

Pour les travaux réalisés dans le cadre de ce projet, la détection des taux et des produits de photolyse sera effectuée par spectroscopie dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Le graphique suivant illustre le coefficient d'extinction molaire des nitrates en milieu aqueux ainsi que celui de NO_2^- sous sa forme basique et acide.

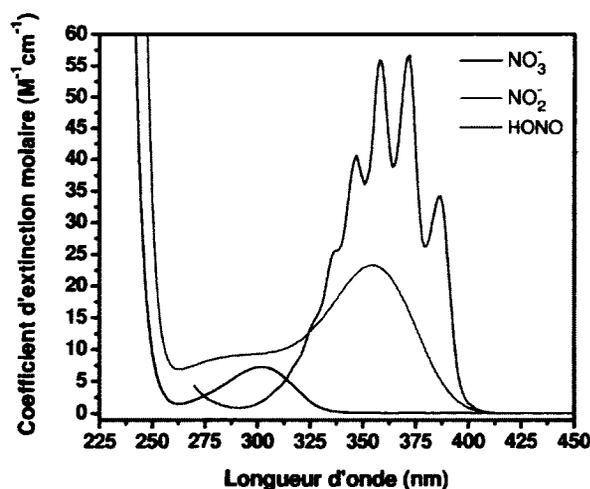


Figure 20. Coefficient d'extinction molaire d'une solution de 0.01 M de KNO_3 dans l'eau à TPN (ions nitrates), d'une solution de 0.01 M de NaNO_2 dans l'eau à TPN (ions nitrites) et de l'acide nitreux (32)

De façon analogue aux nitrates, l'ion NO_2^- possède également deux bandes principales d'absorption. Aux environs de 205 nm, il y a la première bande possédant un coefficient maximal de $5500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, puis la seconde bande se situe vers 355 nm avec un maximum de $22.90 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. (8) Cependant, il est possible d'attribuer une troisième bande à $\lambda \sim 300 \text{ nm}$ et cette dernière possède un coefficient d'extinction molaire maximal $\epsilon_{\text{max}} = 10.90 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. (14) L'acide nitreux, quant à lui, possède de nombreuses bandes dans la région située entre 300 et 400 nm. Les différents maxima se situent à 347, 358, 372 et 387 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 34.2, 56.6, 55.9 et 40.7 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ respectivement. Il est également possible de distinguer un épaulement à 338 nm possédant un coefficient de $25.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. (32) De plus, le spectre de HONO montre une progression vibronique de 1048 cm^{-1} qui pourrait être caractéristique de $\nu(\text{N}-\text{O})$ dans l'état excité.

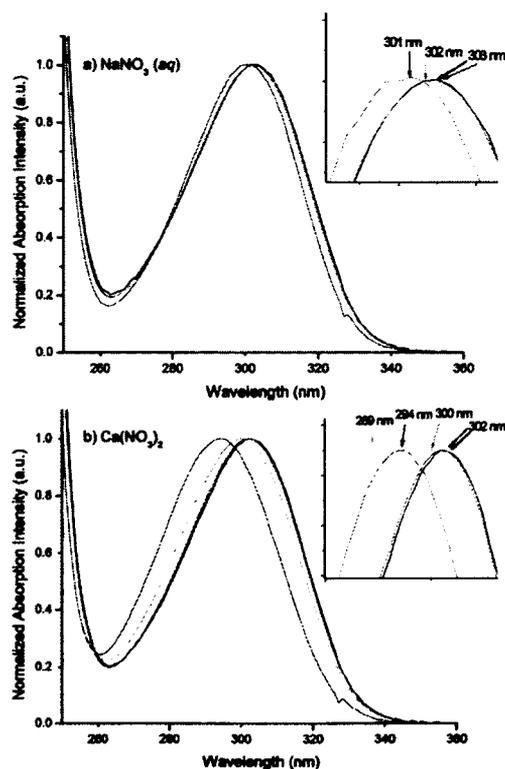


Figure 21. Dépendance du coefficient d'extinction molaire en fonction de la nature du soluté et de la concentration pour des valeurs de a) 0.01 (noir), 0.1 (rouge), 1.0 (vert) et 6.2 M (bleu) et b) 0.01 (noir), 0.1 (rouge), 1.0 (vert), 6.0 (bleu) et 14.9 M (bleu pâle) (30)

De plus, il est possible d'analyser la variation de l'absorptivité molaire selon divers facteurs. En effet, le coefficient d'extinction molaire peut varier en fonction de la longueur d'onde ainsi que de la nature du soluté et du solvant. Récemment, une étude de la variation de ϵ en fonction de la concentration des solutions de nitrates a été effectuée par Roca et al. (30) et la Figure 21 présente les résultats obtenus. Il semble donc y avoir un déplacement du maximum de la bande située à 300 nm suite à une variation de la concentration de la solution. De plus, la nature du soluté semble entrer en jeu et affecter l'amplitude de la différence de ces changements.

L'absorptivité molaire est également dépendante de la température. En effet, L. Chu et C. Anastasio (33) ont travaillé sur ce sujet et la Figure 22 illustre les résultats qu'ils ont obtenus :

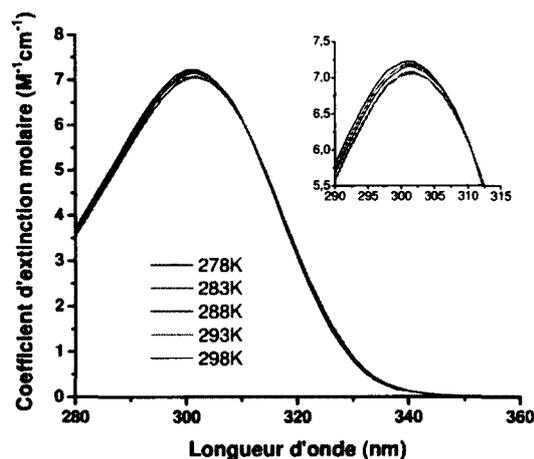


Figure 22. Dépendance du coefficient d'extinction molaire en fonction de la température (33)

Il est possible de constater que le coefficient d'extinction molaire de NO_3^- change légèrement en fonction de la température sur la plage examinée. Effectivement, le maximum d'intensité de la bande située à 300 nm diminue plus la température augmente. De plus, la valeur de ϵ ne semble pas présenter de dépendance significative avec la température à 313 nm où l'absorptivité molaire moyenne est de $5.31 \pm 0.03 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ entre 276 et 298 K.

À la lumière des conclusions pouvant être faites à partir des résultats de la littérature, le produit possiblement observé lors des expériences à venir devrait être NO_2^- étant donné les méthodes

employées. De plus, la variation de la température ne devrait pas impliquer un changement significatif au niveau du spectre UV-visible tout comme une variation de la concentration. Néanmoins, l'effet sur la cinétique de la réaction de photolyse des nitrates est peut-être tout autre et il est donc temps de vérifier cela.

3.2. Expériences préliminaires

La première étape du projet consistait en l'exécution d'expériences de photolyse en milieu aqueux à partir de solutions à base de sels de nitrate ou d'acide nitrique. Bien sûr, l'élément primordial était de réussir à effectuer des réactions photochimiques à partir de solutions aqueuses puisque cette étape s'avérait être l'ingrédient déclencheur à la poursuite du projet. Suite à la réalisation de ces expériences visant à valider l'utilisation d'une source polychromatique au xénon pour la photolyse, il fut possible de mettre en place des méthodes afin d'analyser les données et de mieux comprendre les facteurs impliqués.

3.2.1. Première tentative de photolyse des nitrates

Avant toute autre expérience, il était fondamental de vérifier que l'investissement de temps et d'argent allait permettre de mener à bien le projet sur la photolyse. À l'aide d'un montage rudimentaire, les différentes solutions furent illuminées à tour de rôle et analysées par spectroscopie ultraviolet-visible au fil du temps. Il fut alors possible de détecter un changement par rapport au spectre initial et cela pour les mélanges à base de sels de nitrates tout comme ceux préparés avec de l'acide nitrique.

3.2.1.1. Nitrate de potassium

Tout d'abord, en utilisant un sel de nitrate (KNO_3 , 0.01 M dans l'eau à TPN), il fut possible de constater la présence de photolyse suite à l'apparition d'un produit de réaction. En effet, une nouvelle bande centrée à 355 nm survient lors de la photolyse des nitrates et elle augmente en

fonction du temps de réaction. Après vérification avec les données de la littérature et le spectre UV-Visible d'un sel de nitrite (Figure 20), il s'avère que la bande observée provient de l'absorption de l'ion nitrite NO_2^- , tout comme cela était attendu. (8)

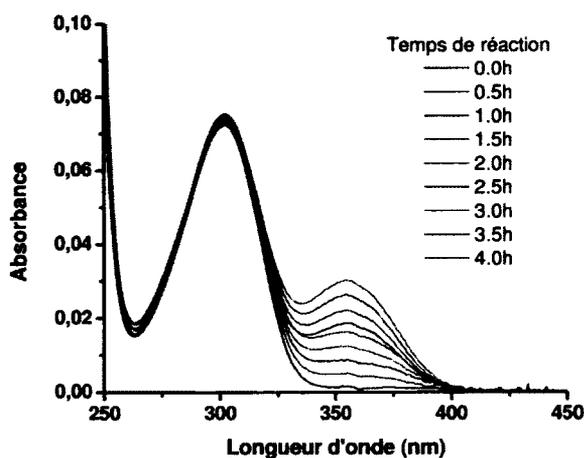


Figure 23. Photolyse d'une solution de KNO_3 , 0.01 M dans l'eau à TPN

3.2.1.2. Acide nitrique

Du côté de l'utilisation de l'acide nitrique comme réactif de base, une solution de HNO_3 , 0.01 M dans l'eau à TPN a été utilisée pour vérifier la présence de photolyse. Au lieu d'observer une seule bande à 355 nm, plusieurs bandes furent obtenues.

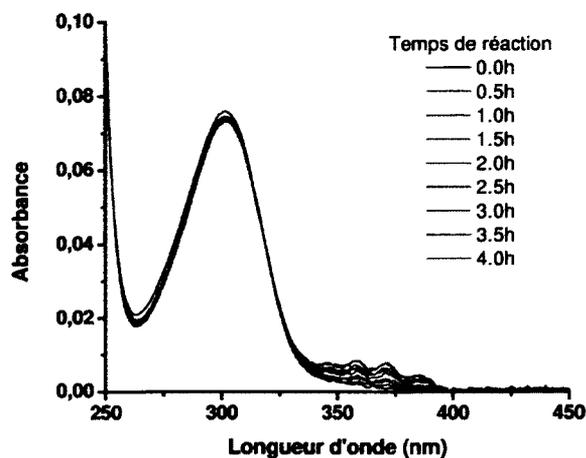


Figure 24. Photolyse d'une solution de HNO_3 , 0.01 M dans l'eau à TPN

Bien que la photolyse semble plus lente, il y a néanmoins un produit qui est obtenu et en quantité proportionnelle au temps de réaction. Selon les travaux de C. Anastasio et L. Chu (32), le spectre obtenu est caractéristique à l'acide nitreux. Étant donné le pH acide du milieu réactionnel, il est plausible de penser que l'ion nitrite se retrouve bel et bien sous sa forme protonée et que HONO soit observé. Toutefois, puisque le pKa de l'acide nitreux est de 3.25 à 298 K et que le pH de l'échantillon est de 2, il semble y avoir coexistence des deux produits avec une majorité de la forme acide face à la forme ionique (Figure 25, panneau du bas). (34)

3.2.2. Décomposition des spectres UV-Vis des solutions de nitrates photolysées

Pour la photolyse à partir d'un sel de nitrate tout comme celle à base d'acide nitrique, il est possible de constater que la bande située à 300 nm qui est issue de l'ion NO_3^- ne diminue pas de la façon attendue face à l'apparition de l'ion NO_2^- ou de l'acide nitreux, HONO. En effet, si l'ion nitrate est bel et bien le précurseur de l'ion nitrite, la bande à 300 nm devrait diminuer en fonction du temps de photolyse, à mesure que le réactif est consommé par la réaction de photolyse. Par contre, en regardant la Figure 20, il est évident que le spectre de l'ion nitrite n'est pas nul à 300 nm et qu'il contribue à l'absorbance de cette zone spectrale lors de la photolyse, masquant ainsi la disparition des réactifs par photolyse. Il est donc nécessaire de décomposer les spectres d'absorbance afin d'identifier les contributions des réactifs et des produits de photolyse. Pour ce faire, l'apport des nitrates (réactifs) et des nitrites (produits) est déterminé (Figure 25, en haut, à gauche) et le spectre du total des courbes est recomposé à partir de celui des composantes de la solution pour vérifier l'accord avec le spectre expérimental (Figure 25, en haut, à droite). Une procédure analogue est effectuée pour interpréter les spectres UV-Vis des échantillons d'acide nitrique photolysés où les composantes individuelles des nitrates et de l'acide nitreux (Figure 25, en bas, à gauche) sont utilisées pour recomposer le spectre des solutions après photolyse (Figure 25, en bas, à droite).

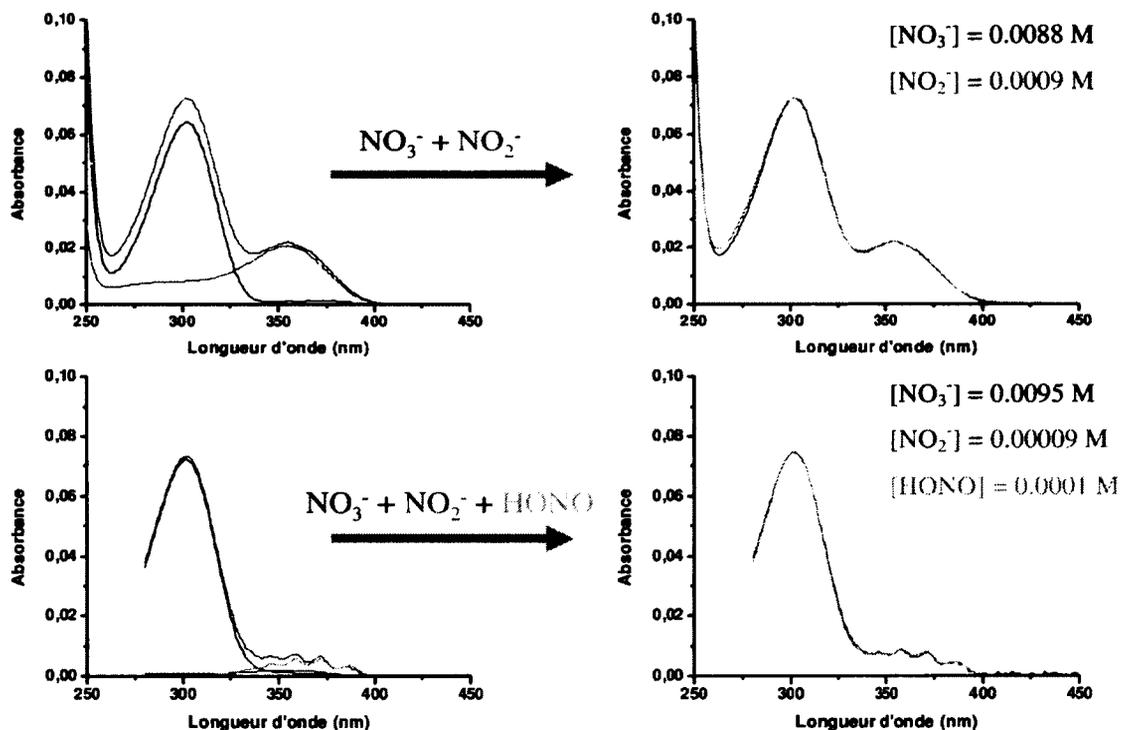


Figure 25. Décomposition des spectres UV-Visibles de solutions irradiées de 0.01 M de KNO_3 dans l'eau à TPN (panneau du haut) et de solutions irradiées de 0.01 M de HNO_3 dans l'eau à TPN (panneau du bas) afin d'extraire les concentrations des réactifs (NO_3^-) et des produits (NO_2^- , panneau du haut et $\text{NO}_2^- + \text{HONO}$, panneau du bas)

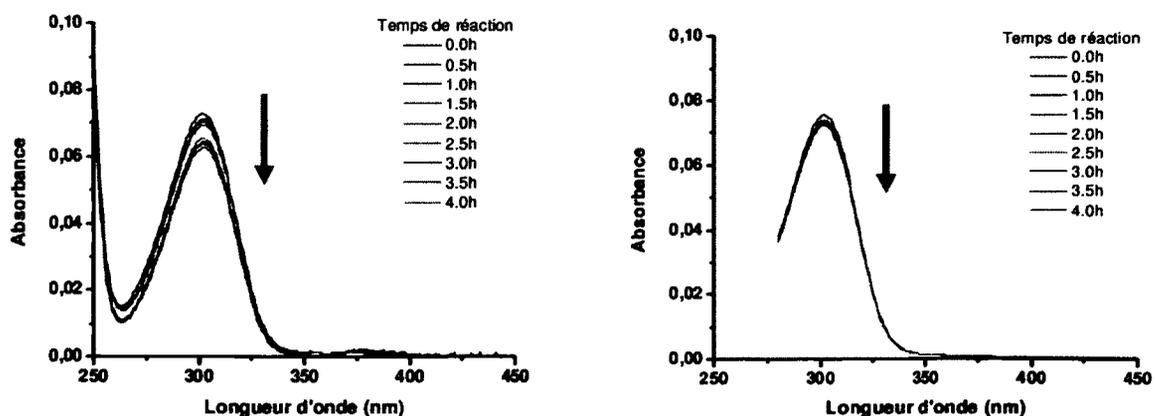


Figure 26. Contribution de la bande à 300 nm pour des solutions irradiées de 0.01 M de KNO_3 dans l'eau à TPN (à gauche) et pour des solutions irradiées de 0.01 M de HNO_3 dans l'eau à TPN (à droite) illustrant la diminution de l'absorbance des nitrates en fonction du temps de réaction

Par la suite, il est possible de soustraire la part de NO_2^- et HONO dans le spectre expérimental et de visualiser la diminution de la bande à 300 nm en fonction de l'augmentation de la quantité de produits selon le temps de photolyse (Figure 26). La variation de l'absorbance due aux ions nitrates (réactifs) et aux ions nitrites, sous forme ionique ou acide (produits), est alors obtenue en fonction du temps pour l'utilisation d'un sel de nitrate ou d'acide nitrique comme source de nitrates (Figure 27).

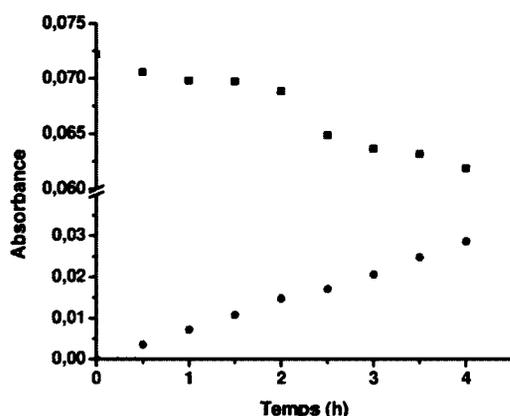


Figure 27. Variation de l'absorbance due aux nitrates (carrés noirs) et aux nitrites (cercles rouges) pour des solutions irradiées de 0.01 M de KNO_3 dans l'eau à TPN en fonction du temps de réaction

3.2.3. Calcul du taux de photolyse

À partir des données obtenues lors des expériences préliminaires en milieu aqueux, il est possible de déterminer le taux de photolyse du phénomène étudié. Pour ce faire, il est nécessaire d'exprimer la diminution de l'absorbance due aux ions nitrates et l'augmentation de celle due aux ions nitrites, ou de l'acide nitreux, en termes de concentration de ces espèces en solution. Le coefficient d'extinction molaire étant connu pour ces espèces, le graphique des concentrations de nitrates et de nitrites lors de la photolyse de KNO_3 peut être obtenu tel que décrit à la Figure 28. L'analyse de la cinétique de la réaction permet alors de déterminer la vitesse de réaction (k_0) pour une réaction d'ordre zéro et d'obtenir que $k_0 = (0.035 \pm 0.002) \text{ M h}^{-1}$. Il est également possible d'interpréter les résultats à l'aide d'une cinétique de premier ordre et de constater que le

résultat est très similaire puisque le coefficient de vitesse (k_1) est $(0.036 \pm 0.009) \text{ h}^{-1}$. Il semble donc, à ce stade, que la réaction de photolyse des nitrates agisse soit selon une cinétique d'ordre zéro ou du premier ordre. Le même cheminement peut être utilisé pour la photolyse à base de HNO_3 pour obtenir un taux de photolyse du même ordre de grandeur.

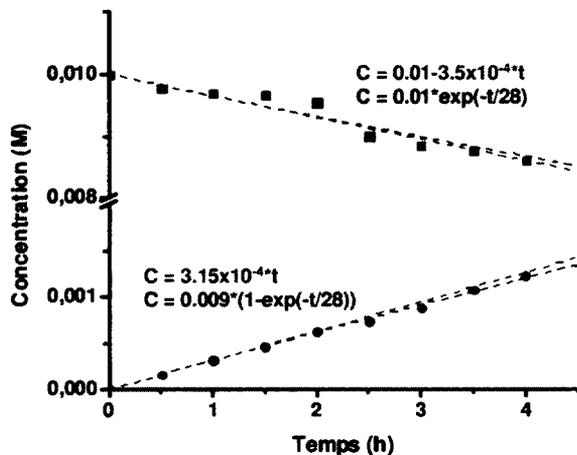


Figure 28. Variation de la concentration des nitrates et des nitrites en fonction du temps de réaction et analyse de la cinétique de la réaction de photolyse de solutions de 0.01 M de KNO_3 dans l'eau à TPN

En observant les équations de cinétique obtenues à la Figure 28, il est possible de constater la présence d'un facteur affectant la valeur du coefficient relatif aux équations des produits de photolyse. Effectivement, l'intégration des lois de vitesse des réactions d'ordre zéro et du premier ordre peut être exprimée selon les formules suivantes où R représente les réactifs et P les produits :

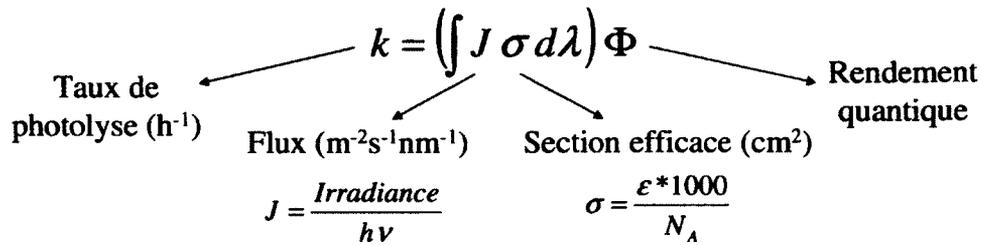
Ordre zéro $[R(t)] = [R_0] - kt$ et $[P(t)] = [P_0] + kt$

Premier ordre $[R(t)] = [R_0] \exp(-kt)$ et $[P(t)] = [R_0] \{1 - \exp(-kt)\}$

Ainsi, il s'avère qu'un facteur de 0.9 entre en jeu dans chacune des équations de cinétique des photoproduits. Cela signifie donc que 90% des produits de photolyse sont des nitrites et que le rapport de branchement est de 9 : 1 pour NO_2^- en faveur des autres produits de réaction. Par

conséquent, il semble que ce résultat soit contraire à ce qui est reporté dans la littérature, mais il n'en demeure pas moins que les réactions [3.1] et [3.2] peuvent expliquer ces observations. En effet, il est possible que NO_2 soit le photoproduit majoritaire, mais que sa forte réactivité empêche d'observer sa présence dans le milieu, tel que mentionné précédemment. D'un autre côté, il est également plausible que le rapport de branchement déterminé par P. Warneck et C. Wurzinger (16) ne corresponde pas aux observations réalisées en laboratoire, étant donné l'absence de piègeurs de radicaux dans la méthode d'analyse utilisée. Cela semblait effectivement permettre la détection du NO_2 , alors que l'ion nitrite était observé lors de l'utilisation d'une méthode différente. De plus, les conditions expérimentales étant différentes de celles de la littérature, cela peut aussi influencer la valeur du rendement quantique de chaque réaction et donc mener à un ratio différent.

Néanmoins, suite à l'obtention d'un taux de photolyse expérimental, il est possible d'effectuer une estimation du taux de photolyse théorique à partir des constantes physiques connues et des caractéristiques de la lampe au xénon. En effet, la connaissance du flux de photons (J) et de la section efficace d'absorption (σ) est essentielle afin de comparer les données obtenues en laboratoire à celle de la littérature. En utilisant l'équation $k_\lambda = J_\lambda \sigma_\lambda \Phi$, il est possible de calculer le taux de photolyse à une longueur d'onde précise. Le flux de photon représente la quantité de photons émis en fonction du temps et cette valeur est représentative de la source lumineuse employée. En ce qui concerne la section efficace, il s'agit de la probabilité d'absorption des photons par la surface. La multiplication de ces deux valeurs permet donc d'obtenir le nombre de photons absorbés par la surface. De ce fait, le produit de ce résultat par le rendement quantique indique le nombre de molécules photolysées, c'est-à-dire le taux de photolyse. Il semble donc important de déterminer ces deux valeurs afin d'obtenir une estimation du taux de photolyse théorique de la réaction photochimique des nitrates. Dans le cas présent, il est nécessaire d'utiliser la formule suivante, étant donné l'utilisation d'une source lumineuse possédant une large plage de longueurs d'onde, et d'effectuer les étapes décrites ici-bas.



Étape 1 : Détermination du spectre d'irradiance de la lampe au xénon

Le spectre de la lampe est fourni par le manufacturier (Figure 13), mais il est nécessaire de corriger la valeur de la puissance avec celle mesurée en laboratoire, tel que mentionné précédemment. (20) Dans le cas présent, la puissance de la lampe au xénon est de 13 W et le spectre d'irradiance est donc ajusté pour obtenir, par intégration numérique, l'irradiance empirique (en W/m^2) :

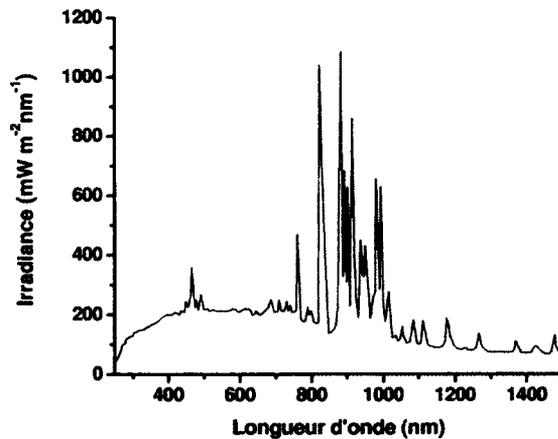


Figure 29. Estimation empirique du spectre d'irradiance de la lampe au xénon

Étape 2 : Détermination du flux de photons et de la section efficace d'absorption

Par la suite, il est possible de déterminer le flux de photons en utilisant l'irradiance obtenue et en divisant celle-ci par $h\nu$, comme indiqué dans la formule du taux de photolyse théorique.

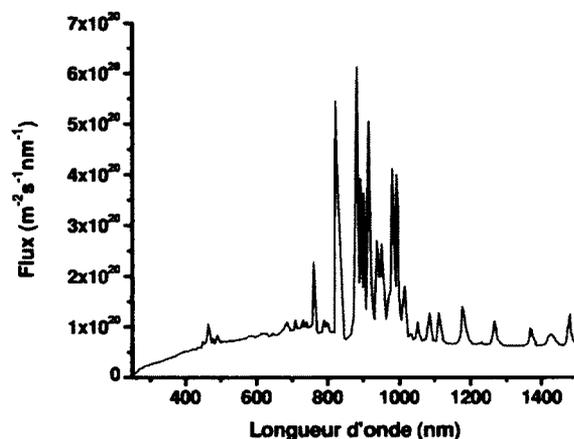


Figure 30. Estimation empirique du flux de photons émis par la lampe au xénon

La section efficace d'absorption peut également être calculée à partir du coefficient d'extinction

molaire selon la formule $\sigma = \frac{\epsilon * 1000}{N_A}$ où N_A est le nombre d'Avogadro.

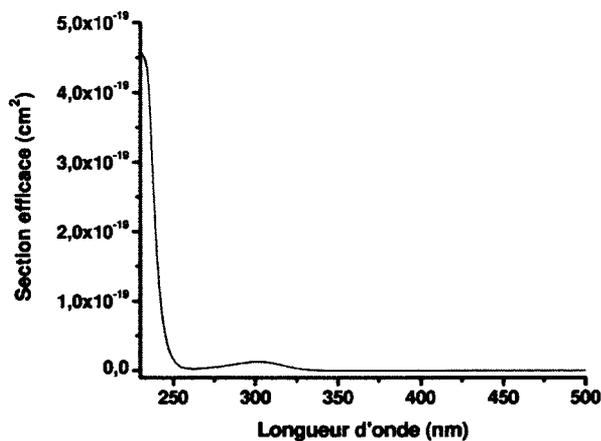


Figure 31. Détermination de la section efficace d'absorption à partir du spectre de l'extinction molaire de l'ion nitrate en solution aqueuse à TPN

Sur la Figure 31, il est possible de constater que la section efficace d'intérêt est la faible bande située autour de 300 nm attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Étape 3 : Intégration numérique du rendement du taux d'absorption

L'étape 3 commence par la multiplication du flux de photons par la section efficace d'absorption sur l'ensemble des longueurs d'onde.

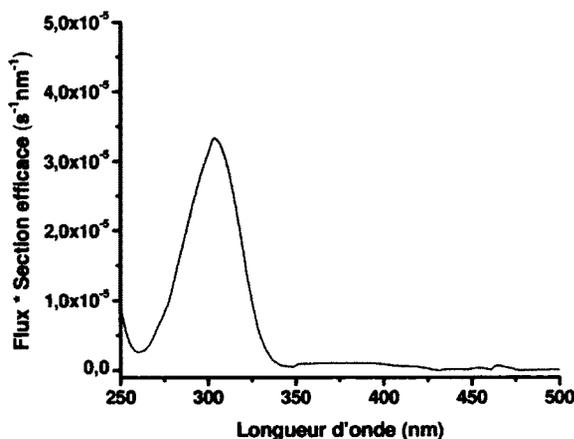


Figure 32. Détermination du taux théorique d'absorption à partir de la multiplication du flux de photons par la section efficace

Il est ensuite possible d'intégrer ce résultat sur toute la plage analysée afin d'obtenir le taux théorique d'absorption qui est de 0.0015 s^{-1} .

Étape 4 : Multiplication par le rendement quantique et évaluation théorique du taux de photolyse

En utilisant le rendement quantique total pour les réactions de photolyse des nitrates, le taux de photolyse peut être déterminé :

$$(\Phi_{\text{NO}_2} + \Phi_{\text{NO}_2^-}) = 0.01 \text{ à } T = 295 \text{ K}$$

$$k = 0.0015 \text{ s}^{-1} * 0.01 = 1.5\text{E-}5 \text{ s}^{-1}$$

$$k = (0.054 \pm 0.005) \text{ h}^{-1}$$

Il est alors possible de comparer la valeur obtenue avec celle de la vitesse de réaction expérimentale pour une cinétique d'ordre zéro, soit $k_0 = (0.035 \pm 0.002) \text{ M}\cdot\text{h}^{-1}$, ainsi qu'avec le coefficient de vitesse expérimental $k_1 = (0.036 \pm 0.009) \text{ h}^{-1}$ relatif à une cinétique du premier

ordre. Il s'avère que le taux théorique est cohérent avec les données expérimentales bien qu'il soit légèrement supérieur. Cela peut être expliqué par la présence d'une atténuation de l'irradiance de la lampe lors du passage dans la cuvette contenant l'échantillon. Effectivement, les parois en quartz et la solution absorbent une partie de la lumière, ce qui peut diminuer légèrement le taux de photolyse expérimental. Il est également intéressant d'observer que la valeur du rendement quantique total déterminé par Warneck et Wurzinger (16) semble être en accord avec les résultats expérimentaux, bien que le rendement final de NO_2^- est supérieur à celui de NO_2 , tel que discuté précédemment. Malgré tout, la concordance entre les résultats obtenus en laboratoire et ceux de la littérature étant encourageante, il est donc possible de passer à l'échelon suivant et de cerner davantage la cinétique de la réaction.

3.3. Variation de la concentration

Dans le but de clarifier la cinétique des réactions photochimiques des nitrates en milieu aqueux, une étude de la variation de la concentration initiale de NO_3^- a été réalisée. La Figure 33 illustre les résultats obtenus lors de la photolyse de solutions aqueuses possédant des concentrations de 0.01, 0.02 et 0.05 M dans l'eau à TPN.

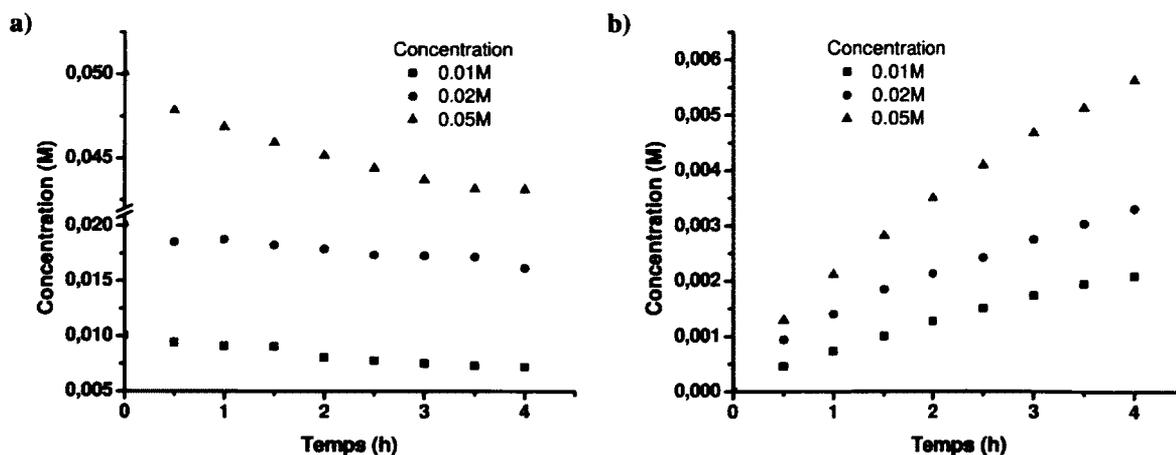


Figure 33. Variation de la concentration a) des nitrates et b) des nitrites en fonction du temps de réaction pour des solutions possédant des concentrations initiales de KNO_3 de 0.01, 0.02 et 0.05 M dans l'eau à TPN

L'analyse de la vitesse initiale de la réaction a donc été effectuée afin de déterminer l'influence de la concentration. En effet, la vitesse de réaction peut être exprimée de la façon suivante pour les cinétiques d'ordre zéro et du premier ordre où R représente les réactifs et P les produits :

Ordre zéro Vitesse de réaction $\equiv -d[R(t)]/dt = d[P(t)]/dt = k$

Premier ordre Vitesse de réaction $\equiv -d[R(t)]/dt = d[P(t)]/dt = k[R(t)]$

De ce fait, en calculant la valeur de la pente au tout début de la réaction et en reportant cette valeur en fonction de la concentration (Figure 34), il est possible de constater si la vitesse est proportionnelle à la concentration de nitrates.

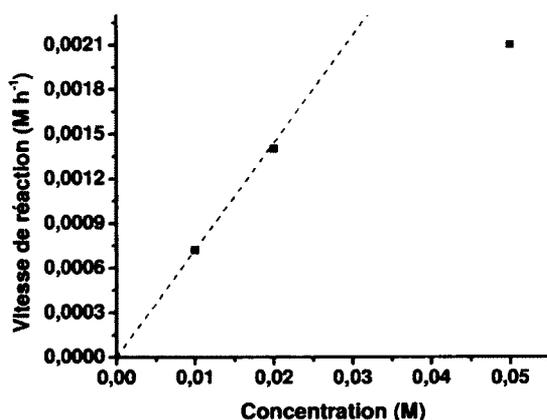
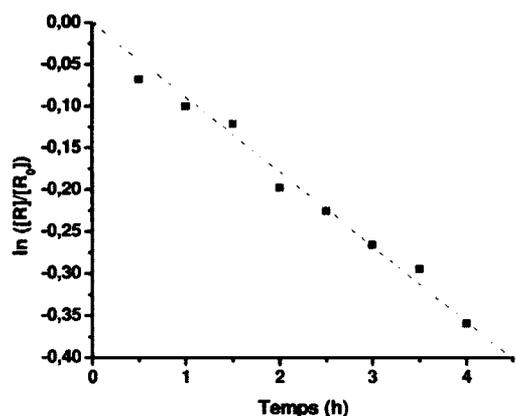


Figure 34. Variation de la vitesse de réaction initiale en fonction de la concentration de solutions de nitrates

Dans le cas présent, la vitesse de réaction semble être affectée par la concentration de la solution et la cinétique de premier ordre apparaît être respectée aux basses concentrations. Il apparaît donc approprié d'analyser les résultats en se basant sur une cinétique du premier ordre.

Pour des cinétiques de ce genre où la concentration des réactifs décroît exponentiellement avec le temps, un graphique du logarithme népérien du rapport de la concentration instantanée sur la concentration initiale en fonction du temps de réaction devrait donner une droite. Ce graphe a été

construit et il est illustré à la Figure 35 pour une concentration initiale de KNO_3 de 0.01 M dans l'eau à TPN. Il est à noter que la valeur du coefficient de vitesse est supérieure à celle mesurée lors de l'analyse du taux de photolyse et que cela est causé par un pH différent de la solution. De plus amples détails seront donnés sur ce point dans la section 3.5.

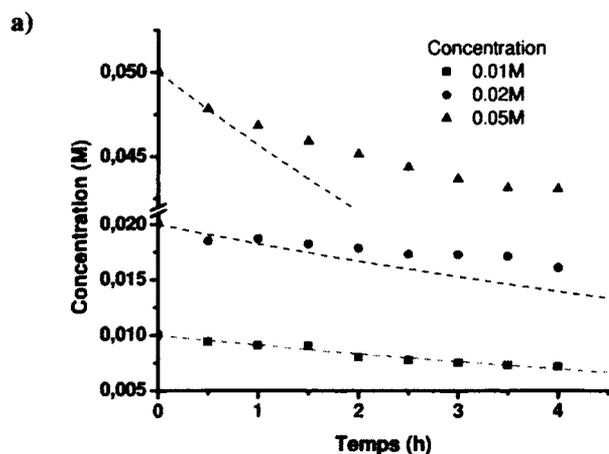


Équation :

$$\ln([R]/[R_0]) = -(1/11.2)*h$$

Figure 35. Logarithme népérien du rapport de la concentration instantanée sur la concentration initiale en fonction du temps de réaction pour une concentration initiale de KNO_3 de 0.01 M dans l'eau à TPN

Par la suite, la valeur du coefficient de vitesse obtenue pour la concentration de 0.01 M a été utilisée pour tracer les équations relatives aux deux autres valeurs de concentration. Tout comme mentionné précédemment, un rapport de branchement de 90% pour les produits de photolyse a été utilisé lors de la comparaison des résultats avec l'équation de la cinétique de la réaction.



Équations :

$$C = 0.01 * e^{(-h/11.2)}$$

$$C = 0.02 * e^{(-h/11.2)}$$

$$C = 0.05 * e^{(-h/11.2)}$$

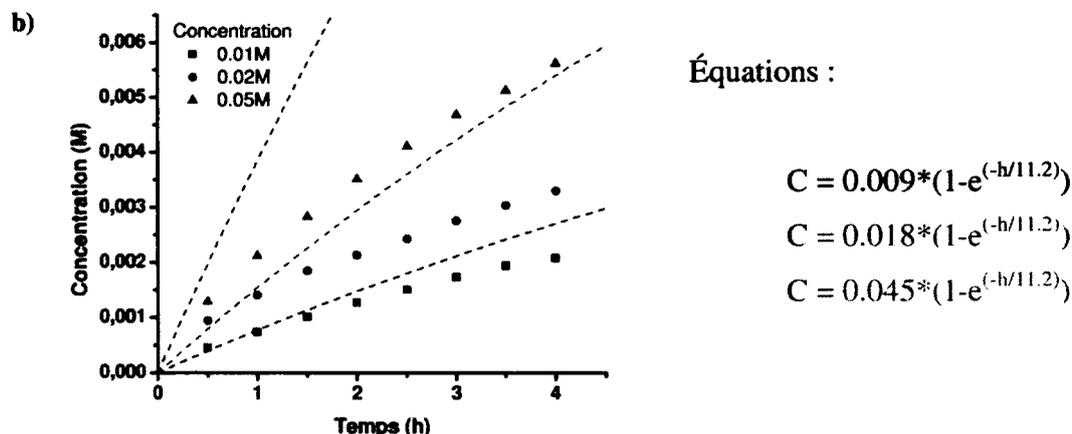


Figure 36. Variation de la concentration a) des nitrates et b) des nitrites en fonction du temps de réaction pour des solutions de 0.01, 0.02 et 0.05 M de KNO_3 dans l'eau à TPN avec analyse de la cinétique de la réaction

Alors qu'il n'existe qu'un faible écart entre l'équation de cinétique et les données expérimentales à 0.01 M, l'écart par rapport aux comportements attendus par de simples cinétiques du premier ordre est beaucoup plus important pour les résultats des autres solutions plus concentrées. Il s'avère que le taux de photolyse expérimental pour les solutions de 0.02 M et de 0.05 M de KNO_3 ne semble pas être proportionnel à celui obtenu avec la solution de 0.01 M. Afin d'expliquer ce résultat, il est intéressant de se pencher sur l'évaluation de la concentration à utiliser. Effectivement, la Figure 37 présente la transmittance de la solution en fonction de sa concentration pour une cuvette possédant une longueur d'un centimètre.

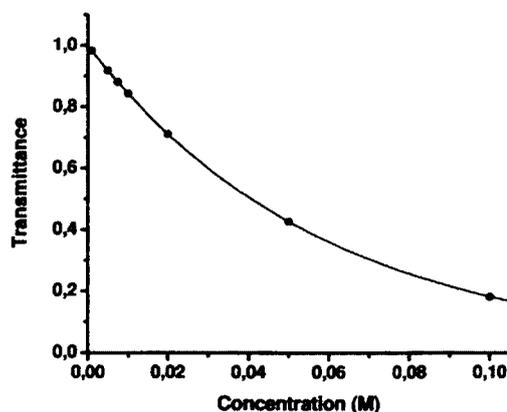


Figure 37. Variation de la transmittance au maximum d'absorbance ($\lambda_{\text{max}} \sim 300 \text{ nm}$) pour des solutions de KNO_3 dans l'eau à TPN en fonction de la concentration pour une cuvette de 1 cm

Ainsi, les solutions de 0.02 M et 0.05 M possèdent une transmittance d'environ 70% et 45% respectivement. En conséquence, la solution n'est pas illuminée de manière homogène et cela peut affecter grandement la vitesse de photolyse. Cela explique l'écart observé à hautes concentrations dans les Figures 34 et 36. Il est donc essentiel d'utiliser des concentrations possédant au moins 80% de transmittance. De ce fait, l'analyse de la concentration a été réalisée à nouveau avec des solutions à 0.005 M, 0.0075 M et 0.01 M et les concentrations de nitrates ainsi que de nitrites mesurées par spectroscopie UV-Vis sont présentées à la Figure 38 en fonction du temps d'irradiation.

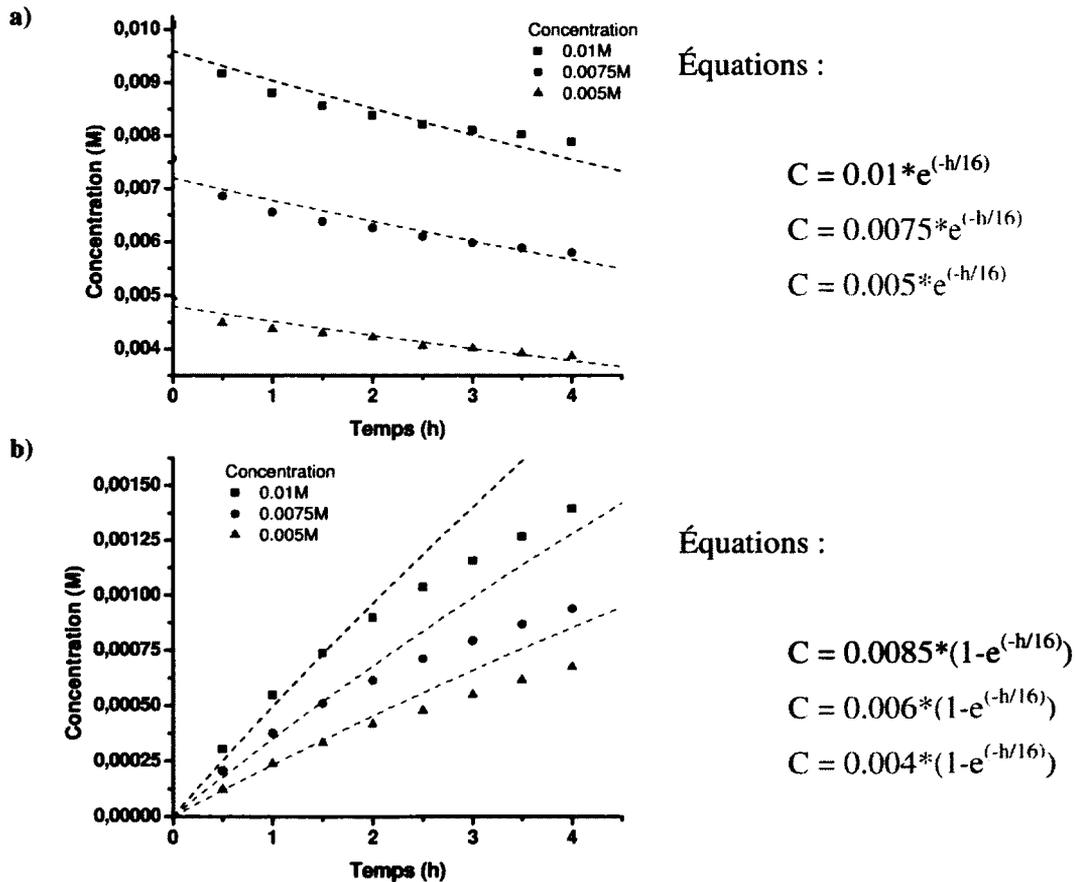


Figure 38. Variation de la concentration a) des nitrates et b) des nitrites en fonction du temps de réaction pour des solutions de 0.01, 0.0075 et 0.005 M de KNO₃ dans l'eau à TPN avec analyse de la cinétique de la réaction

Il est donc possible de constater qu'en utilisant des concentrations suffisamment faibles pour permettre une irradiation homogène de toute la solution, la réaction apparaît être du premier ordre. Il est cependant intéressant de remarquer que le rapport de branchement des photoproduits se situe entre 80 et 85% et que le coefficient de vitesse est différent de celui calculé lors de l'étude précédente. Cela peut être expliqué par l'utilisation de solutions non tamponnées et donc d'un pH pouvant varier entre les différents échantillons. De plus, il existe un écart entre les données expérimentales de la concentration des nitrites et l'équation de cinétique après un certain temps de photolyse, ce qui pourrait être dû à la transformation des produits ou même à la photolyse de ceux-ci. Il semble alors pertinent de se pencher sur l'effet de la présence de nitrites dans la solution.

3.4. Influence de la présence des nitrites

Afin d'étudier l'effet de la présence de nitrites sur la photolyse des nitrates, des expériences ont été effectuées sur des solutions mixtes de NO_2^- et NO_3^- . Suite à la soustraction de la concentration initiale des nitrites (0.00125 M), les données obtenues ont été comparées avec les résultats de la photolyse sans présence initiale de NO_2^- et sont présentées à la Figure 39.

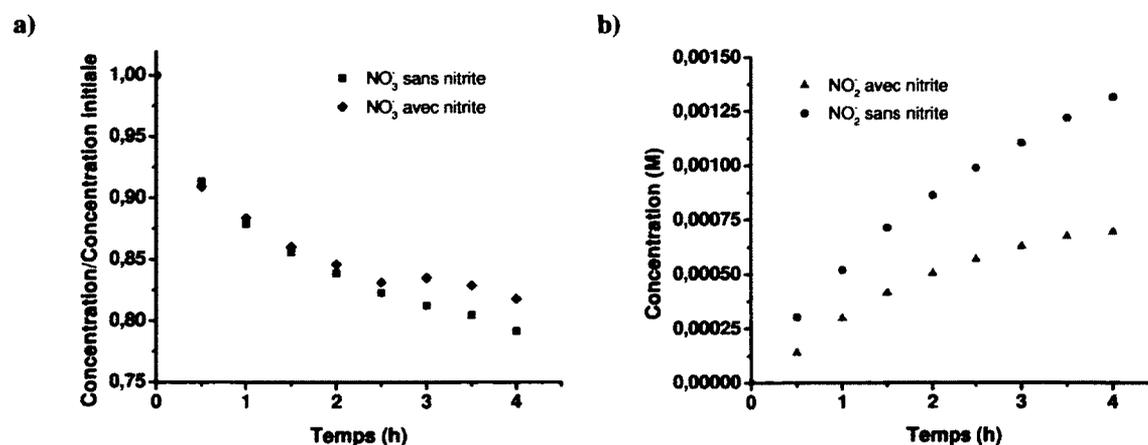


Figure 39. Variation a) du rapport concentration instantanée sur concentration initiale des nitrates et b) de la concentration des nitrites en fonction du temps de réaction

Il est donc possible de constater que la vitesse d'apparition des nitrites semble plus lente en présence de NO_2^- dans la solution initiale. Effectivement, l'augmentation de la bande à 355 nm est moins rapide que dans une solution contenant uniquement des nitrates alors que la diminution de la bande centrée à 300 nm demeure similaire, pour les deux premières heures, à celle de la photolyse dans des solutions contenant initialement que des nitrates. Ainsi, il est possible d'associer cet effet à la présence de photolyse des produits obtenus selon les équations suivantes (8, 35) :



De plus, il peut y avoir oxydation de l'ion nitrite suite à la formation d'un radical hydroxyle :



Bien sûr, plusieurs autres réactions peuvent être présentes et le schéma suivant illustre le photoprocessus primaire ainsi que les réactions subséquentes survenant lors de la photolyse de NO_2^- .

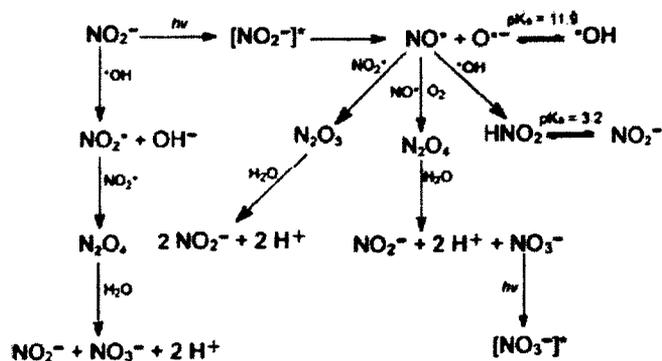


Figure 40. Représentation des différentes réactions possibles lors de la photolyse de l'ion nitrite en solution (8)

Toutefois, bien que la photolyse des nitrites puisse contribuer à cette différence, une autre réaction peut entrer en jeu et expliquer l'écart entre les deux séries de données. Effectivement, le retour de NO_2^- sous sa forme initiale NO_3^- peut représenter le facteur provoquant cet effet. (19)



De ce fait, les deux expériences comparées présenteraient une variation de la concentration des nitrates plus faible que celle qui serait observée sans cette réaction. Étant donné la faible quantité de nitrites en solution lors du début de la photolyse, les résultats sont donc comparables entre la solution contenant initialement du NO_2^- et celle n'en possédant pas. Par contre, après deux heures de photolyse, la concentration du produit de réaction est supérieure et l'écart entre les données s'accroît.

Malgré tout, bien que les deux facteurs soient possibles, il est difficile de déterminer celui qui domine la transformation des nitrites. Afin de tenter de clarifier ce point tout en s'assurant d'une meilleure reproductibilité des résultats, il semble intéressant de se tourner vers des solutions tamponnées et d'essayer de comprendre l'effet du pH dans toute cette histoire.

3.5. Variation du pH

Comme il fut possible de le constater dans la section 3.2, les produits de photolyse peuvent être observés sous forme ionique tout comme sous forme acide. Évidemment, cela dépend du pH de la solution aqueuse utilisée et c'est une des raisons qui fait que différents échantillons ont été préparés. Bien sûr, le but premier de cette étude était d'être en mesure d'expliquer les variations des coefficients de vitesse à l'aide de solutions tamponnées et donc d'être reproductible peu importe le pH. Pour cela, une solution d'acide nitrique a été diluée dans l'eau puis du KOH a été ajouté jusqu'à l'obtention du pH désiré. Par la suite, le volume a été complété avec de l'eau afin de conserver une concentration de 0.01 M en nitrates pour l'ensemble des solutions.

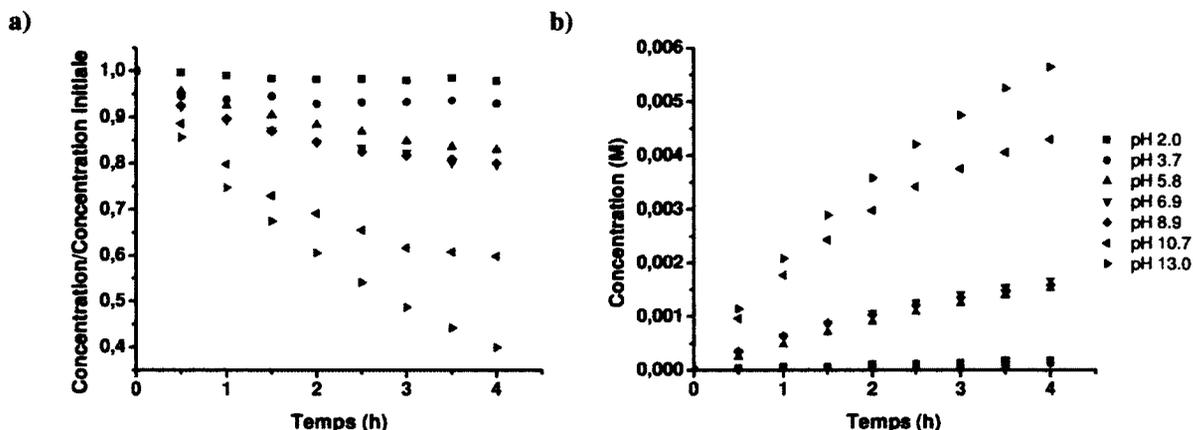


Figure 41. Variation a) du rapport concentration instantanée sur concentration initiale des nitrates et b) de la concentration des nitrites en fonction du temps de réaction pour des solutions à différents pH

La photolyse a ensuite été réalisée à chaque pH et la Figure 41a) présente la concentration des nitrates, alors que la Figure 41b) illustre la concentration des nitrites, en fonction du temps de la réaction. Il est donc possible de constater que plus le pH est basique, plus la réaction semble rapide. Il est toutefois essentiel de considérer que les produits obtenus à pH 2.0 et 3.7 sont un mélange de HONO et NO_2^- étant donné le pKa de 3.25 de l'acide nitreux.

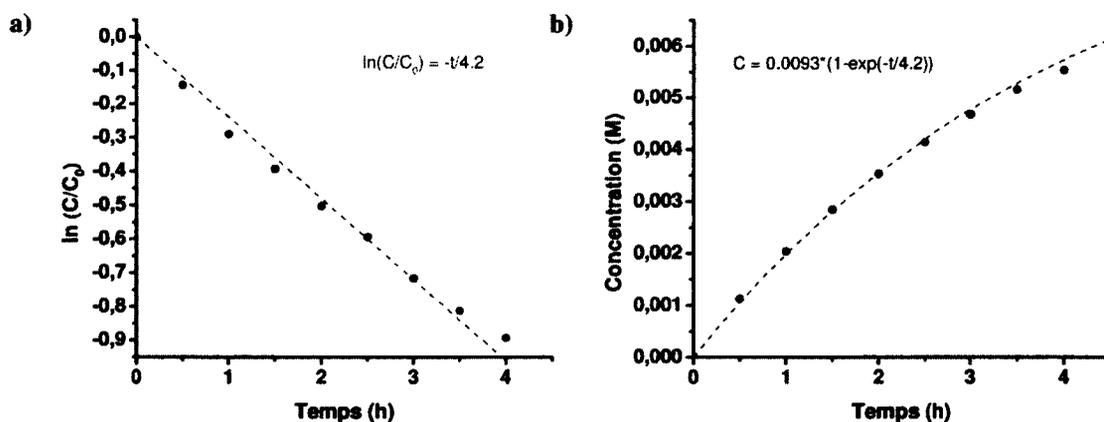


Figure 42. Analyse de la cinétique de la réaction en effectuant a) le logarithme népérien du rapport de la concentration instantanée sur la concentration initiale des nitrates pour une solution de $\text{HNO}_3 + \text{KOH}$ de 0.01 M dans l'eau à TPN avec un pH de 13.0 et b) en reportant l'équation sur l'évolution de la concentration des nitrites avec un rapport de branchement de 93% pour les produits de photolyse

Par la suite, il est possible d'extraire la valeur du coefficient de vitesse pour les réactions menant à la production d'ions nitrites et d'acide nitreux. En effet, en appliquant la même méthode que celle employée à la section 3.3 qui consiste à établir l'équation de cinétique pour les réactions du premier ordre, l'évaluation du taux de photolyse peut être réalisée en fonction de chacun des différents pH.

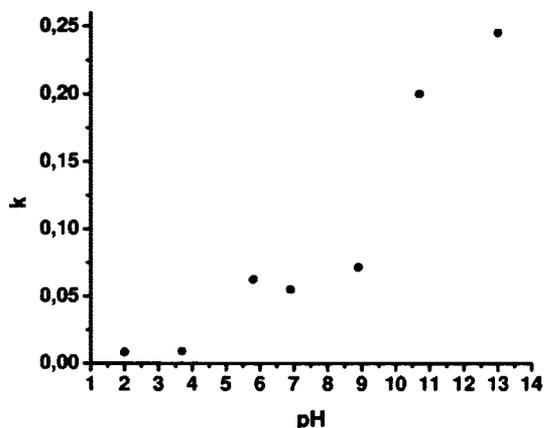


Figure 43. Variation du taux de photolyse (k) en fonction du pH de la solution

Le taux de photolyse semble donc très faible à des valeurs de pH plus basses que 4.0, pour ensuite augmenter de pH 4.0 à 5.8. Puis, il atteint un plateau qui perdure jusqu'au pH 8.9. Ensuite, une nouvelle augmentation survient et la vitesse de photolyse est très rapide pour une solution de nitrates à pH 13.0. De façon analogue, Daniels et al. (31) ont étudié la variation du taux de photolyse en suivant la formation des nitrites en fonction du pH et les résultats qu'ils ont obtenus sont présentés à la figure suivante :

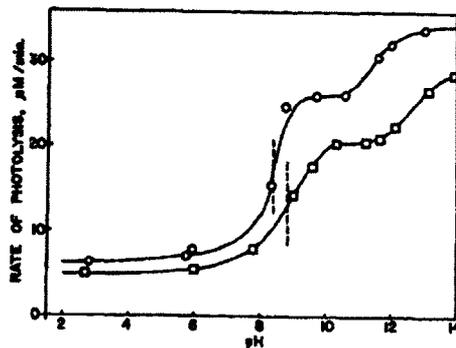


Figure 44. Étude de la variation du taux de photolyse en fonction du pH (31)

Tout comme dans le cas présent, ils ont constaté la présence d'une rapide augmentation entre la solution neutre et celle à un pH d'environ 10. Par contre, étant donné le plus grand nombre de mesures, ils ont pu constater la présence d'un plateau à cette valeur, puis une seconde augmentation à haute concentration de OH^- (pH 11 à 13). Afin d'expliquer ces résultats, ils ont associé le comportement aux pH 8-10 à des changements dus au processus de recombinaison tel que présenté à la section 3.4. Puis, de pH 11 à 13, la variation a pu être corrélée avec l'ionisation du radical hydroxyle qui se produit à un pK de 11.9. Cela a donc pour effet d'augmenter le rendement quantique de la formation des nitrites selon les réactions suivantes :



Bien que la cinétique d'ordre un semble correspondre aux données obtenues à pH 13.0, des écarts sont visibles pour les autres valeurs de pH, tout comme cela était le cas lors de l'étude de la variation de la concentration. De ce fait, il est possible d'associer cette différence à la photolyse des produits engendrés lors de la réaction. En effet, la photolyse des nitrites, expliquée à la section 3.4, implique qu'une augmentation de la concentration des nitrites accentue l'écart entre l'équation de cinétique et les données expérimentales. Étant donné la production plus élevée de NO_2^- à un pH plus basique, les résultats observés ne correspondent pas à l'effet provoqué par la photolyse des nitrites puisque la comparaison est meilleure à une valeur de pH plus élevée. Toutefois, selon les travaux de Dubowski et al. (19), la réaction [3.3] serait plus rapide en milieu acide où elle prendrait alors la forme suivante :



Donc, cela pourrait expliquer la variation observée entre l'équation de cinétique et les données expérimentales à une faible valeur de pH. De plus, il est également important de considérer la recombinaison de l'ion nitrite en ion nitrate. Effectivement, la différence entre les résultats

pourrait être associée au retour des nitrites en nitrates vu que cela affecte également la concentration de nitrates. Ainsi, le taux de photolyse calculé à partir de la disparition des nitrates serait faussé dès le départ et l'erreur serait conservée lors de l'évaluation de ce coefficient sur l'apparition des nitrites. Par ailleurs, cet effet paraît être plus important après deux heures de photolyse où la concentration en nitrite semble être significative. Somme toute, il est tout de même important de considérer que l'allure des courbes obtenues peut être expliquée par un mélange de plusieurs éléments.

L'étude de la variation du pH a également permis de confirmer que la photolyse à un pH plus élevé que 4.0 menait à l'obtention de NO_2^- comme produit majoritaire. En effet, le graphique illustrant la variation du rapport de branchement des photoproduits détectés par spectroscopie UV-Visible en fonction du pH a été tracé (Figure 45) et l'analyse de la cinétique de la réaction a indiqué que l'ion nitrite représentait 80% et plus des produits formés suite à la disparition des nitrates.

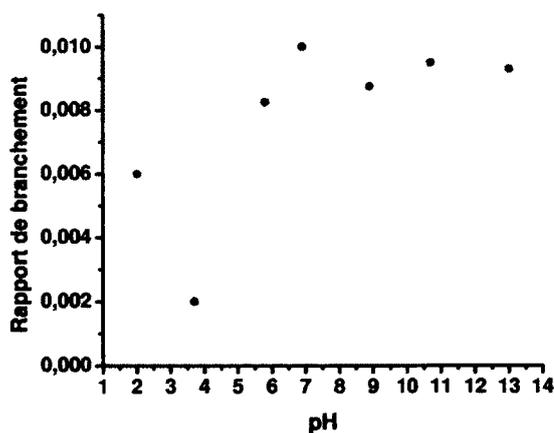


Figure 45. Variation du rapport de branchement en fonction du pH de la solution

Il semble donc que le rapport de branchement observé soit différent de celui présenté par Warneck et Wurzinger (16). Néanmoins, il ne faut pas oublier qu'il est tout à fait possible que le NO_2 produit se soit transformé en ion nitrite (Réaction [3.2]) et que cela soit la cause de cette différence.

Suite à l'observation du comportement de la photolyse en présence d'une variation du pH, il est intéressant de se questionner sur l'effet de ce facteur en milieu solide. Effectivement, la préparation de films mixtes d'acide nitrique et d'eau aura peut-être pour conséquence de varier le pH du film et donc d'accélérer la vitesse de photolyse. Bien sûr, le bris de symétrie causé par la complexation avec des molécules de H₂O est aussi à considérer. Tout est donc en place pour tenter une variation de la température.

3.6. Variation de la température

Avant de débiter la photolyse dans l'enceinte sous vide, il était intéressant d'optimiser au maximum le système de refroidissement installé sur le montage expérimental en milieu aqueux. Le module Peltier a donc été utilisé à sa capacité maximale et une température de 290 K a été atteinte. Les résultats de photolyse à cette température ont été comparés avec les données récoltées à 300 K.

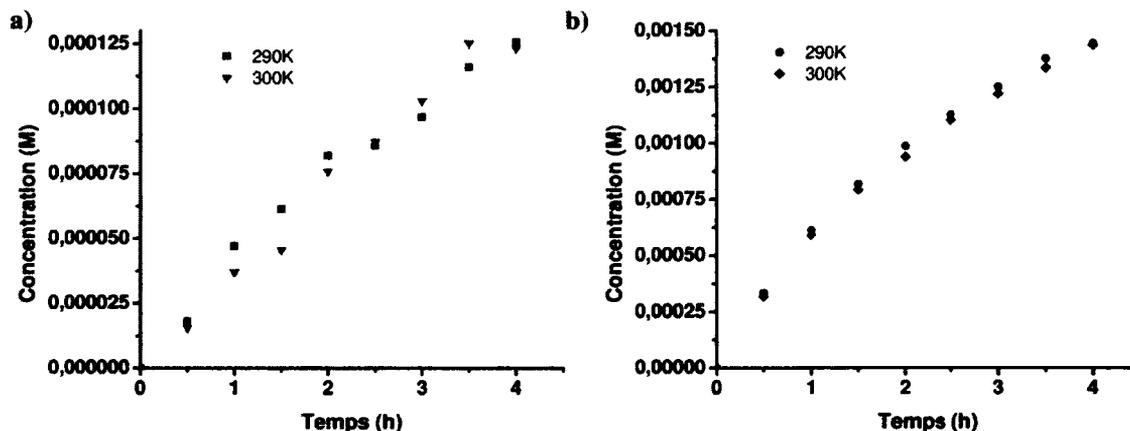


Figure 46. Variation de la concentration des nitrites formés suite à la photolyse d'une solution de nitrates à pH a) 2.0 et b) 6.9

Il s'avère donc que la faible différence de température entre les deux séries de mesures ne semble pas affecter la vitesse de photolyse. Pour leur part, Dubowski et al. (19) ont étudié le comportement du rendement quantique des nitrites lors de la photolyse de NO₃⁻ en solutions aqueuses et sous forme de pastilles de glace.

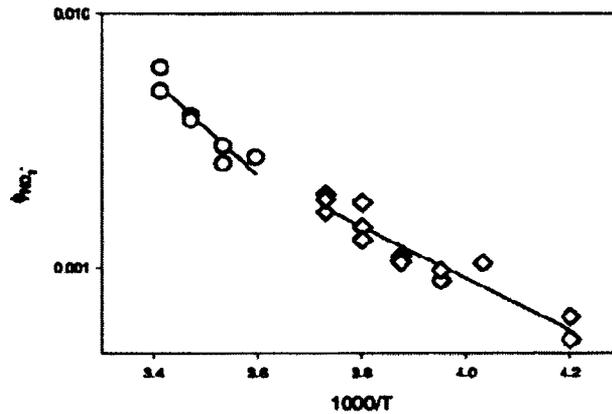


Figure 47. Variation du rendement quantique des nitrites lors de la photolyse des nitrates en solutions aqueuses (cercles) et sous forme de pastilles de glace (losanges) (19)

Ils ont constaté que le rendement quantique augmente de façon monotone avec la température sur une plage de 238 à 294 K, mais qu'il y a une légère inflexion alentour du point de fusion. Ils ont alors conclu que la photolyse avait lieu dans un environnement liquide et cela peut importer la température du milieu. Il semble donc primordial de tenter l'expérience avec un système permettant d'avoir un milieu solide afin d'analyser davantage les effets de ce facteur sur les réactions photochimiques impliquant les nitrates.

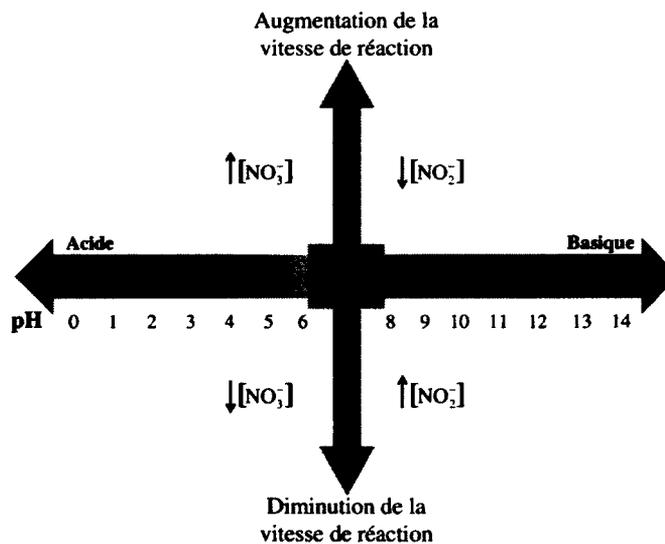


Figure 48. Sommaire des différents facteurs influençant la photolyse des nitrates en milieu aqueux

Finaleme^{nt}, les expériences réalisées en milieu aqueux ont permis de constater que la photolyse pouvait avoir lieu lors de l'irradiation de solutions, que la cinétique de la réaction apparaît être du premier ordre et que le taux de photolyse peut varier en fonction du pH ou de l'ajout de nitrites (Figure 48). Par conséquent, avec l'exploration et l'approfondissement du comportement de la photolyse aqueuse face aux divers facteurs, les connaissances élémentaires sont acquises pour l'expérimentation des réactions photochimiques des nitrates en milieu solide.

CHAPITRE 4. PHOTOLYSE DES NITRATES EN MILIEU SOLIDE

Après les découvertes intéressantes réalisées lors de la photolyse en milieu aqueux, il est maintenant temps de se diriger vers l'élaboration d'expériences en milieu solide. Tout comme cela fut mentionné précédemment, la photolyse dans la neige ou la glace semble avoir lieu dans une couche semi-liquide (QLL), d'où l'importance de bien comprendre les processus analogues se produisant en solutions aqueuses. (14) Les modèles utilisés pour représenter cette couche en phase solide seront des films de glace amorphe de même que des mélanges amorphes d'acide nitrique et d'eau. Quoique travailler à de telles températures n'admet pas une bonne représentation des interfaces naturelles, cela permet néanmoins de créer des conditions où les nitrates peuvent être adsorbés à la surface ou dissous dans le massif, tout en y restant confinés étant donné les très lentes cinétiques de transport. De cette façon, il est possible d'espérer que les nitrates piégés pourront éventuellement aider à identifier si la photolyse est plus efficace lorsque les ions NO_3^- sont adsorbés plutôt que présents au sein de la glace. Ainsi, un effet de surface important pourrait s'avérer être un élément clé pour interpréter l'intensité des flux photochimiques de NO_x émanant du couvert nival au printemps polaire. Effectivement, de nombreux articles rapportent l'observation de ces flux tout en déplorant l'inhabileté des modèles de chimie atmosphérique à reproduire ce phénomène. (2) Comme ces études négligent pour la plupart la chimie hétérogène se produisant sur et dans la glace, il est naturel d'y chercher des phénomènes nouveaux qui pourraient de ce fait identifier les lacunes de ces modèles et expliquer ces étonnantes observations.

Tout d'abord, les découvertes relatées dans la littérature seront présentées afin de connaître les éléments de base concernant la photolyse des nitrates en phase condensée. De plus, les réflexions antérieures émises par le Dr Patrick Marchand seront résumées dans le but de situer l'avancement du projet au sein de l'équipe du professeur P. Ayotte visant à vérifier l'hypothèse d'une forte accélération de la photolyse des nitrates à la surface de la glace. Par la suite, il sera question des nouveaux résultats, des différentes conclusions pouvant en être tirées ainsi que des perspectives relatives à la poursuite du travail.

4.1. Informations complémentaires

La photolyse des nitrates en milieu solide est en plein cœur de la problématique environnementale concernant les réactions photochimiques menant au rejet de NO_x dans le milieu polaire. De nombreux scientifiques ont tenté d'expliquer les facteurs influençant ce phénomène et d'interpréter le mécanisme réactionnel relatif aux réactions photolytiques de NO_3^- présent dans la neige et la glace.

4.1.1. Revue de la littérature

Avant tout, il est intéressant de se questionner sur les observations réalisées à partir d'un milieu semblable à celui utilisé lors de la photolyse en phase aqueuse. Les travaux de Dubowski et al. (15) présentent les réactions photochimiques d'une solution de KNO_3 vaporisée sur une surface froide. Les résultats qu'ils ont obtenus indiquent que les réactions [1.1] et [1.2] ont lieu toutes les deux dans les conditions utilisées. En effet, ils ont été en mesure de déterminer le flux de NO_2 s'échappant dans la phase gazeuse ainsi que la quantité de NO_2^- trappé dans la glace.

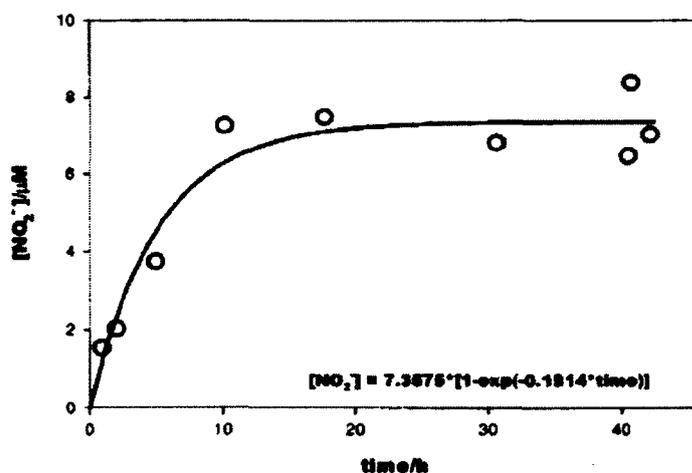


Figure 49. Concentration de l'ion nitrite trappé dans la glace en fonction du temps de photolyse pour une solution de 0.01 M de KNO_3 dans l'eau à 263 K (15)

En ce qui concerne l'ion nitrite piégé dans l'échantillon, ils ont établi le graphique de la variation de sa concentration en fonction du temps de la réaction de photolyse (Figure 49). L'allure de la courbe a été attribuée à une cinétique du premier ordre et le plateau de la concentration de NO_2^- après un certain temps proviendrait, selon eux, de la photolyse de ce photoproduit menant à l'obtention de NO . Du côté du flux de NO_2 gazeux, il semblerait que celui-ci dépend également de la concentration initiale de nitrates et de la température à laquelle l'expérience est effectuée. Malgré certains photoproduits différents, il apparaît donc y avoir une ressemblance du point de vue de la cinétique entre ces données en milieu solide et celles obtenues en solutions aqueuses préparées à partir d'un sel de nitrate. Néanmoins, les conditions utilisées lors de ces expériences sont très différentes de celles projetées en milieu solide face à l'utilisation d'une température se situant entre 248 et 268 K au lieu de 40 à 95 K, l'emploi d'une solution de sels de nitrate contrairement à de l'acide nitrique pur, l'épaisseur de l'échantillon et le montage expérimental. Cela peut entraîner des changements majeurs du point de vue de la morphologie du dépôt et donc ne pas être représentatif des expériences envisagées.

D'autres travaux s'avèrent plus similaires à ceux qui ont été effectués lors de ce projet. Cela est le cas de la recherche réalisée par Koch et al. (36) où la spectroscopie infrarouge est utilisée pour analyser des films minces d'acide nitrique préparés sous vide sur un substrat d'or à des températures variant entre 90 et 140 K qui sont soumis à l'irradiation UV d'une lampe au xénon de 70 W (comparativement à 1000 W pour la nôtre). La Figure 50 illustre le spectre RAIRS d'un film de HNO_3 ainsi qu'un spectre des différences d'absorbance observées après 60 minutes de photolyse. Après une heure de photolyse, ces chercheurs ont pu détecter, en plus de la diminution de l'amplitude des bandes caractérisant la molécule d'acide nitrique (3150, 1690, 1335, 964 et 772 cm^{-1}), la présence de NO_2^+ par l'apparition d'une bande à 2373 cm^{-1} tout comme l'émergence de NO_3^- grâce aux bandes situées à 1430, 1334 et 1040 cm^{-1} . Également, après plusieurs heures de photolyse, ils ont observé deux produits additionnels soient NO et NO_2 qu'ils ont attribué à la photolyse secondaire de l'acide nitrique. Les équations suivantes décrivent les réactions qui semblent survenir dans le milieu lors de la seconde étape :

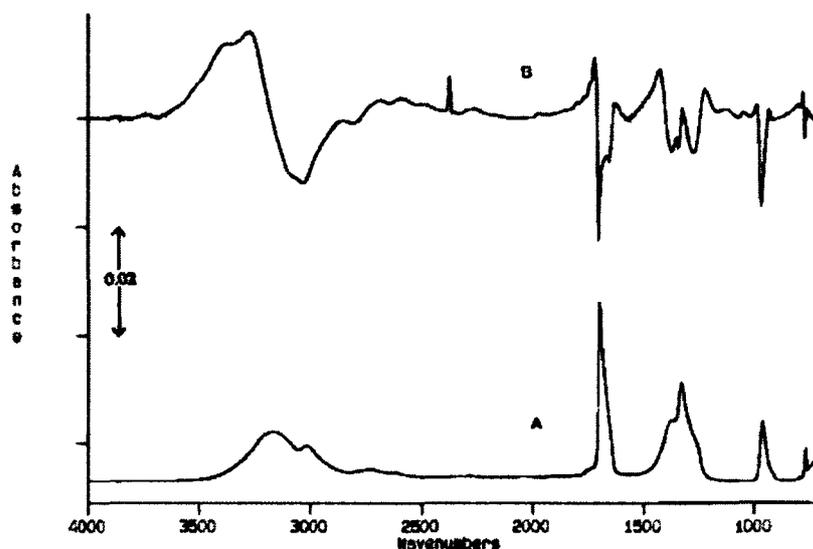


Figure 50. Spectres RAIRES de a) l'acide nitrique et b) de la différence d'absorbance après 60 minutes de photolyse (36)

La collecte de données concernant la photolyse en présence d'acide nitrique pur est un élément intéressant dans la compréhension des effets environnementaux étant donné la présence de HNO_3 à la surface de la glace (section 4.1.2). Ces expériences constituent un point de comparaison essentiel avant de se diriger vers les mélanges binaires avec l'eau qui sont plus pertinents pour la compréhension des mécanismes et des cinétiques réactionnelles se déroulant sur la calotte glacière. Plus tard dans ce chapitre, il sera donc question de la reproduction de ces observations afin d'étudier les cinétiques de manière beaucoup plus détaillée.

Récemment, H-W. Jacobi et B. Hilker (37) ont tenté de dresser un mécanisme pour expliquer la transformation photochimique des nitrates dans la neige. Effectivement, ils ont procédé à des expériences de photolyse par irradiation de neige artificielle contenant des nitrates et des nitrites. Pour cela, ils ont préparé des solutions de NO_3^- et NO_2^- qui ont été placées dans un contenant

pressurisé. Par la suite, elles ont été vaporisées dans de l'azote liquide et la glace formée a été broyée puis tamisée pour obtenir l'échantillon désiré. Ce dernier a été illuminé avec une lampe au xénon de 1000 W dans le but d'investiguer le mécanisme de réaction responsable de la formation de composés NO_x dans le milieu polaire. Lors de leurs recherches, ils se sont concentrés sur l'étude de la surface de la neige ou de la glace, c'est-à-dire le niveau de la couche semi-liquide. Le Tableau 6 montre les diverses réactions qui semblent composer le mécanisme de photolyse de NO_3^- et NO_2^- à la surface de la neige artificielle selon eux.

Tableau 6. Réactions prenant place dans le mécanisme des transformations photochimiques de l'ion nitrate et de l'ion nitrite dans la neige (37)

Reaction no.	
	$\text{OH} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}^-$ (R1)
(R2)	$\text{NO}_2^- (+\text{H}^+) \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{OH}$
	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ (R3)
	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$ (R4)
	$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ (R5)
(R6)	$\text{NO}_3^- (+\text{H}^+) \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_2 + \text{OH}$
(R7)	$\text{NO}_3^- \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_2^- + \text{O}$
	$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ (R8)
	$\text{NO}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$ (R9)
	$\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$ (R10)
	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$ (R11)
(R12)	$\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{O}$
	$\text{NO} \rightarrow \text{NO}_{\text{gas}}$ (R13)
	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_{2\text{gas}}$ (R14)

Jacobi et Hilker proposent donc que la formation de NO_2 est le chemin réactionnel dominant dans la photochimie des nitrates et que le taux de photolyse des nitrites est 25 fois plus rapide que celui de NO_3^- . En ce qui concerne le projet présenté, une telle cinétique de réaction n'a pas été observée lors des expériences réalisées en milieu aqueux (Chapitre 3) et il pourrait être intéressant d'étudier davantage cette observation sur des échantillons de neige artificielle.

À partir de leurs résultats, ils ont également construit un diagramme illustrant les concentrations et les flux des espèces clés lors de la photolyse des nitrates dans la QLL à la surface de la neige.

Les voies de conversion dominantes sont celles représentées par les flèches en gras et leur flux est supérieur à $3 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$.

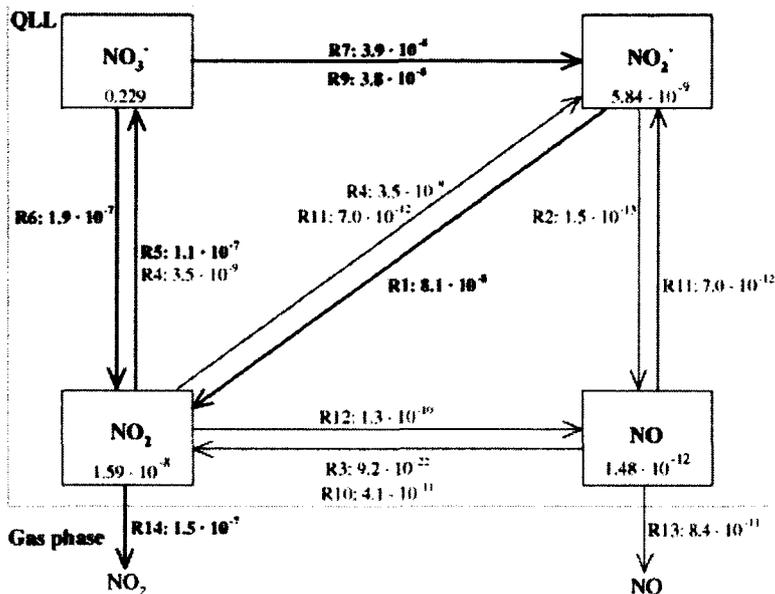


Figure 51. Diagramme des concentrations et des flux impliqués lors de la photolyse de l'ion nitrate dans la QLL à la surface de la neige (37)

Par la suite, H-W. Jacobi a également travaillé en collaboration avec J. Bock afin d'améliorer le développement du mécanisme pour la photochimie des nitrates dans la neige naturelle. (38) Ensemble, ils ont tenté de déterminer les réactions prioritaires lors de la photolyse des nitrates et le tableau suivant montre les réactions qui semblent présentes dans le mécanisme de transformation photochimique de NO_3^- en milieu naturel. Contrairement aux expériences réalisées avec de la neige artificielle, les analyses d'échantillons naturels ont révélé que la concentration de NO_2^- était beaucoup plus faible et que la connaissance de cette valeur était critique lors de l'évaluation du mécanisme ainsi que des taux de réactions toujours inconnus. Selon eux, il semble nécessaire d'être en mesure de détecter ce photoproduit lors d'expériences photochimiques pour mieux comprendre le phénomène et ainsi comparer les flux photochimiques.

Tableau 7. Réactions et taux de réactions lors de la photolyse de nitrates dans la neige (38)

no.	reaction	reaction rate coefficient* ($T = -31\text{ }^{\circ}\text{C}$)	reference
1	$\text{NO}_3^- (+\text{H}^+) \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_2 + \text{OH}$	$2.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	this work
2	$\text{NO}_3^- \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_2^- + \text{O}(^3\text{P})$	$2.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	this work
3	$\text{NO}_3^- + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	$2.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ref 22
4	$\text{NO}_2^- (+\text{H}^+) \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{OH}$	$8.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	this work
5	$\text{NO}_2^- + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + ^-\text{OH}$	$1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ref 14
6	$\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$	1 s^{-1}	ref 14
7	$2\text{NO}_2 (+\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	$1.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ref 59
8	$\text{NO}_2 + \text{NO} (+\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	$3.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ref 14
9 ^b	$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	$5.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ref 14
10	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_{2\text{gm}}$	5.5 s^{-1}	this work
11 ^b	$2\text{NO} (+\text{O}_2) \rightarrow 2\text{NO}_2$	$360 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ref 14
12 ^b	$\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	$2.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ref 14
13	$\text{NO} \rightarrow \text{NO}_{\text{gm}}$	69 s^{-1}	this work
14	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$1.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ref 14
15	$\text{NO}_3^- + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{NO}_3^-$	$3.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ref 30
16	$\text{NO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$3.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ref 60
17	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{OH}$	$1.18 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	ref 16, 33
18	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$8.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ref 61
19	$2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ref 62, 63
20	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ref 64
21	$\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}^c$	$4.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ref 65

*Reaction rate coefficients are extrapolated to $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$ using available activation energies obtained in the aqueous phase. This concerns reactions 7, 11, and 17–21. ^bNot included in the reduced mechanism. ^cIn this reaction, we explicitly used the hydrated form of HCHO, i.e., $\text{CH}_2(\text{OH})_2$.

De ce fait, différentes études ont été réalisées dans l'intention d'expliquer la photolyse des nitrates en milieu solide et cela en laboratoire tout comme dans le milieu naturel. Néanmoins, tous ces chercheurs s'entendent pour dire que le travail sur ce sujet est loin d'être terminé.

4.1.2. Hypothèses

Avant de se lancer dans la photolyse des nitrates en milieu solide, le Dr P. Marchand a tenté de comprendre les divers facteurs pouvant entrer en jeu lorsque les molécules d'acide nitrique sont déposées à la surface d'un film de glace ou dissoutes dans la masse. La Figure 52 présente les différents processus possibles lors de l'adsorption de HNO_3 sur la glace en présence d'irradiation UV.

D'un autre côté, les différences entre $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ adsorbé à la surface ou absorbé dans la masse ont été envisagées. Il s'avère que plusieurs facteurs pourraient entrer en jeu pour expliquer d'éventuelles variations rencontrées lors de la photolyse. Tout d'abord, un bris de la symétrie D_{3h} de l'ion nitrate pourrait augmenter la probabilité de la transition $n \rightarrow \pi^*$ qui est nominalement interdite et cela pourrait différer selon l'environnement de l'ion nitrate (adsorbé ou dissous). En effet, lorsque la molécule est positionnée à la surface du film de glace, la solvataion est différente de celle dans la masse. Étant donné que les molécules d'eau ne peuvent pas entourer complètement le nitrate, le complexe ne possède pas la même symétrie dans le massif qu'à sa surface, ni même qu'en solutions, et cela peut augmenter ou diminuer la probabilité de transition. Ensuite, il est possible de considérer que le spectre d'absorption peut différer pour les nitrates à la surface versus dans la masse ou encore de ceux en solutions. En effet, les états électroniquement excités pourraient être stabilisés différemment en fonction des détails de la géométrie d'hydratation causant donc des différences dans les spectres d'absorption des espèces adsorbées ou dissoutes. (40) De ce fait, le recouvrement de ces derniers avec le spectre d'irradiance solaire pourrait être meilleur pour les nitrates à la surface que ceux se retrouvant dans la masse, ce qui aurait pour effet d'augmenter substantiellement le taux de photolyse des espèces adsorbées par rapport à celles dissoutes. Toutefois, le contraire est également possible. De plus, il faut aussi tenir compte de l'effet de cage qui peut retenir les molécules à l'intérieur de la masse puisqu'elles se retrouvent emprisonnées de tous les côtés contrairement aux nitrates à la surface. De cette façon, la désorption des produits de photolyse peut être inhibée par cet effet de cage, ou par la diffusion des produits de réaction qui est très lente dans la glace, causant ainsi la recombinaison des produits de réaction formés, ce qui implique un retour à l'état initial. Pour finir, la dissociation peut jouer un rôle crucial durant la photolyse. Effectivement, certains chercheurs ont déterminé que le pKa pouvait être différent à la surface qu'au sein des solutions aqueuses. (41, 42) Ainsi, puisque le taux de photolyse de NO_3^- n'est pas le même que celui de HNO_3 , le rendement global de la réaction pourrait être affecté par la nature des composés présents à la surface de la glace, tout comme dans le massif. Tout compte fait, les conditions envisagées pour les expériences de photolyse en milieu solide laissent

présager que l'effet de surface pourrait être un élément clé de cette étude. En effet, étant donné que la température et l'épaisseur de l'échantillon influencent la dimension de la couche semi-liquide, l'utilisation de films minces à basse température permettra d'obtenir une QLL très fine et cela donnera de l'importance à cette hypothèse.

Lors de la réalisation des expériences relatives à ce mémoire, d'autres hypothèses ont également été étudiées. En effet, suite aux résultats obtenus lors de la photolyse des nitrates en milieu aqueux, l'idée de la présence d'acide nitreux comme produit de photolyse est venue s'ajouter aux prévisions antérieures. Étant donné le pH acide de la neige, il y a effectivement une possibilité de retrouver une petite quantité de HONO et donc l'étude du comportement de la photolyse face à ce nouveau photoproduit peut s'avérer très intéressante. De plus, la découverte d'une cinétique de premier ordre lors de la photolyse des nitrates en solutions aqueuses suggère qu'une étude de ce genre pourrait être avantageuse en milieu solide afin de vérifier si la réaction a lieu à la surface de l'échantillon (ordre zéro) ou dans la masse (premier ordre).

Au terme des différents résultats présentés dans la littérature et de ceux réalisés précédemment au laboratoire, il semble évident que de nombreux facteurs peuvent affecter la photolyse des nitrates en milieu solide. Afin d'être en mesure de mieux comprendre les phénomènes présents, de nouvelles expériences devaient par conséquent avoir lieu.

4.2. Expériences préliminaires

Maintenant que la réalisation de photolyse en milieu aqueux avait été reproduite avec la lampe au Xe, il était temps de tenter l'exploit en phase condensée. En utilisant des vapeurs d'acide nitrique pur condensées sur le substrat de platine à 95 K, il fut possible de constater les différences entre les spectres RAIRS au début de l'expérience et à divers intervalles de temps pendant la photolyse. De plus, le modèle numérique a pu être utilisé afin de déterminer l'épaisseur des films obtenus et donc préparer la venue des expériences futures.

4.2.1. Photolyse de l'acide nitrique pur

Avant de se lancer dans la photolyse de films mixtes, il est intéressant de se pencher sur les effets de l'irradiation UV sur l'acide nitrique pur en milieu solide. L'utilisation de ce réactif sous phase condensée peut s'avérer surprenante face à la photolyse à partir de solutions aqueuses. En effet, le taux de photolyse de ce composé pourrait être très différent de celui de l'ion nitrate puisque la symétrie de ces deux espèces n'est pas la même (C_s pour HNO_3 et D_{3h} pour NO_3^-). En ce qui concerne le coefficient d'extinction molaire de HNO_3 , il semble différent de celui des nitrates en milieu aqueux comme l'illustre la Figure 53. (43) Il apparaît que l'absorptivité molaire, et donc la section efficace d'absorption, de l'acide nitrique est décalée vers les longueurs d'onde plus élevées, ce qui implique un moins bon recouvrement avec le spectre solaire.

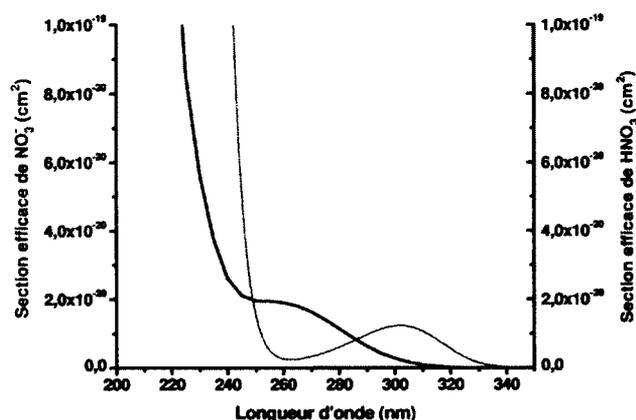


Figure 53. Section efficace de l'ion nitrate (vert) et de l'acide nitrique (bleu)

Il est à noter que le spectre de HNO_3 représente des données en phase vapeur et la phase solide est peut-être très différente. Il est donc important de se pencher sur la question et de vérifier l'effet de la nature du film afin de mieux comprendre le comportement de ce phénomène dans la nature.

Suite au dépôt d'acide nitrique par le faisceau moléculaire, la source polychromatique au xénon a été allumée afin d'effectuer de la photolyse sur le film déposé similairement aux expériences de

Koch et al. (36). Le graphique suivant montre l'évolution des spectres RAIRS d'un film d'acide nitrique pur d'une épaisseur d'environ 40 monocouches (MC) à une température de 95 K pendant l'avancement de la réaction de photolyse au fil des heures.

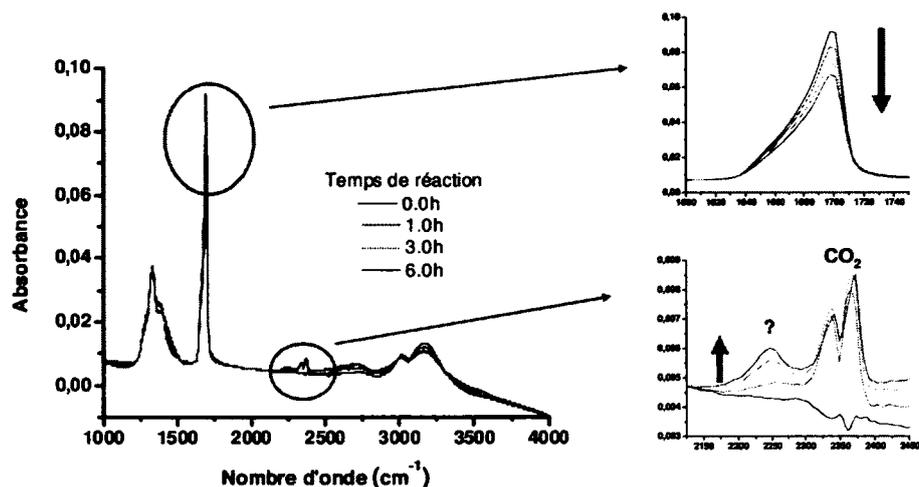


Figure 54. Spectres RAIRS illustrant la photolyse de l'acide nitrique et le changement des bandes situées à 1700 cm^{-1} et 2245 cm^{-1}

Il est possible de constater que de nombreux changements surviennent sur le spectre infrarouge de l'acide nitrique. Effectivement, la bande située entre 1200 et 1500 cm^{-1} ainsi que la région des OH pour H_2O et HNO_3 ($2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) subissent des variations lors de la photolyse. Il en est de même pour les deux bandes possédant des maximums à 1700 et 2245 cm^{-1} (agrandies dans les panneaux de droite). Afin de suivre la variation de l'absorbance en fonction du temps de réaction, l'attention sera concentrée sur ces deux dernières bandes qui représentent la disparition de l'acide nitrique (dont l'étirement asymétrique NO_2 est situé vers 1700 cm^{-1}) et l'apparition d'un produit de réaction de nature indéterminée. Il est également important de noter que la variation des bandes représentant le CO_2 n'est pas considérée comme étant causée par la photolyse, mais qu'elle provient plutôt du changement continu d'impuretés atmosphériques de dioxyde de carbone dans le chemin du détecteur infrarouge et non pas à l'intérieur de la chambre d'analyse.

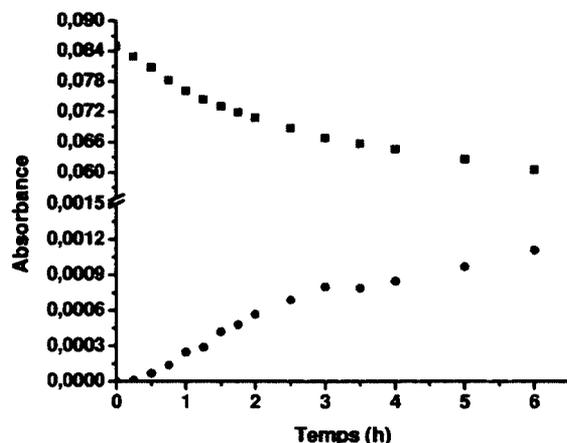


Figure 55. Évolution de l'absorbance de la bande à 1700 cm^{-1} (carrés noirs) et de celle située à 2245 cm^{-1} (cercles rouges)

Comme il est possible de le constater sur la Figure 55, l'acide nitrique (carrés noirs : amplitude corrigée au maximum de la bande) subit des pertes au fur et à mesure que l'irradiation de l'échantillon cause sa photolyse tandis que la bande à 2245 cm^{-1} (cercles rouges) indique la progression d'un produit de photolyse. Il semble donc y avoir présence de réactions photochimiques dans les conditions utilisées.

4.2.2. Variation de l'épaisseur des films

Avant de se lancer dans d'autres expériences de photolyse, il était intéressant de valider l'utilisation de la routine numérique à base des équations de Fresnel pour l'évaluation de l'épaisseur des films. Pour ce faire, quatre films d'acide nitrique ont été préparés à l'aide du faisceau moléculaire avec une pression de 4 Torr. Par la suite, le temps de dépôt à incidence normale sur le substrat de Pt(111) à 95 K a été varié pour obtenir des films contenant des recouvrements différents. Leurs spectres RAIRS furent ensuite obtenus (moyenne de 256 spectres individuels) à 85 degrés d'incidence à une température de 95 K et référencés au spectre du substrat de Pt(111) propre aussi à 95 K. Le Tableau 8 présente les temps de déposition et l'épaisseur prédite et mesurée des divers films obtenus.

Tableau 8. Estimation et calcul du nombre de monocouches en fonction du temps de dépôt

Temps de dépôt (s)	Nombre de monocouches estimées selon un flux de 0.05 MC/s	Nombre de monocouches calculées avec la routine numérique	Absorbance initiale à 1700 cm ⁻¹
200	10	9.50	0.0300
400	20	20.75	0.0534
600	30	30.50	0.0717
800	40	41.50	0.0850

Il est donc possible de constater qu'en doublant le temps de dépôt, l'épaisseur suit la proportionnalité et double également. Il y a donc une moyenne de 10 monocouches de plus par tranche de 200 secondes ajoutées au temps de déposition. Par contre, l'absorbance initiale à 1700 cm⁻¹ ne semble pas agir de façon proportionnelle. En effet, il est possible de bien représenter l'évolution de l'absorbance en fonction du nombre de monocouches à l'aide d'une fonction exponentielle tel que rapporté à la Figure 56. De cette façon, la relation empirique obtenue permet de déterminer le nombre de monocouches de HNO₃ à partir de la valeur de l'absorbance de la bande située à 1700 cm⁻¹.

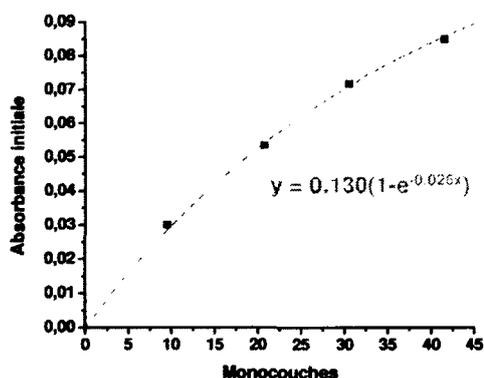


Figure 56. Détermination d'une équation exponentielle représentant le nombre de monocouches en fonction de l'absorbance initiale

Au terme de ces expériences élémentaires, il s'avère que la photolyse en milieu solide est possible et que le modèle numérique est applicable pour la détermination de l'épaisseur des films étudiés. Donc, des expériences impliquant la variation du nombre de monocouches initial ainsi

que la présence d'eau sont prêtes à être réalisées. Effectivement, en observant la variation de l'absorbance durant l'irradiation de films d'acide nitrique pur de différentes épaisseurs, il sera possible d'analyser la cinétique de la réaction ainsi que l'influence de la surface lors de la photolyse. En ce qui concerne la réalisation de films mixtes de HNO_3 et H_2O , il sera intéressant de vérifier l'effet de l'eau sur la vitesse de photolyse et de regarder si le bris de symétrie joue un rôle lors de ce phénomène.

4.3. Photolyse des films d'acide nitrique pur en fonction de leur épaisseur

Dans le même ordre d'idées que lors des expériences de photolyse en milieu aqueux, il était intéressant d'approfondir l'effet de la variation de la concentration afin d'étudier la cinétique de la réaction. Cependant, l'utilisation de films purs ne permettait pas une variation de la concentration, mais plutôt un changement du nombre de monocouches d'acide nitrique. De ce fait, le temps de dépôt a été varié de 200 à 800 secondes par intervalle de 200 s pour préparer différents échantillons à une température de 95 K sur le substrat de Pt(111). Par la suite, les quatre films ont été soumis au rayonnement de la lampe au xénon sur une plage de six heures à 95 K et des spectres infrarouges (référencés au spectre du substrat de Pt(111) propre à 95 K) ont été collectés après diverses durées d'irradiation. L'absorbance maximale de la bande à 1700 cm^{-1} a alors été mesurée et exprimée selon le temps de photolyse, tel que l'illustre la Figure 57.

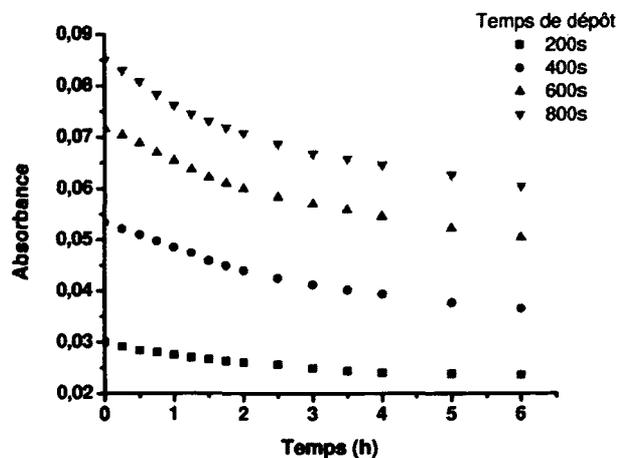


Figure 57. Absorbance de la bande à 1700 cm^{-1} des films d'acide nitrique en fonction du temps de photolyse pour différentes durées de dépôt à incidence normale sur Pt(111) à 95 K

Par la suite, la routine numérique a été utilisée afin d'exprimer l'absorbance initiale en termes du recouvrement de HNO_3 , c'est-à-dire selon le nombre de monocouches d'acide qui constitue chaque film. Puis, l'équation déterminée à la section 4.2.2 a permis d'estimer la variation du recouvrement selon la valeur de l'absorbance et cela a pu être représenté en fonction temps.

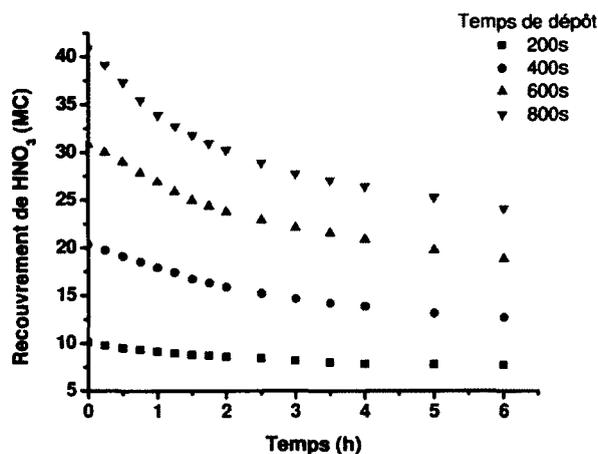
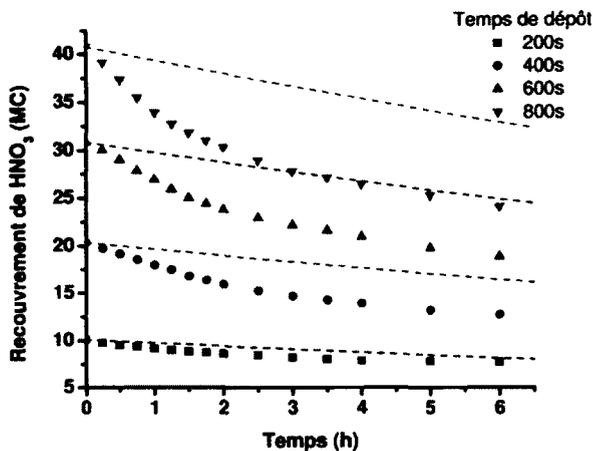


Figure 58. Recouvrement d'acide nitrique en fonction du temps de photolyse pour différentes durées de dépôt

Il fut possible de constater que le comportement des différentes courbes n'était pas linéaire et que la pente semblait varier pour chaque film préparé, ce qui nécessitait de se concentrer davantage sur la cinétique de la réaction et la possibilité que l'effet de surface régisse le comportement de la photolyse en milieu solide. Pour cela, il était tout d'abord intéressant de comparer les résultats obtenus en phase aqueuse avec ceux de la phase condensée. Les cinétiques de photolyse obtenues en solutions, en pointillés sur la Figure 59, furent comparées à celles observées pour chaque épaisseur de films d'acide nitrique et, curieusement, elles semblent présenter une cinétique plus lente que celle rencontrée en milieu solide à 95 K. En effet, la cinétique de la réaction apparaît être plus rapide dans le HNO_3 pur qu'en phase aqueuse, ce qui peut paraître surprenant à si basse température (Figure 47). En revanche, il est à noter qu'il faut user de prudence en comparant la photolyse de l'acide nitrique pur en phase solide à 95 K à celle de l'ion nitrate en solution aqueuse 0.01 M à 298 K.



Équation :

$$MC = MC_0 \cdot \exp(-t/28)$$

Figure 59. Comparaison des données expérimentales de photolyse en milieu solide (points) avec l'équation de cinétique relative à la photolyse en milieu aqueux (pointillés)

En se penchant sur l'équation permettant de calculer le taux de photolyse (section 3.2.3), il est possible d'associer cet effet à une des variables entrant en jeu. Effectivement, dans la formule $k = \left(\int J \sigma d\lambda \right) \Phi$, le terme du flux de photons ne devrait pas être plus élevé puisque la source lumineuse utilisée pour l'irradiation dans les deux expériences est la même. De plus, la puissance est maintenue à 500 W pour la photolyse des films d'acide nitrique au lieu des 1000 W utilisés lors de l'irradiation des solutions de nitrates afin de limiter l'augmentation de la température et d'effectuer les expériences à 95 K. Cela a donc pour effet de diminuer l'intensité du flux lumineux de même que le taux de photolyse qui lui est proportionnel. En ce qui concerne la section efficace présentée à la Figure 53, tout semble indiquer que la valeur de σ_λ est très semblable dans les deux cas et que la multiplication puis l'intégration avec HNO_3 seront de plus faibles grandeurs étant donné le moins bon recouvrement avec le spectre de la lampe. De ce fait, il ne reste que le rendement quantique comme facteur déterminant pour expliquer pourquoi le taux de photolyse de l'acide nitrique est plus élevé en milieu solide que celui de l'ion nitrate en milieu aqueux. Toutefois, en supposant que l'effet de surface accentue le rendement quantique, les observations réalisées pourraient être interprétées en termes d'une contribution importante d'un mécanisme de photolyse ou de photo-désorption de la surface de l'échantillon.

En se penchant sur ce point, il est possible de supposer que la réactivité rencontrée lors d'une photolyse dominée par l'effet de surface présenterait une cinétique de réaction d'ordre zéro. Effectivement, s'il y a seulement les molécules se trouvant à la surface qui sont photolysées, le départ des produits de réaction mènera donc à un film possédant une monocouche en moins et le même processus réactionnel aura lieu à nouveau sur la nouvelle surface. La Figure 60 illustre ce concept et la cinétique d'ordre zéro en résultant.

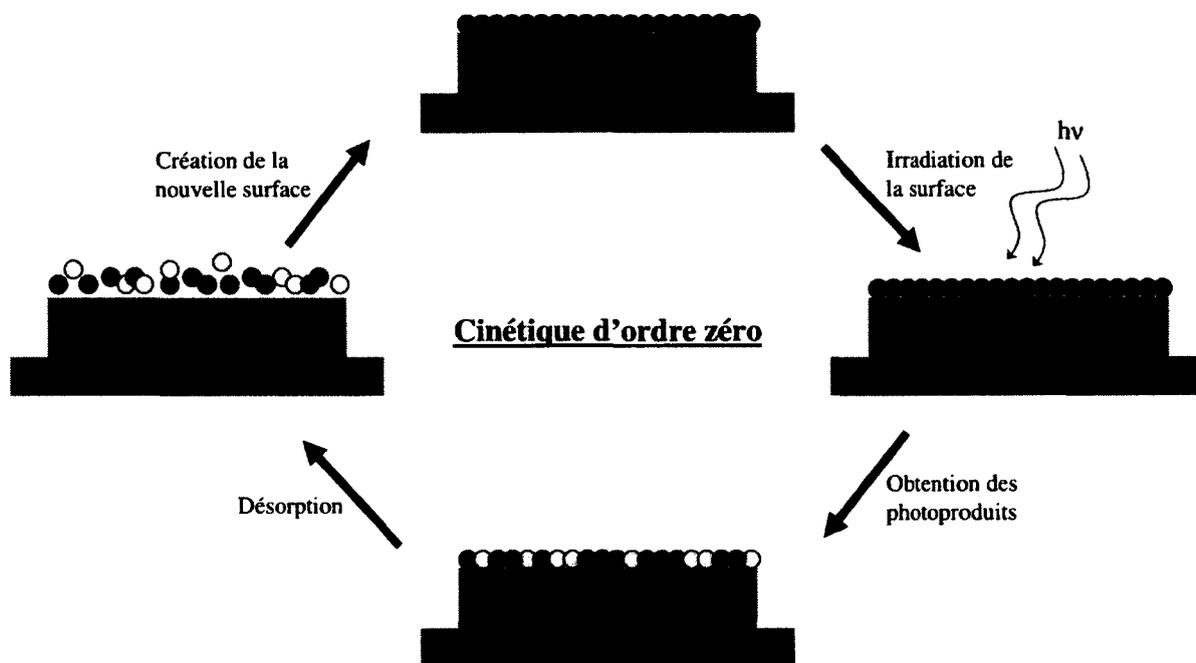


Figure 60. Cinétique de la réaction de photolyse dominée par l'effet de surface

Donc, en se basant sur le film composé de 40 monocouches, il est possible d'extraire une relation empirique représentant des cinétiques d'ordre zéro répondant à ce critère et de l'appliquer sur les autres films (Figure 61). Ainsi, en présence d'une photolyse basée sur l'effet de surface, il s'avère que la pente est la même peu importe la quantité d'acide nitrique recouvrant le cristal de platine. Toutefois, cela ne semble pas être le cas pour les résultats obtenus, ce qui indique donc que l'effet de surface ne soit pas l'élément dominant des réactions photochimiques dans les films d'acide nitrique pur. De ce fait, il est donc judicieux de se tourner vers la cinétique d'ordre un pour tenter de comprendre les mesures effectuées en laboratoire.

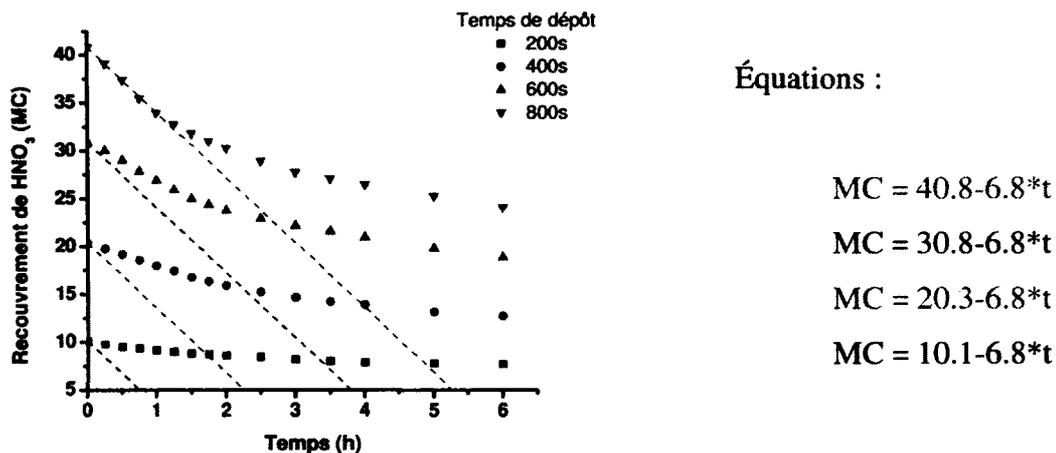


Figure 61. Comparaison des données expérimentales de photolyse en milieu solide (points) avec les équations relatives à une cinétique d'ordre zéro (pointillés)

En traçant les équations correspondant à une cinétique d'ordre un, il est possible de constater que la majorité d'entre-elles semblent être comparables aux résultats de photolyse de l'acide nitrique en milieu solide (Figures 63 et 64). Il semble donc intéressant de vérifier, tout comme cela a été fait en milieu aqueux, si la valeur de la vitesse au tout début de la réaction est proportionnelle à la concentration. Bien sûr, dans le cas présent, le recouvrement de HNO_3 sera utilisé à titre de concentration.

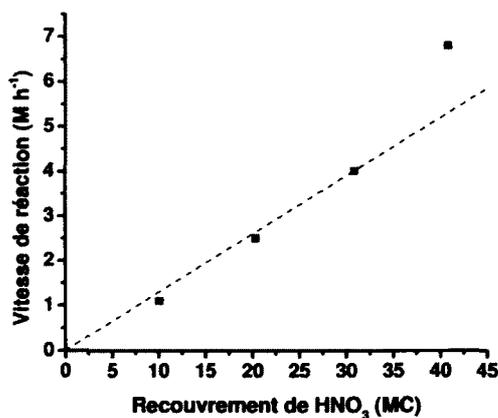


Figure 62. Variation de la vitesse de réaction initiale en fonction du recouvrement de HNO_3

Malgré un écart pour un film de plus grande épaisseur, la vitesse de réaction semble dépendre du nombre de monocouches et il apparaît être adéquat de se baser sur une cinétique du premier

ordre pour analyser les résultats obtenus. Néanmoins, l'accord entre les équations de cinétique du premier ordre et les données expérimentales (Figure 63) se détériore considérablement après les deux premières heures de photolyse (Figure 64), tout comme cela fut également constaté dans le cas de la photolyse en milieu aqueux.

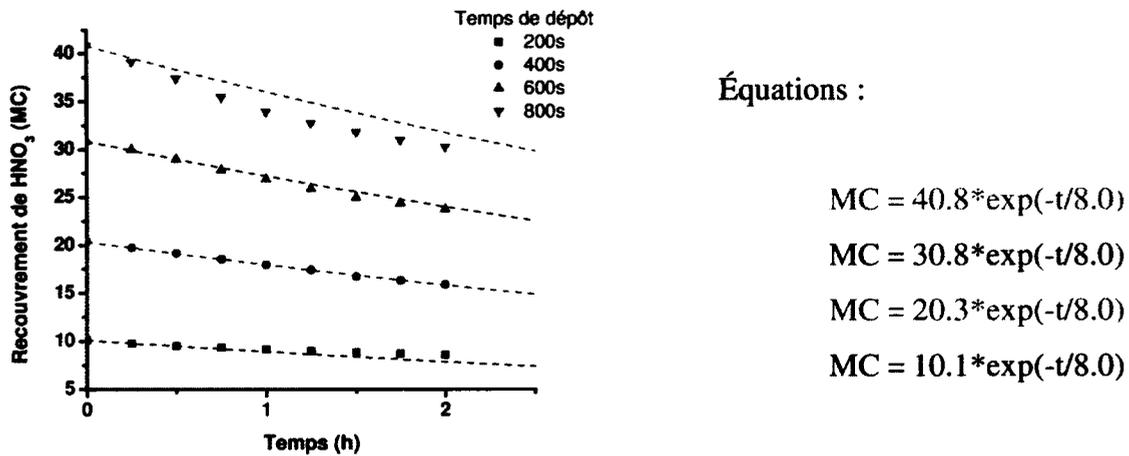


Figure 63. Comparaison des données expérimentales de photolyse en milieu solide (points) avec les équations relatives à une cinétique d'ordre un (pointillés) lors des deux premières heures de photolyse

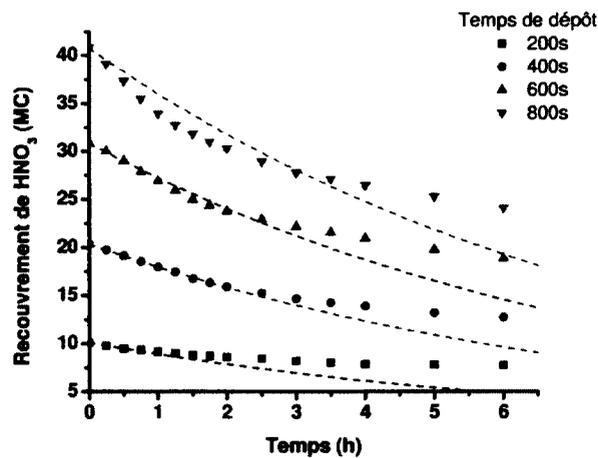


Figure 64. Analyse d'une cinétique d'ordre un sur l'ensemble du temps de réaction où il est possible de noter qu'un modèle de cinétique du premier ordre représente bien l'évolution de la photolyse des films d'acide nitrique pur jusqu'à deux heures de photolyse et que la disparition des nitrates ralentit considérablement par la suite

Afin d'expliquer ce qui peut causer cette déviation, il est plausible de songer qu'une réaction secondaire pourrait entrer en jeu, telle que la photolyse des photoproduits. Effectivement, la présence d'autres réactions pourrait entraîner la formation de composés possédant une bande d'absorbance vers 1700 cm^{-1} , ce qui fausserait la diminution du recouvrement de HNO_3 . Ces autres réactions pourraient également inhiber la photolyse de l'acide nitrique, tout comme la présence de nitrites ralentit la réaction de photolyse des nitrates en milieu aqueux. De plus, la contamination du milieu pourrait aussi être la cause du changement de cinétique. En effet, la présence de nombreux produits de photolyse modifie la nature du milieu initial et cela peut donc changer le comportement de la photolyse.

De plus, les travaux de Philippe Parent (44) ont montré que l'équilibre dissociation-recombinaison pouvait expliquer l'allure des courbes observées. Effectivement, au fil du temps de réaction, les produits formés sont de plus en plus nombreux et la recombinaison de ceux-ci devient perceptible par rapport à la cinétique de la réaction. De ce fait, le nombre de monocouches de $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ ne diminue plus aussi rapidement, car une partie de ce qui est détruit est régénérée par la suite. Afin de tenir compte de cet effet, il est possible de corriger la cinétique de la réaction en utilisant une équation qui inclut la réversibilité. En analysant une cinétique unimoléculaire de premier ordre réversible, par l'intégration de sa loi de vitesse, la formule suivante peut être obtenue où R représente les réactifs et P les produits :

$$\begin{aligned} \text{Premier ordre réversible} \quad & [\text{R}(t)] = [\text{R}_0] \{k_{-1} + k_1 \exp[-(k_1 + k_{-1})t]\} / (k_1 + k_{-1}) \\ & [\text{P}(t)] = k_1 [\text{R}_0] \{1 - k_1 \exp[-(k_1 + k_{-1})t]\} / (k_1 + k_{-1}) \end{aligned}$$

Pour être en mesure d'appliquer ce résultat sur les données expérimentales, il faut tout d'abord obtenir la valeur de la somme de k_1 et k_{-1} . Cela est possible en traçant le graphique du logarithme népérien de $([\text{R}(t)] - [\text{R}_{\text{eq}}]) / ([\text{R}_0] - [\text{R}_{\text{eq}}])$ en fonction du temps de réaction puisque la pente donnera $-(k_1 + k_{-1})$ (Figure 65). Il est à noter que la concentration est encore une fois exprimée en

termes du recouvrement et que $[R_{eq}]$ a été choisi comme étant le nombre de monocouches présentes après six heures de photolyse.

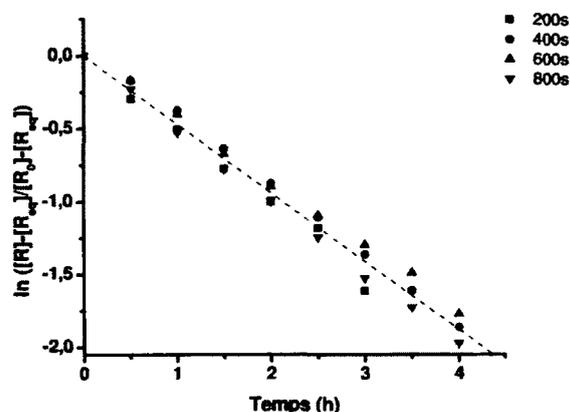


Figure 65. Logarithme népérien du rapport de $[R]-[R_{eq}]$ sur $[R_0]-[R_{eq}]$ en fonction du temps de réaction pour différents films de HNO_3 pur

Par la suite, il est possible de déterminer les équations de cinétique tenant compte du processus de réversibilité et de comparer celles-ci avec les données expérimentales. Comme il est possible de le constater dans la Figure 66, l'ajout du mécanisme de recombinaison semble expliquer davantage l'allure des courbes obtenues.

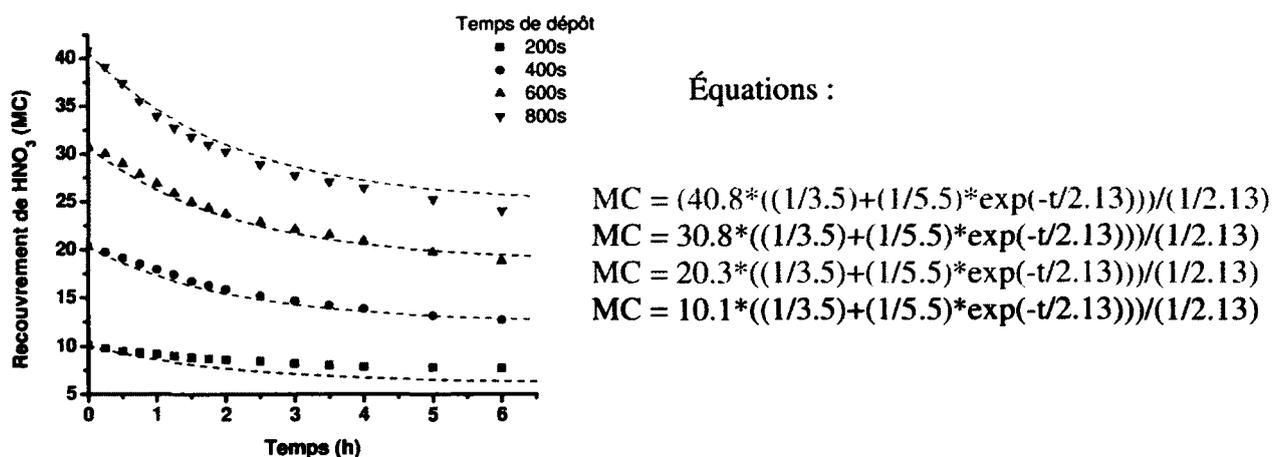


Figure 66. Comparaison des données expérimentales de photolyse en milieu solide (points) avec les équations relatives à une cinétique d'ordre un réversible (pointillés)

En somme, la vitesse de photolyse de l'acide nitrique pur varie en fonction du nombre de monocouches initial et la cinétique de la réaction apparaît être initialement d'ordre un. Cependant, un autre facteur entre en jeu et une étude plus poussée est essentielle à la compréhension de ce dernier pour s'assurer qu'il s'agit bel et bien du processus de recombinaison. Pour la suite du projet, il s'avère donc intéressant d'observer les similitudes et les différences possibles lors des réactions photochimiques de films mixtes, tout en restant vigilants aux signatures pouvant révéler un éventuel bris de symétrie des nitrates favorisant leur photolyse.

4.4. Photolyse des mélanges binaires amorphes de H₂O et de HNO₃ en fonction de leur composition

Dans le but de vérifier l'hypothèse selon laquelle la solvation de l'ion nitrate favorise un bris de symétrie permettant d'augmenter la probabilité de la réaction de photolyse, différents films mixtes de HNO₃ et de H₂O ont été déposés sur le cristal de platine. Du côté des travaux antérieurs réalisés dans le laboratoire, le Dr P. Marchand a observé les différences entre les spectres d'acide nitrique pur et dissocié présentés à la Figure 67.

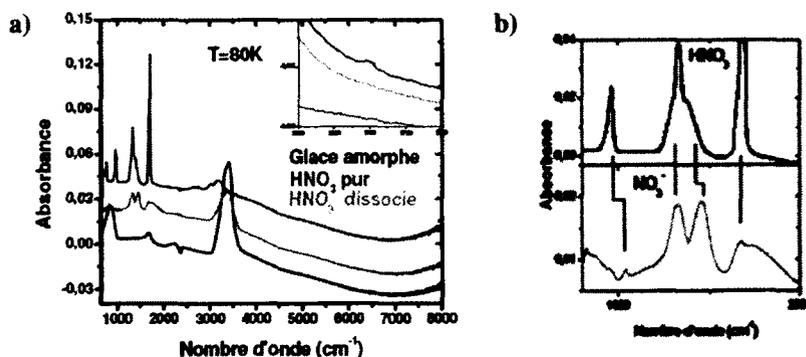


Figure 67. Comparaison des spectres RAIRS de a) la glace amorphe (noir), l'acide nitrique pur (rouge) et l'acide nitrique dissocié (vert) et b) agrandissement de la région entre 1000 et 2000 cm⁻¹ illustrant les différences entre les spectres de l'acide nitrique moléculaire sous la forme solide et ceux de l'ion nitrate issu de la dissociation de l'acide nitrique dissous dans la glace amorphe à 80 K (25)

Ainsi, il a été en mesure d'associer les bandes du spectre infrarouge à la forme des produits présents. En effet, l'apparence du spectre peut être très révélatrice quant au niveau d'hydratation de l'acide nitrique et à l'avancement de la réaction de dissociation. Comme cela a été mentionné précédemment, l'acide nitrique pur est caractérisé par quatre bandes principales. Lorsque l'acide nitrique est dissous dans la glace amorphe à un ratio de trois molécules de H₂O pour une molécule de HNO₃, le niveau de solvation menant à la dissociation ionique de l'acide est atteint et le spectre se transforme. Trois bandes principales sont alors présentes à des valeurs de 1040, 1270 et 1420 cm⁻¹ et elles sont assignées respectivement à l'étirement NO, l'étirement symétrique NO₂ et l'étirement asymétrique NO₂. (45, 46)

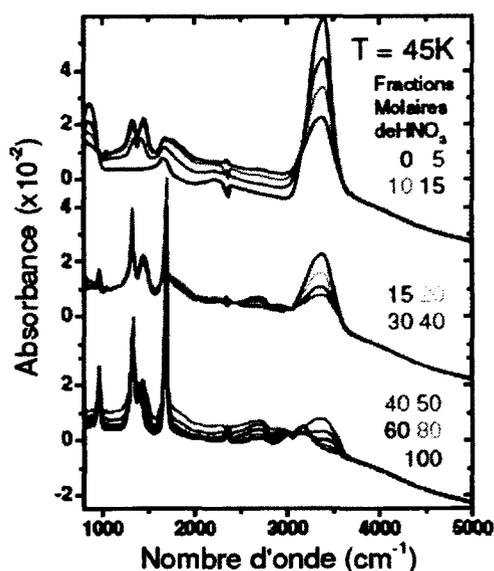


Figure 68. Spectres RAIRS de films mixtes composés d'acide nitrique et d'eau à 45 K (25)

La Figure 68, quant à elle, présente les spectres RAIRS de divers dépôts mixtes d'acide nitrique et d'eau à une température de 45 K. Ces films possèdent la même épaisseur optique étant donné la superposition de leur ligne de base à partir de 4000 cm⁻¹, c'est-à-dire dans la zone où seulement les phénomènes d'interférences sont présents et où les substances sont transparentes. Pour les différents dépôts, il est possible de visualiser l'apparence du spectre infrarouge en fonction de plusieurs niveaux de solvation qui sont exprimés en fractions molaires de HNO₃.

Ces dernières ont été déterminées à l'aide de mesures d'interférométrie tel que mentionné précédemment au chapitre 2. À partir de ces résultats, il s'avère que l'acide nitrique se dissocie de plus en plus en augmentant la quantité d'eau présente. Effectivement, l'intensité des bandes relatives à l'acide nitrique (3150, 1690, 1335 et 964 cm^{-1}) diminue lorsque les fractions molaires de HNO_3 deviennent de plus en plus faibles. De ce fait, le nombre de molécules de nitrates complexées avec des molécules d'eau s'accroît davantage, ce qui entraîne que la symétrie D_{3h} est de moins en moins présente au profit de nouvelles symétries permettant ainsi à la transition d'avoir lieu. Cela pourrait donc affecter favorablement le taux de photolyse.

En ce qui concerne la réalisation de nouvelles expériences mettant en jeu des films mixtes de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ à 95 K, voici ce qui a été effectué.

Tableau 9. Tableau de la composition des films mixtes

Composition	Pression (Torr)	Temps de dépôt (s)	Température (K)	Estimation du % de HNO_3
HNO_3	4	400	95	100
H_2O				
HNO_3	4	400	95	90
H_2O	5×10^{-9}			
HNO_3	4	400	95	80
H_2O	2×10^{-8}			
HNO_3	4	400	95	60
H_2O	5×10^{-8}			
HNO_3	4	400	95	35
H_2O	1×10^{-7}			
HNO_3	4	400	95	10
H_2O	4×10^{-7}			

Pour chacun des dépôts, le nombre de monocouches d'acide nitrique dosé à l'aide du faisceau moléculaire est demeuré constant tandis que la quantité d'eau a été variée afin d'obtenir la composition choisie. Bien sûr, en effectuant la co-déposition simultanée des vapeurs d'eau et

d'acide sur le substrat de Pt(111) à 95 K, le HNO_3 a été dispersé de façon homogène à l'intérieur du film d'eau. De ce fait, seulement la pression partielle de H_2O a été variée pour augmenter la quantité déposée sur la plage de temps sélectionnée, permettant ainsi d'atteindre le niveau de dilution souhaité. Il est à noter que le pourcentage des différents films a été exprimé en termes du nombre de monocouches d'acide nitrique par rapport au nombre de monocouches total. De plus, au contraire des films présentés dans la Figure 68, comme l'objectif était d'obtenir des échantillons qui possèderaient la même quantité de $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$, le nombre de monocouches final ($\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$) diffère pour chaque échantillon et l'apparence est donc différente du point de vue de l'intensité des bandes observées.

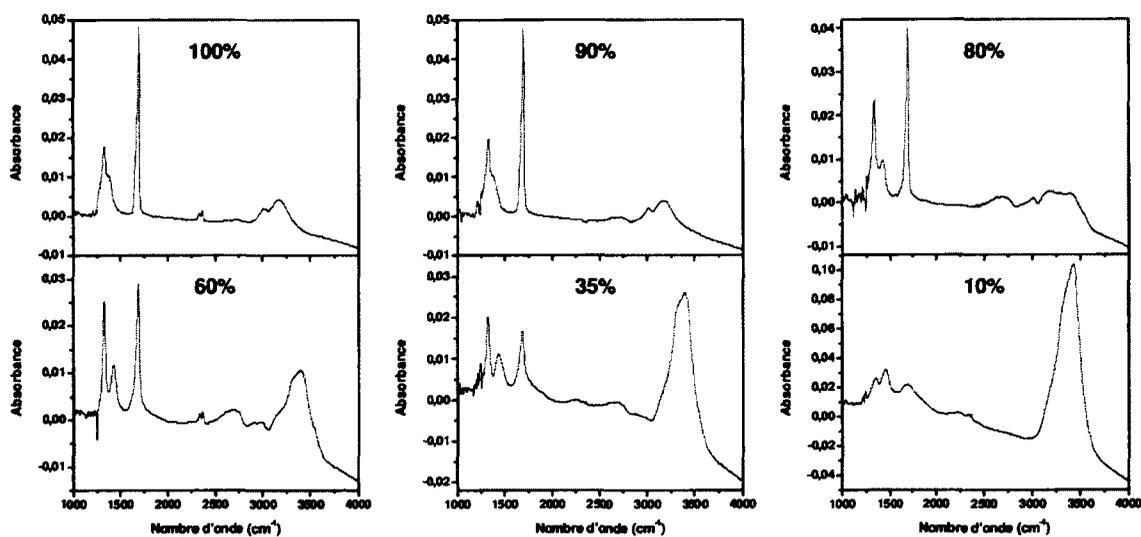


Figure 69. Spectres RAIRS initiaux de films mixtes à différentes concentrations d'acide nitrique et d'eau (voir texte pour plus de détails)

Par la suite, chaque film a été exposé à la source polychromatique au xénon sur une période de six heures et la collecte de spectres IR a eu lieu à différents intervalles de temps. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 70. Il est possible de constater que lorsque la proportion d'acide nitrique/nitrate est plus basse que 35%, la présence de HNO_3 non dissocié est très petite, étant donné la faible intensité de la bande à 1700 cm^{-1} , et donc que la photolyse de ce composé est très lente voire même presque absente. Il en est de même pour les autres films où

l'augmentation de la quantité d'eau diminue le nombre de molécules d'acide nitrique, ce qui abaisse le taux de photolyse. Cela concorde donc avec une cinétique de réaction d'ordre un pour les processus photochimiques de HNO_3 .

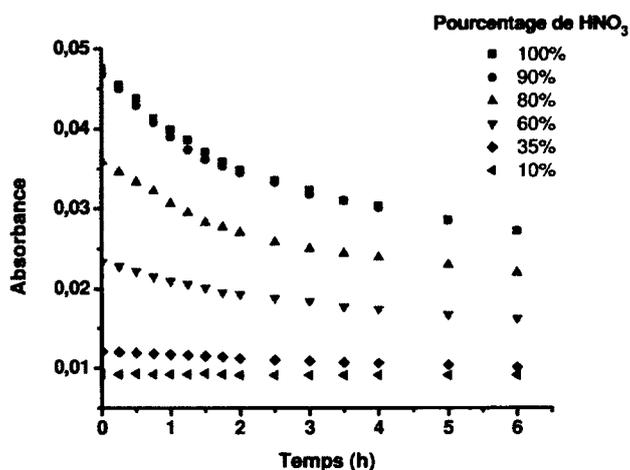


Figure 70. Absorbance de la bande à 1700 cm^{-1} (acide nitrique) de films mixtes en fonction du temps de photolyse pour différents pourcentages d'acide nitrique

La présence d'eau ne semble donc pas augmenter la vitesse de photolyse de l'acide nitrique puisqu'elle implique la dissociation de ce composé, comme l'avait auparavant constaté le Dr P. Marchand (25).

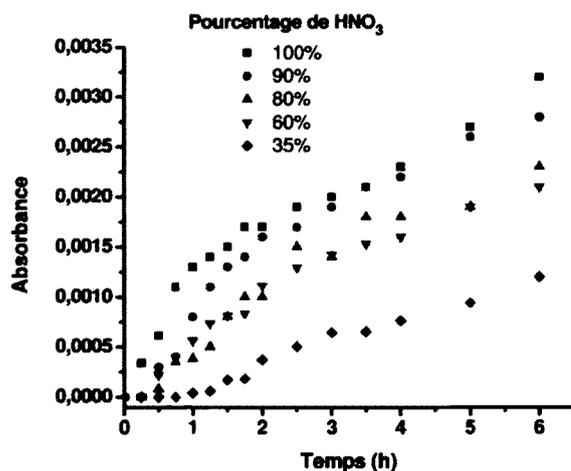


Figure 71. Évolution de l'absorbance de la bande à 1430 cm^{-1} (nitrate) de films mixtes en fonction du temps de photolyse pour différents pourcentages d'acide nitrique

Du côté des nitrates, le graphique précédent montre l'évolution de l'absorbance de cette espèce en fonction du temps de photolyse pour des compositions au-delà de 35% en $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$. Il est possible de constater que la production de nitrates, suivi par l'augmentation de l'intensité de la bande à 1430 cm^{-1} associée à NO_3^- , est dépendante de la concentration initiale en acide nitrique. De plus, la formation d'ions nitrates semble continue tout au long de la réaction et l'allure des données expérimentales ne permet pas de constater la présence de photolyse de NO_3^- qui mènerait à une concentration d'équilibre. Ce plateau de vitesse ne semble donc pas être atteint en six heures de photolyse.

De ce fait, les résultats obtenus ne permettent malheureusement pas la visualisation d'un bris de symétrie qui favoriserait la photolyse des nitrates. Il serait donc intéressant de réaliser une nouvelle série d'expériences où tous les films présenteraient un nombre équivalent de monocouches. Ainsi, il serait plus facile de suivre la variation de l'acide nitrique et des nitrates afin de mieux comprendre l'effet de la présence de H_2O . De plus, la région de 60 à 100% semble présenter un plus grand potentiel et le nombre de films devrait être augmenté pour couvrir chaque intervalle de 5% environ. Malgré tout, les résultats obtenus en photolyse mixte correspondent à ceux réalisés en présence d'un film d'acide pur du point de vue de la cinétique de la réaction et de l'allure des courbes.

Finalement, à la lumière des expériences effectuées lors de l'étude de la photolyse des nitrates en milieu solide, il s'avère que la réalisation du phénomène en laboratoire est possible et que la cinétique semble être initialement d'ordre un. Toutefois, il est difficile de déterminer les facteurs impliqués après un certain temps de photolyse, tels que le processus de recombinaison, ainsi que l'influence de la présence d'eau sur la vitesse de réaction. Néanmoins, à titre de conclusion préliminaire, il est possible de penser que l'effet de surface ne serait pas un élément déterminant lors de la photolyse de films purs puisque la cinétique d'ordre zéro ne semble pas s'appliquer aux données expérimentales. De nombreux travaux restent tout de même essentiels au dénouement de ce projet.

CONCLUSION

Finally, following the realization of photolysis of nitrates in aqueous medium, it is shown that the kinetics of the reaction appears to be of the first order. In addition, during the photolysis in aqueous solutions, the majority of photoproducts formed is composed of nitrite ions and their branching ratio just as the rate of photolysis seems to depend on the pH of the sample as well as on the initial presence of NO_2^- . As for the condensed phase, the rate of photolysis of nitric acid is much faster than that observed in aqueous solutions, which could be attributed to a higher quantum yield. The photolysis of pure HNO_3 films and of $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ mixtures also allowed us to observe a first-order kinetics for the first hours of photolysis in a solid medium. However, a factor seems to enter into play after this delay, since the rate of photolysis decreases significantly, and it appears that the recombination process could be the cause of these divergences.

From this fact, it would be interesting to continue the study of the photolysis of nitrates by realizing new mixed films with a constant total number of monolayers, which would allow us to analyze in more detail the photolysis of NO_3^- and to compare the photolytic rates with the reaction involving HNO_3 . The use of a nanosecond Nd : YAG/MOPO laser system would also be useful in order to determine the dependence on wavelength of the photolysis and of the quantum yield of its photoproducts while increasing our knowledge of the reaction mechanisms. Finally, the deposition of nitric acid on amorphous ice films at cryogenic temperatures would allow us to study the surface specificity in the rate of photolysis by comparing the photolysis of dissolved nitrates in the bulk to those adsorbed on the surface of ice films. Thus, it would be possible to better interpret the photolytic rates and the rates responsible for the emissions of NO_x in polar regions.

BIBLIOGRAPHIE

1. F. DOMINÉ, M. ALBERT, T. HUTHWELKER, H. W. JACOBI, A. A. KOKHANOVSKY, M. LEHNING, G. PICARD et W. R. SIMPSON. *Atmos. Chem. Phys.*, **2008**, 8, (2), 171-208.
2. A. M. GRANNAS, A. E. JONES, J. DIBB, M. AMMANN, C. ANASTASIO, H. J. BEINE, M. BERGIN, J. BOTTENHEIM, C. S. BOXE, G. CARVER, G. CHEN, J. H. CRAWFORD, F. DOMINÉ, M. M. FREY, M. I. GUZMÁN, D. E. HEARD, D. HELMIG, M. R. HOFFMANN, R. E. HONRATH, L. G. HUEY, M. HUTTERLI, H. W. JACOBI, P. KLÁN, B. LEFER, J. MCCONNELL, J. PLANE, R. SANDER, J. SAVARINO, P. B. SHEPSON, W. R. SIMPSON, J. R. SODEAU, R. VON GLASOW, R. WELLER, E. W. WOLFF et T. ZHU. *Atmos. Chem. Phys.*, **2007**, 7, (16), 4329-4373.
3. F. DOMINÉ et P. B. SHEPSON. *Science*, **2002**, 297, (5586), 1506-1510.
4. P. R. MCCURDY, W. P. HESS et S. S. XANTHEAS. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, (33), 7628-7635.
5. K. L. MCEWEN. *J. Chem. Phys.*, **1961**, 34, 547-55.
6. A. WEAVER, D. W. ARNOLD, S. E. BRADFORTH et D. M. NEUMARK. *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, (3), 1740-51.
7. D. MADSEN, J. LARSEN, S. K. JENSEN, S. R. KEIDING et J. THOGERSEN. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, (50), 15571-15576.
8. J. MACK et J. R. BOLTON. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1999**, 128, 1-13.
9. S. G. RAMESH, S. RE et J. T. HYNES. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, (15), 3391-3398.
10. X.-B. WANG, X. YANG, L.-S. WANG et J. B. NICHOLAS. *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, (2), 561-570.
11. D. J. GOEBBERT, E. GARAND, T. WENDE, R. BERGMANN, G. MEIJER, K. R. ASMIS et D. M. NEUMARK. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, (26), 7584-7592.
12. R. VOGT et B. J. FINLAYSON-PITTS. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, (47), 17269-72.
13. A. YABUSHITA, N. KAWANAKA, M. KAWASAKI, P. D. HAMER et D. E. SHALLCROSS. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, (35), 8629-34.
14. C. S. BOXE et A. SAIZ-LOPEZ. *Atmos. Chem. Phys.*, **2008**, 8, (16), 4855-4864.
15. Y. DUBOWSKI, A. J. COLUSSI et M. R. HOFFMANN. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, (20), 4928-4932.
16. P. WARNECK et C. WURZINGER. *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, (22), 6278-83.
17. L. NING, G. NAI-YUN, D. YANG et L. QING-SONG. *Water Sci. Technol.*, **2009**, 60, (6), 1393-1400.
18. J. SCHUTTLEFIELD, G. RUBASINGHEGE, M. EL-MAAZAWI, J. BONE et V. H. GRASSIAN. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, (37), 12210-12211.
19. Y. DUBOWSKI, A. J. COLUSSI, C. BOXE et M. R. HOFFMANN. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, (30), 6967-6971.
20. NEWPORT-ORIEL. *Spectral Irradiance Data*, www.newport.com/oriel, (19 mai **2009**).
21. L. K. NARAYANSWAMY. *Trans. Faraday Soc.*, **1935**, 31, 1411-12.
22. J. P. D. ABBATT. *Geophys. Res. Lett.*, **1997**, 24, (12), 1479-1482.

23. B. S. BERLAND, D. R. HAYNES, K. L. FOSTER, M. A. TOLBERT, S. M. GEORGE et O. B. TOON. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, (16), 4358-64.
24. S. R. M. ELLIS et J. M. THWAITES. *J. Appl. Chem.*, **1957**, 7, 152-60.
25. P. MARCHAND. *Photolyse des nitrates dans la glace : Effet de surface*, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, **2009**.
26. Z. DOHNALEK, G. A. KIMMEL, P. AYOTTE, R. S. SMITH et B. D. KAY. *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, (1), 364-372.
27. F. BARAT, L. GILLES, B. HICKEL et J. SUTTON. *J. Chem. Soc. A*, **1970**, (11), 1982-6.
28. S. A. ASHER, D. D. TUSCHEL, T. A. VARGSON, L. WANG et S. J. GEIB. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, (17), 4279-4287.
29. N. S. BAYLISS et R. B. BUCAT. *Aust. J. Chem.*, **1975**, 28, (9), 1865-78.
30. M. ROCA, J. ZAHARDIS, J. BONE, M. EL-MAAZAWI et V. H. GRASSIAN. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, (51), 13275-13281.
31. M. DANIELS, R. V. MEYERS et E. V. BELARDO. *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, (2), 389-99.
32. C. ANASTASIO et L. CHU. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43, (4), 1108-1114.
33. L. CHU et C. ANASTASIO. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, (45), 9594-9602.
34. D. R. LIDE. *CRC handbook of chemistry and physics*, 92nd ed., CRC Press, Boca Raton, Fla., **2011**, p 2738.
35. J. H. SEINFELD. *Science*, **1989**, 243, (4892), 745-52.
36. T. G. KOCH, N. S. HOLMES, T. B. RODDIS et J. R. SODEAU. *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, (27), 11402-11407.
37. H.-W. JACOBI et B. HILKER. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2007**, 185, (2-3), 371-382.
38. J. BOCK et H.-W. JACOBI. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, (4), 1790-1796.
39. P. AYOTTE, Z. RAFIEI, F. PORZIO et P. MARCHAND. *J. Chem. Phys.*, **2009**, 131, (12), 124517/1-124517/6.
40. S. N. WREN et D. J. DONALDSON. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, (16), 1967-1971.
41. S. M. C. KIDO, P. G. BLOWER et G. L. RICHMOND. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, (17), 3349-3357.
42. E. S. SHAMAY, V. BUCH, M. PARRINELLO et G. L. RICHMOND. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, (43), 12910-12911.
43. H. JOHNSTON et R. GRAHAM. *J. Phys. Chem.*, **1973**, 77, (1), 62-3.
44. C. LAFFON, J. LASNE, F. BOURNEL, K. SCHULTE, S. LACOMBE et P. PARENT. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, (36), 10865-10870.
45. R. M. ESCRIBANO, D. FERNANDEZ-TORRE, V. J. HERRERO, B. MARTIN-LLORENTE, B. MATE, I. K. ORTEGA et H. GROTHE. *Vib. Spectrosc.*, **2007**, 43, (1), 254-259.
46. B. MARTIN-LLORENTE, D. FERNANDEZ-TORRE, V. J. HERRERO, I. K. ORTEGA, R. ESCRIBANO et B. MATE. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 427, (4-6), 300-304.