

LABEL EUROPEEN

Ecole doctorale : ED SMRE  
Laboratoire : PC2A  
Discipline : Optique, Lasers,  
Physicochimie, Atmosphère

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : DELCROIX Pauline

N° d'ordre : 41314

JURY :

Directeur de Thèse : Bertrand CHAZALLON, Benjamin HANOUNE

Rapporteurs : Didier BEGUE, Gianni CARDINI, Gerd MAURER

Membres : Yannick GUINET, Olivier PARISEL, Denis PETITPREZ

TITRE DE LA THESE :

Etudes théoriques et expérimentales des interactions du formaldéhyde avec l'eau

RESUME :

L'objet de cette thèse est l'étude des interactions du formaldéhyde avec l'eau, système qui possède à la fois un intérêt fondamental et des applications dans les domaines de la chimie atmosphérique et de l'astrochimie.

Nous avons déterminé par spectroscopie d'absorption infrarouge la constante de Henry du formaldéhyde, qualifiant sa solubilité dans l'eau ou la glace, pour des solutions aqueuses de fraction molaire inférieure à 1%, et des températures entre 270 et 295 K, représentantes des conditions atmosphériques.

La composition de ces solutions a été étudiée par calorimétrie différentielle à balayage, diffraction des rayons X et spectroscopie Raman pour différentes concentrations (1-30 % en mol. frac.) et températures (183-453 K). L'analyse des solutions gelées a montré différentes phases cristallines selon les conditions expérimentales. Nous avons fait la première observation, par spectroscopie Raman, du formaldéhyde en phase liquide sous sa forme  $H_2CO$ , pour des températures supérieures à 363 K.

Le mécanisme d'hydratation de formaldéhyde en méthylène glycol  $CH_2(OH)_2$  a été étudié par calculs *ab initio* dans les phases gazeuse et liquide. Un mécanisme coopératif a été mis en évidence et les effets de l'ajout de molécules d'eau autour du soluté sur les géométries et les énergies ont été analysés.

Des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* ont été réalisées pour étudier les systèmes comprenant des molécules d'eau et de méthylène glycol ou de  $H(CH_2O)_2OH$ , à 300 K. Les structures préférentielles des solutés et les effets de polarisation dus à l'interaction du soluté avec le solvant ont été déterminés. Les spectres Raman calculés ont été comparés aux expérimentaux.

Soutenance le 13 Décembre 2013 à 10 H 30

Lieu : CERLA