HAL
open science

Rôle d'un océan global et des impacts cométaires sur la formation et l'évolution d'une atmosphère sur Titan primitif

Nadejda Marounina

▶ **To cite this version:**

Nadejda Marounina. Rôle d'un océan global et des impacts cométaires sur la formation et l'évolution d'une atmosphère sur Titan primitif. Astrophysique [astro-ph]. Université de Nantes, 2015. Français. NNT : . tel-01319573

HAL Id: tel-01319573

https://theses.hal.science/tel-01319573v1

Submitted on 20 May 2016

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

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

l'université nantes angers le mans

PÔLE DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

UNIVERSITÉ DE NANTES

Thèse de Doctorat

Nadejda MAROUNINA

Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans

École doctorale : *SPIGA*

Discipline : *Sciences de la Terre et de l'Univers*
Spécialité : *Planétologie*
Unité de recherche : *Laboratoire de Planétologie er Géodynamique*

Soutenue le *5/11/2015*

Rôle d'un océan global et des impacts cométaires sur la formation et l'évolution d'une atmosphère sur Titan primitif

JURY

Président :	**Olivier BOURGEOIS**, Professeur des Universités, Université de Nantes
Rapporteurs :	**Nathalie CARRASCO**, Professeur des Universités, Université de Versailles Saint Quentin **Sébastien CHARNOZ**, Professeur des Universités, Université Paris Diderot
Examinateurs :	**Franck SELSIS,** Directeur de recherche, Laboratoire d'astrophysique de Bordeaux **Daniel CORDIER**, Chargé de recherche, Université de Reims
Directeur de Thèse :	**Olivier GRASSET**, Professeur des Universités, Université de Nantes
Co-encadrants de Thèse :	**Gabriel TOBIE**, Chargé de recherche, Laboratoire de planétologie et de géodynamique **Sabrina CARPY**, Maitre de Conférences, Université de Nantes

L'universié de Nantes
Faculté des sciences es des techniques

Ecole doctorale sciences pour l'ingénieur, géosciences, architecture (SPIGA)

Rôle d'un océan global et des impacts cométaires sur la formation et l'évolution d'une atmosphère sur Titan primitif

---

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers
Spécialité : Planétologie

Présentée
et soutenue publiquement par

Nadejda MAROUNINA

Le 5 novembre 2015, devant le jury ci-dessous

Président	Olivier BOURGEOIS, Professeur, Université de Nantes
Rapporteurs	Nathalie CARRASCO, Professeur, Université de Versailles Saint Quentin
	Sébastien CHARNOZ, Professeur, Université Paris Diderot
Examinateurs	Franck SELSIS, Directeur de recherche, Laboratoire d'astrophysique de Bordeaux
	Daniel CORDIER, Chargé de recherche, Université de Reims

Directeur de thèse : Olivier GRASSET, Professeur, LPG-Nantes, Nantes
Co-encadrants : Gabriel TOBIE, Chargé de recherche, LPG-Nantes, Nantes
Sabrina CARPY, Maître de conférences, LPG-Nantes, Nantes

"NaN"

- ForTran 95

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit de trois années de thèse que j'ai passé au Laboratoire de Planétologie et de Géodynamique de Nantes. Je tiens à adresser ici toute ma gratitude aux personnes que j'ai côtoyés pendant cette période.

Je voulais d'abord remercier mes directeurs de thèse, Olivier Grasset, Gabriel Tobie et Sabrina Carpy qui m'ont donné la possibilité de me lancer dans la recherche et sans qui ce travail n'aurais jamais vu le jour. Un grand merci pour votre sagesse, de votre patience et de votre pédagogie. J'ai énormément appris grâce à vous et je vous en remercie.

Je remercie les membres du jury, Nathalie Carrasco, Sébastien Charnoz, Franck Selsis, Daniel Cordier et Olivier Bourgeois, pour avoir accepté de jeter un regard critique sur mon travail. Merci pour l'intérêt que vous y avez porté et pour vos remarques.

Un très grand merci à tous les membres du LPG pour leur bonne humeur qui a créé pour moi un environnement de travail agréable. Merci pour tous les conseils et les discussions, scientifiques ou pas, que j'ai pu avoir avec tous les membres permanents et non-permanents durant ces années de master et de doctorat.

Je remercie également tous les doctorants que j'ai côtoyés pendant les cinq années que j'ai passé au laboratoire. Je garderai en mémoire les pauses déjeuner et gouter où nous avons eu des discussions et des débats parfois intelligents et parfois pas trop... mais dans tous les cas, toujours drôles et animés.
Merci également à tous les occupants du bureau 57, pour avoir supporté mes grognements mécontents quand un code ne compilait pas et pour tous les rires que nous avons partagés ensemble.

Je remercie enfin ma famille pour leur soutien et leurs encouragements.

Table des matières

Introduction **3**

1 Origine et évolution de l'atmosphère **7**

1.1 Introduction 8

1.2 Accrétion et évolution primitive de Titan 8

1.2.1 La formation de Titan dans la nébuleuse de Saturne 8

1.2.2 La structure et la composition du Titan primitif 10

1.2.3 Couplage entre l'océan global et l'atmosphère primitive de Titan 12

1.3 Composition de l'atmosphère 13

1.3.1 Le méthane 14

1.3.2 Le monoxyde et le dioxyde de carbone 15

1.3.3 Les gaz rares 16

1.3.4 L'azote 16

1.3.5 En résumé 21

2 Équilibre de phases **23**

2.1 Introduction 26

2.2 Équilibres vapeur-liquide 26

2.2.1 Fugacité de la phase vapeur 28

2.2.2 Fugacité de la phase liquide 31

2.2.3 Modélisation du coefficient d'activité 32

2.3 Application du modèle 36

2.3.1 Mélanges binaires 37

2.3.2 Mélanges ternaires 41

2.4 Discussion et conclusion 51

3 Atmosphères primitives **55**

3.1 Introduction 56

3.1.1 Domaines de concentrations explorés dans cette étude 57

3.2 Comportement du système ternaire 58

3.3 Repartition de volatils 61

3.3.1 La structure interne de Titan primitif 62

3.3.2 Le structure interne d'une exoplanète riche en eau 68

3.4 Influence de l'ammoniac 69

3.4.1 Principaux résultats 69
3.4.2 Synthèse et discussion 72
3.4.3 Application à Titan 74
3.5 Méthane et Titan primitif 75
3.5.1 Principaux résultats 75
3.5.2 Synthèse et discussion 80
3.6 Conclusion du chapitre 81

4 Atmosphère de Titan pendant le LHB 83
4.1 Introduction 84
4.1.1 Interactions impacteur-atmosphère 84
4.1.2 Cas particulier de Titan 88
4.2 Description du modèle 88
4.2.1 Dégazage par impact 89
4.2.2 Érosion atmosphérique par impact 93
4.2.3 Modèle de l'équilibre atmosphérique 95
4.2.4 L'approche multi-impact 99
4.3 Résultats 102
4.3.1 Équilibre atmosphérique entre le dégazage et l'érosion par impact en fonction du diamètre de l'impacteur 102
4.3.2 Intégration sur tout le LHB 104
4.4 Discussion 113
4.5 Conclusion 115

Conclusion 129

Annexes 133
4.6 Détail de l'algorithme de Gauss-Newton avec le paramètre de Marquard 134
4.7 Comparaison du modèle avec des données expérimentales 135

Bibliographie 149

Introduction

Titan est le plus grand satellite de Saturne. Avec son rayon de 2575 km, ce satellite est légèrement plus grand que Mercure, et environ la moitié de sa masse est composée d'eau et d'éléments volatils. Ce qui rend Titan unique par rapport aux autres satellites du système solaire, c'est son atmosphère massive, $\sim$ 1.5 fois plus massive que celle de la Terre. L'origine de cette atmosphère reste encore largement débattue. Comprendre la formation de l'atmosphère de Titan ainsi que son évolution primitive est l'objectif principal de cette thèse.

La température actuelle à la surface du satellite est de 94 K, et la pression totale de cette atmosphère est de 1.47 bar, qui sont principalement repartis entre le N_2 ($\sim$98%) et le CH_4 ($\sim$2%). Les contraintes sur l'origine de ces deux composés sont principalement apportées par la mission Cassini-Huygens qui en orbite autour de Saturne depuis 2004. La mission est composée de l'orbiteur Cassini et de l'atterriseur Huygens, qui a sondé l'atmosphère de Titan sur toute son épaisseur avant d'atterrir à sa surface le 14 janvier 2005. Cette mission a apporté des données uniques sur l'atmosphère en mesurant notamment les rapports isotopiques des espèces majoritaires et en détectant les isotopes 36 et 40 de l'argon. D'une part, les données fournies par les mesures *in situ* de Huygens combinées à celles acquises depuis l'orbite par Cassini ont permis de confirmer que le méthane est irréversiblement détruit par photodissociation et échappement atmosphérique sur une échelle de 20-30 millions d'années.
D'autre part, les données de la mission Cassini-Huygens ont montré que même si le N_2 est globalement stable dans l'atmosphère du satellite durant toute son histoire, ce composé n'a pas été accrété pendant la formation de Titan. L'azote a probablement été apporté sous forme d'un autre composé, probablement NH_3, et qui aurait été converti par la suite en N_2. Cette conversion aurait pu avoir lieu dans l'atmosphère pendant et après l'accrétion par photolyse et par les réactions chimiques induits par les impacteurs tombant sur Titan, soit plus tard par dégazage induit par des bombardement cométaires intenses de la croûte glacée enrichie en ammoniaque, soit par conversion hydrothermale dans l'intérieur du satellite. Chacun de ces modes de conversion requiert des conditions thermiques et chimiques bien particulières. L'objectif de cette thèse est de déterminer si les conditions favorables de la conversion de NH_3 en N_2 ont pu être rencontres sur Titan au cours de son histoire primitive. Pour cela, nous avons mené deux études complémentaires, une première sur la conversion de NH_3 en N_2 dans la croûte glacée du satellite durant le Grand Bombardement Tardif (le Late Heavy Bombardment ou LHB) et une seconde étude dédiée aux échanges océan-atmosphère juste après l'accrétion du satellite.

Après un premier chapitre introductif consacré à une synthèse de la composition de l'atmosphère actuelle du satellite, des indices et des théories dont on dispose à l'heure actuelle sur sa formation et son évolution, nous examinons la formation de l'atmosphère primitive de Titan. Pendant l'accrétion, le chauffage par impact du matériel dont est composé le satellite a probablement permis la formation d'un océan global d'eau liquide à sa surface. C'est le dégazage des éléments volatils de cet océan qui a permis la formation de l'atmosphère primitive. Pour une première étude effectuée pendant cette thèse, nous avons voulu estimer la masse et la composition chimique de cette atmosphère, ce qui est une première étape pour déterminer si les conditions y étaient favorables à la conversion du NH_3 en N_2. Dans le deuxième chapitre, nous avons donc étudié les équilibre vapeur-liquide des mélanges NH_3-CO_2-H_2O et CH_4-NH_3-CO_2-H_2O que nous avons ap-

pliqué à Titan primitif et aux planètes riches en eau dans le troisième chapitre de cette thèse. En effet, des conditions chimiques assez similaires sont attendues sur des exoplanètes riches en eau dont la masse est proche de la masse terrestre et qui orbitent dans la zone habitable de leur étoile. Ces planètes sont appelés planètes-océans, puisqu'elles possèdent également un océan global d'eau liquide à leur surface, en contact avec une atmosphère. Nous avons donc également appliqué notre modèle d'équilibre vapeur-liquide pour déterminer les tailles et les compositions des atmosphères de ces corps. En particulier, nous nous sommes intéressés à l'influence de NH_3 sur la solubilité de CO_2 dans l'océan pour ces exoplanètes riches en volatils.

Ensuite, dans le dernier chapitre nous nous intéressons à la conversion par impact dans la croûte glacée de Titan. Les conditions les plus favorables à cette conversion ont étés rencontrés pendant le LHB. Du à une migration rapide des planètes géantes jusqu'à leurs orbites actuelles, une quantité importante des corps glacés au delà de Neptune ont étés éjectés de leurs orbites et ont impacté les planètes et les satellites du système solaire. Durant cet événement, les vitesses d'impact sont plus élevées que pendant l'accrétion, ce qui favorise à la fois la conversion de NH_3 en N_2 dans la croûte et dans l'impacteur, mais aussi la perte de gaz atmosphérique par impact. Dans cette étude, nous avons examiné le processus dominant entre l'apport et la perte de volatils par impact durant cette période de LHB pour différentes conditions de surface de Titan.

Chapitre 1

Origine et évolution de l'atmosphère de Titan.

1.1 Introduction

Ce chapitre présente un résumé des connaissances actuelles sur la formation et l'évolution de l'atmosphère primitive de Titan. Nous commencerons par décrire la formation du satellite dans la nébuleuse de Saturne ainsi que les hypothèses sur composition de l'atmosphère primitive du satellite. Ensuite, nous allons détailler la composition actuelle de l'atmosphère du satellite, en précisant les contraintes fournies par la mission Cassini-Huygens qui permettent d'argumenter sur l'origine des composés principaux de cette atmosphère.

1.2 Accrétion et évolution primitive de Titan

La formation de Titan est fortement liée à la formation de Saturne et à l'évolution des matériaux solides dans le disque circum-planétaire qui se sont accrétés pour former le satellite. La formation d'une géante gazeuse peut se décomposer en plusieurs étapes décrites dans la partie suivante. Cette description est basée sur la description de la formation de Jupiter et l'accrétion des satellites joviens dans Estrada *et al.* (2009) et Canup et Ward (2009), cependant, les mécanismes de formation qui y sont décrits sont également applicables à Saturne.

1.2.1 La formation de Titan dans la nébuleuse de Saturne

Saturne est composée principalement de gaz, accrété à partir du disque protoplanétaire au moment de sa formation. L'observation des disques protoplanétaires autour des autres étoiles indique que ces objets perdent leur gaz en $<10^7$ années. Il est généralement admis que la formation des géantes gazeuses dans le système solaire a dû s'effectuer sur une échelle de temps comparable (Estrada *et al.*, 2009).
(1) Il y a d'abord formation d'un noyau rocheux, dont la croissance est similaire à l'accrétion des planètes telluriques du système solaire interne. Quand ce noyau devient suffisamment massif ($\sim$ 5 à 15 masses terrestres), il commence à accréter le gaz est les poussières environnants qui forment une enveloppe peu massive autour de ce noyau. Au début de la formation de Saturne, le taux d'accrétion des solides est beaucoup plus important que le taux d'accrétion du gaz, et ce jusqu'à l'appauvrissement des planétésimaux dans la zone d'influence de l'embryon planétaire. Alors que le proto-Saturne croit, il y a de moins en moins de planétésimaux à sa portée. Néanmoins, sa masse croissante permet d'accréter de plus en plus de gaz. Un moment arrive, où, le taux d'accrétion du gaz dépasse le taux d'accrétion des solides.
(2) Le taux d'accrétion du gaz reste relativement constant, l'enveloppe gazeuse continuant à grossir. Le noyau rocheux croit également, mais à une vitesse moins importante. L'enveloppe gazeuse atteint la masse du noyau rocheux.
(3) A partir de ce moment, le taux d'accrétion du gaz augmente de manière exponentielle. La pression due à la gravité initie la contraction de l'enveloppe gazeuse. Pendant ces trois premières étapes, la proto-planète reste en contact avec la nébuleuse solaire.
(4) Le taux d'accrétion du gaz atteint alors une valeur seuil pour laquelle la vitesse de transport du gaz de la nébuleuse solaire vers la proto-planète devient inférieure à la vitesse d'accrétion.

L'enveloppe gazeuse se contracte rapidement quand la masse de la planète atteint ∼50-100 masses terrestres, et l'accrétion de gaz se poursuit via deux bras spiraux qui passent par les point de Lagrange de la planète. C'est l'étape de transition.
(5) Enfin, l'accrétion de Saturne est arrêtée soit à cause de l'ouverture d'un fossé dans la nébuleuse circum-solaire. Saturne atteint sa masse finale, et refroidit jusqu'à sa température actuelle. Cette étape s'appelle l'étape de l'isolation de la planète.

La formation du disque circum-planétaire commence au moment de l'étape de transition de la proto-planète (étape 4). Ce disque est formé par l'influx de la matière provenant du disque circum-solaire, et dure jusqu'à l'étape de l'isolation de Saturne (l'étape (5)). La formation des satellites commence donc vers la fin de la formation de Saturne, quand l'essentiel du gaz a été accrété et que l'apport de matière de la nébuleuse planétaire s'affaiblit. En effet, la condensation du matériel glacé qui représente près de 50% de la masse de Titan n'est pas possible dans les phases précédentes à cause de la densité élevée de gaz et de poussières qui induit des températures trop élevées dans le disque circum-planétaire.
Au moment de la formation des planètes géantes, la plupart des planétésimaux dans la zone de formation des géantes gazeuses ont une taille comprise entre $\gtrsim 1$ km et ~ 1 m. L'influence gravitationnelle du proto-Saturne et proto-Jupiter disperse les planétésimaux entre les orbites des deux planètes, ce qui provoque un flux de ces objets vers les géantes gazeuses (Charnoz et Morbidelli, 2003). L'apport des solides au disque circum-planétaire se fait préférentiellement sous forme de planétésimaux, qui se trouvent à proximité de l'orbite de Saturne et dont la perturbation des orbites par les géantes gazeuses peut conduire à la capture de ces corps par la nébuleuse circum-planétaire (Gladman et Duncan, 1990).
Le matériel solide qui a éventuellement fini par former Titan a probablement pu subir une série de transformations, dues aux conditions thermodynamiques environnantes dans la nébuleuse de Saturne. La formation de Titan a lieu pendant les derniers stades de formation de la planète, quand la densité de la nébuleuse circum-planétaire décroît et que les températures dans la nébuleuse chutent. Auparavant, les hautes températures ont possiblement initié des conversions de CO_2 et de CO en CH_4, et de N_2 en NH_3 (Prinn et Fegley, 1981), cependant il est probable que les produits de ces conversions soient accrétés dans Saturne, bien avant la formation de Titan (Alibert et Mousis, 2007).
A notre connaissance, le modèle d'accrétion de Titan qui est actuellement le plus compatible avec les mesures effectuées par Cassini est celui de Hersant *et al.* (2008). Ce modèle suppose que le piégeage de volatils dans les planétésimaux se fait par la formation de clathrates, sauf pour le NH_3 et le CO_2, qui se condensent préférentiellement sous forme d'hydrates ou de glace, respectivement. Le modèle de Hersant *et al.* (2008) suppose une quantité d'eau limitée disponible dans la nébuleuse. De cette manière, les espèces qui forment les hydrates aux hautes températures (CH_4, NH_3, H_2S) sont piégées dans la phase solide, alors que les espèces formant des clathrates à basses températures (CO, N_2, gaz rares) demeurent dans la phase gazeuse, l'eau disponible ayant déjà été incorporée. De cette manière ces espèces chimiques n'intègrent pas la composition des planétésimaux qui forment Titan. Ce modèle explique les faibles abondances des gaz rares et de CO dans l'atmosphère actuelle de Titan peuvent être expliquées. Cependant, ce modèle prédit une grande quantité de CO_2 dans Titan, ce qui n'a pas encore été confirmé (McCord *et al.*, 2008). De plus, il n'explique pas la

teneur en argon dans l'atmosphère du satellite. Néanmoins, ce type d'étude nous donne des indications sur les processus qui ont altéré les composition primordiales du matériau qui a formé Titan.

1.2.2 La structure et la composition du Titan primitif

Structure interne du satellite primitif

L'accrétion de Titan se fait par impacts successifs. Pendant cette étape, la vitesse des impacts est proche de la vitesse d'échappement du corps impacté, elle dépend donc de la taille de ce corps. Quand Titan commence à croitre, les vitesses d'impact sont faibles et donc l'énergie cinétique qui est déposée à la surface du corps l'est également. En revanche, au cours de l'accrétion ces vitesses augmentent et l'énergie déposée dans le sol de Titan au moment de l'impact devient plus importante. Cette énergie est délivrée sous forme d'une onde de choc qui se propage à l'intérieur du satellite en s'atténuant avec la distance et qui chauffe et fracture le matériau de surface (Senshu, 2002; Genda et Abe, 2003; Monteux *et al.*, 2007, 2014).
En conséquence, la structure interne de Titan primitif, telle que proposée par Lunine et Stevenson (1987) comporte deux parties (cf Fig. 3.14) : d'abord un noyau interne, indifférencié, où le chauffage par impact n'a pas été suffisamment intense pour faire fondre le matériel et initier la séparation entre la glace d'eau, les volatils et la roche. Ce noyau interne a une composition qui correspond à la composition moyenne des planétésimaux qui ont formé Titan. Autour de ce noyau, les modèles d'accrétion prédisent que le chauffage par impact a été suffisamment intense pour fondre les planétésimaux et de permettre la séparation d'eau et des silicates, qui se déposent au fond de l'océan liquide. Si les impacts pendant l'accrétion déposent uniquement 10% de leur énergie cinétique dans le sol du satellite (Schubert *et al.*, 1981), l'océan formé peut atteindre 175 km d'épaisseur (Grasset et Sotin, 1996). Cet océan est essentiellement formé d'eau et d'espèces volatiles dissoutes, et une atmosphère primitive se forme suite au dégazage qui libère les gaz en excès vers la surface.

La structure illustrée par la figure 3.14 n'est pas stable : la couche de silicates au-dessus du noyau interne est plus dense que le matériel différencié qui est en-dessous. Le chauffage par la désintégration des éléments radioactifs élève la température dans le noyau interne et permet la fonte de la glace ∼500 Ma après l'accrétion du satellite (Lunine et Stevenson, 1987). La surpression générée par la fusion fracture le manteau silicaté qui peut alors migrer vers le centre pour former le noyau actuel. Cet événement, appelé "retournement du noyau" provoque également une libération des volatils en profondeur (Tobie *et al.*, 2006). Les conséquences d'un tel évènement sur l'atmosphère de Titan sont encore peu comprises. A la fin du retournement du noyau, le satellite acquiert sa structure interne actuelle.

Composition de l'atmosphère primitive

Lunine et Stevenson (1987) supposent une atmosphère primitive de Titan formée essentiellement de NH_3, CH_4 et H_2O, qui sont alors considérés comme espèces volatiles dominantes dans la nébuleuse de Saturne (relativement au CO et N_2, Prinn et Fegley (1981)).
Kuramoto et Matsui (1994) ont étudié la formation et l'évolution de l'atmosphère primitive de

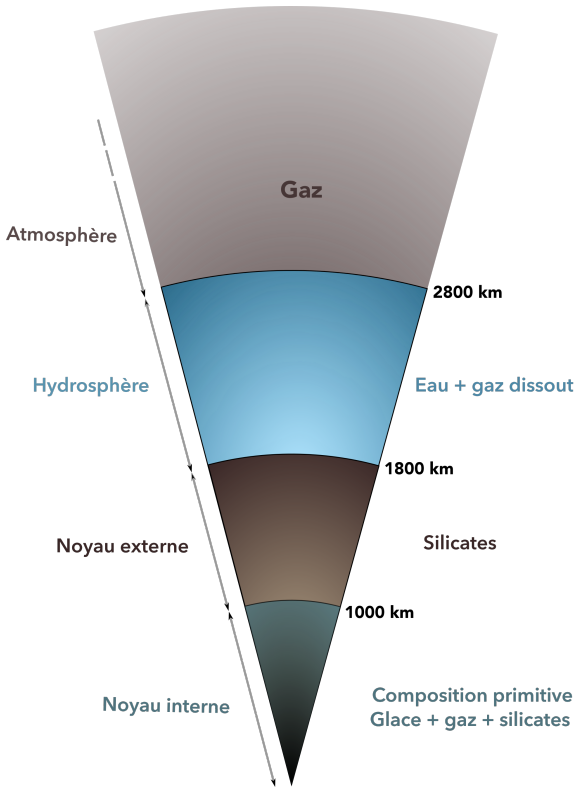

FIGURE 1.1 – Structure interne de Titan à la fin de l'accrétion telle qu'elle est proposée dans Lunine et Stevenson (1987) et reprise dans Kuramoto et Matsui (1994).

Titan dans ces conditions. Les auteurs calculent le flux radiatif net en haut de l'atmosphère primitive pour une température de surface et une masse de satellite fixée. En comparant ce flux au flux d'énergie délivré par l'accrétion à la surface du satellite, les auteurs estiment l'augmentation de la température de surface des satellites de glace pendant l'accrétion. En considérant les atmosphères primitives formées uniquement de CH_4 et H_2O, cette température dépasse le point de fusion de l'eau pour des temps d'accrétion inférieurs à $\sim 10^5$ ans. L'atmosphère primitive, du fait de son effet de serre, contribue au chauffage et au maintien d'une température élevée à la surface de Titan. Cette étude montre également que l'atmosphère primitive de Titan se refroidit en 10^4-10^5 ans.

Actuellement, les modèles d'accrétion de Titan supposent plutôt une origine cométaire pour les planétésimaux qui ont formé le satellite. Cependant, cette composition reste uniquement indicative (voir Fig. 1.2). Comme indiqué dans la section précédente, les briques primitives qui ont formé Titan ont probablement subi des modifications de la composition de ces corps dues aux conditions thermodynamiques dans la nébuleuse de Saturne (Mousis *et al.*, 2002; Alibert et Mousis, 2007; Hersant *et al.*, 2008; Mousis *et al.*, 2009a). Ces modifications sont, pour le moment, peu contraintes. Le CO et le CO_2 sont parmi les espèces dominantes présentes dans les comètes. Si la volatilisation partielle du matériau cométaire dans la nébuleuse de Saturne peut significativement réduire le taux de monoxyde de carbone dans l'atmosphère de Titan, ce n'est pas le cas du CO_2 (Alibert et Mousis, 2007; Hersant *et al.*, 2008). Avec le NH_3, qui est l'espèce azotée la plus abondante des comètes, le CO_2 serait un des volatils principaux à être incorporé lors de la formation de Titan, et donc un des

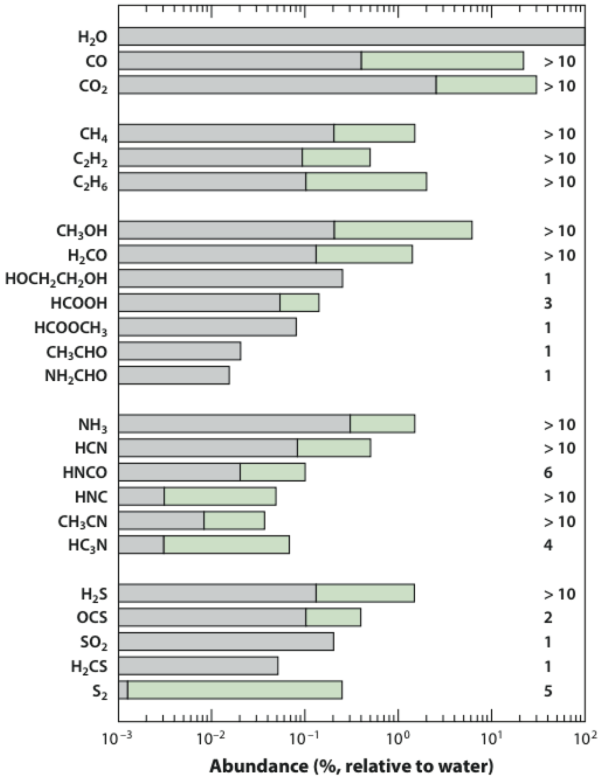

FIGURE 1.2 – Abondance de volatils détectés par spectroscopie dans les comètes. Pour chaque espèce, la quantité de comètes où elle a été référencée est indiquée à droite de l'histogramme, son intervalle d'abondance étant représenté par une barre de couleur verte (d'après Mumma et Charnley (2011))

composant majeurs dégazés à la surface du satellite au moment de la formation de son atmosphère primitive.

1.2.3 Couplage entre l'océan global et l'atmosphère primitive de Titan

A la fin de l'accrétion Titan a donc probablement la structure interne illustrée par la Figure 1.1. A sa surface, le satellite possède un océan global qui est en contact avec une atmosphère primitive formée de volatils dégazés de la phase liquide. Le système océan–atmosphère se refroidit et la température de surface influence les échanges chimiques entre les deux couches. Quand cette température atteint la température de fusion de l'eau, ou celle de la formation des clathrates si les conditions de pression et de composition à la surface du satellite s'y prêtent, la formation d'une croûte solide sépare les deux couches qui poursuivent alors des évolutions séparées où les échanges chimiques sont alors restreints. La première étude présentée dans la thèse modélise les échanges chimiques entre un océan et une atmosphère. Le modèle thermodynamique développé peut s'appliquer à tous les corps possédant un océan global en contact avec une atmosphère. En dehors du Titan primitif, ce type de configurations est également rencontré sur des exoplanètes riches en eau. Durant cette thèse, ce modèle a donc été appliqué à ces deux corps.
Les exoplanètes riches en eau dont la masse est proche de la masse terrestre, sont appelés "planètes-

océans". L'existence de ces corps a été proposée par (Léger *et al.*, 2004). Ce sont des planètes riches en espèces volatiles qui se forment au delà de la ligne de glace de leur étoile. Ces corps, dont la taille est comprise entre 0.1 $M_\oplus$ et 5 ou 10 $M_\oplus$ (Kopparapu *et al.*, 2014a) sont enrichis en espèces volatiles et peuvent migrer dans la zone habitable de leur étoile. La couche de glace fond, et la surface de la planète se trouve alors recouverte d'un océan d'eau liquide. En considérant des systèmes binaires, par exemple eau-méthane, ou eau-ammoniac, il est possible de connaître rapidement les compositions atmosphériques grâce à des lois paramétrés simples. En revanche, pour des systèmes avec une quantité de volatils croissantes, les interactions deviennent plus complexes et requièrent des modèles de dissolution de volatils plus élaborés. L'évaporation des espèces volatiles forme alors une atmosphère. Il est important de déterminer la composition des atmosphères de ces planètes pour deux raisons principales. Premièrement, l'étude des compositions atmosphériques permettra de déterminer, d'ici quelques années, la présence d'eau liquide à la surface de ces corps. Deuxièmement, la composition de l'atmosphère, en plus des paramètres orbitaux, détermine la température de surface de ces corps (e.g. Pierrehumbert, 2011). Actuellement, l'effet de serre à la surface des exoplanètes est déterminé pour des atmosphères se composant essentiellement de CO_2-H_2O. Cependant, l'ajout de NH_3 à ce système, comme nous le verrons par la suite, peut significativement influencer la quantité de CO_2 dans une atmosphère planétaire.
Pour le cas de Titan primitif, la phase d'échange océan-atmosphère conditionne la composition de ses couches fluides. Ici nous nous intéressons plus particulièrement au système CH_4-CO_2-NH_3-H_2O. Ces quatre espèces sont parmi les espèces volatiles les plus abondantes dans les comètes, et jouent un rôle important dans l'évolution de Titan jusqu'à son état actuel (Tobie *et al.*, 2012). Nous nous intéresserons donc au couplage chimique du système océan–atmosphère de Titan primitif et chercherons à déterminer la taille et la composition chimique de l'atmosphère primitive de Titan. Ces informations vont nous permettre de contraindre les mécanismes qui ont permis à l'atmosphère de Titan d'évaluer vers sa compositions actuelle. La composition atmosphérique actuelle de Titan, ainsi que les différentes théories sur l'origine des espèces majoritaires dans cette atmosphère sont détaillés dans la suite de ce chapitre.

1.3 Composition actuelle de l'atmosphère de Titan

Titan a été survolé en 1979 par la sonde Pioneer II, et en 1980 et 1981 par les sondes Voyager, mais la plus grande quantité de données sur l'atmosphère du satellite a été recueillie par la mission Cassini-Huygens. Cette mission, composée d'un orbiteur américain (Cassini) et d'un atterrisseur européen (Huygens) est arrivée dans le système de Saturne en juillet 2004. En Décembre 2004, la sonde Huygens s'est détachée de l'orbiteur Cassini et a entamé sa descente vers la surface de Titan, pour atterrir à sa surface le 14 janvier 2005, après avoir traversé et analysé son épaisse atmosphère. Outre le profil thermique et la composition de cette atmosphère qui en font déjà un sujet d'étude fascinant (Bezard *et al.*, 2014), le spectromètre de masse embarqués sur la sonde Huygens a pu mesurer les rapports isotopiques des composants de cette atmosphère ainsi que l'abondance des gaz rares (Niemann *et al.*, 2010). L'abondance des espèces volatiles auxquels nous allons nous intéresser par la suite est donnée dans le tableau 1.1.

Nom	Masse (kg)
N_2	9×10^{18}
CH_4	$2\text{-}5\times10^{17}$
CO	$2.5\text{-}4.5\times10^{14}$
^{40}Ar	$4.0\text{-}4.5\ \times10^{12}$
Kr	Non détecté
Xe	Non détecté

TABLE 1.1 – Masses dans l'atmosphère et condensés à la surface des espèces chimiques principales étudiés ici. Valeurs issues de Tobie *et al.* (2012).

Rapport isotopique	Atmosphère de Titan	Comètes	Solaire
$^{14}N/^{15}N$	167 ± 1.7 (N_2) [1]	139 ± 38(NH_3) [1]	442 ± 100(N) [1]
D/H	$1.32^{+0.15}_{-0.11}\times10^{-4}$, [2] ($CH_4$)	3×10^{-4} (H_2O) [3]	1.9×10^{-7} [4]
$^{12}C/^{13}C$	91.1 ± 1.4 (CH_4) [5]	93 ± 10 (C_2) [3]	89 [4]
Ar/N_2	2.7×10^{-7} [5]	–	23 [5]

TABLE 1.2 – Mesures des ratios isotopiques dans l'atmosphère de Titan, les comètes et le vent solaire. Valeurs issus de (1) Mandt *et al.* (2014), (2) Bezard et al. (2007), (3) Bockelée-Morvan et Crovisier (2004), (4) Strobel (2008), (5) Niemann *et al.* (2010)

L'origine du N_2 et du CH_4, bien que mieux contrainte depuis les mesures effectuées *in situ* par Huygens, demeurent aujourd'hui un mystère. Les principales indices et hypothèses sur l'origine des ces espèces sont décrits dans les paragraphes qui suivent. Ces hypothèses s'appuient donc sur les différents rapports isotopiques, résumée dans le tableau 1.2. Ces rapports isotopiques, ainsi que les abondances des gaz rares sont les indices principaux dont on dispose pour contraindre l'origine et l'évolution de cette atmosphère sur toute l'histoire du satellite.

Dans la suite de ce chapitre, nous passerons en revue nos connaissances actuelles sur l'atmosphère de Titan.

1.3.1 Le méthane

Actuellement, la durée de vie de CH_4 dans l'atmosphère est de l'ordre de 20-30 Ma (Wilson et Atreya, 2004; Krasnopolsky, 2010). Le méthane est d'une part perdu par échappement atmosphérique, avec un taux $\sim 2.1 - 3 \times 10^9$ cm^{-2}.s^{-1} (Strobel, 2008). Cette molécule est d'autre part irréversiblement détruite par photodissociation, responsable pour environ 1/3 du taux de destruction chimique total de CH_4, soit 8.7×10^9 cm^{-2}s^{-1}, Wilson et Atreya (2009). Les 2/3 restants sont dus à la destruction catalytique par l'acétylène (C_2H_2), qui est un produit de la photochimie de CH_4. Ainsi, pour expliquer la forte abondance actuelle, le méthane doit être régulièrement réapprovisionné vers l'atmosphère de Titan.
Le produit principal de la dissociation de méthane est l'éthane (C_2H_6). En supposant que tout l'éthane produit par photochimie se condense et précipite à la surface, Lunine *et al.* (1983), ont

estimé que durant son histoire, Titan aurait pu accumuler à sa surface un océan d'éthane d'un kilomètre de profondeur. Cependant, une partie d'éthane se recombine pour former d'autres hydrocarbures (Waite *et al.*, 2007) et des phénomènes complexes de mélange de l'éthane dans l'atmosphère de Titan réduit son flux de condensation à la surface du satellite (Atreya et al. 2006). En prenant en compte ces deux facteurs, l'épaisseur théorique de l'océan global d'éthane ne dépasserait pas 100-150 m (Tobie *et al.*, 2014a). La mission Cassini-Huygens a montré qu'à part des lacs dans les régions polaires qui sont en partie composés d'éthane (e. g. Tan *et al.*, 2013), aucun océan global n'est actuellement observé à la surface du satellite. ce qui implique que soit l'éthane a été recyclé soit la chimie basée sur le méthane n'a pas duré plus d'un milliard d'années. De plus, comme l'indique le rapport $^{12}C/^{13}C$ (voir Tab. 1.2), proche du rapport primordial, le méthane est peu fractionné et est présent dans l'atmosphère de Titan depuis moins de 1 Ga (Mandt *et al.*, 2012). Glein *et al.* (2009) ont effectué des calculs de fractionnement isotopique pour le système CH_4-H_2O-H_2. En supposant qu'initialement, le rapport D/H était proche de celui de l'eau dans les panaches d'Encelade (Glein *et al.*, 2008), le ratio D/H du CH_4 produit par hydrothermalisme sur Titan serait de 560 % à 810% plus élevé que le ratio actuel 1.2. En conséquence, le méthane est donc probablement primordial, c'est à dire qu'il a été accrété au moment de la formation du satellite puis a été dégazé tardivement dans l'atmosphère par un mécanisme restant à déterminer (Mousis *et al.*, 2009b). La présence dans l'atmosphère de l'^{40}Ar, issu uniquement de la décomposition de ^{40}K, contenu dans les silicates (Niemann *et al.*, 2005) atteste d'un possible dégazage de méthane de l'intérieur du satellite. Plusieurs théories existent quant au réservoir à l'origine du méthane actuel dans l'atmosphère de Titan. Elles sont résumés dans (Choukroun et Grasset, 2010), dont un des tableaux est partiellement repris ici (voir Tab. 1.3).

Reservoir/Source	Localisation	Mécanisme d'échange	Preuves expérimentales / observations de Cassini
Régolithe poreux (1)	0-1 km	Compaction / évaporation	Dégazage au moment de l'atterrissage de Huygens(2)
Océan de méthane (profond) (3)	0-2 km	Diffusion / évaporation	-
Clathrates de CH_4(4)	0-1000 km	Cryovolcanisme	Exp : phase stable en profondeur (5) ; Cassini : observation des structures possiblement générées par le cryovolcanisme (6)

TABLE 1.3 – Résumé des différents réservoirs de CH_4, source de CH_4 actuel dans l'atmosphère de Titan. (Références : (1) Kossacki et Lorenz (1996), (2) Niemann *et al.* (2005), (3) Stevenson (1992) (5) (Hirai *et al.*, 2003), (6) Lopes *et al.* (2013)

1.3.2 Le monoxyde et le dioxyde de carbone

Les modèles d'accrétion prédisent qu'une quantité importante de CO_2 est incorporée dans Titan au moment de son accrétion (e. g. Alibert et Mousis, 2007; Hersant *et al.*, 2008; Tobie *et al.*, 2012). Mais à la température et pression actuelle à la surface du satellite, le CO_2 se condense à la surface (McCord *et al.*, 2008). Aussi, le CO_2 mesuré par la sonde Huygens dans l'atmosphère de Titan est d'origine photochimique dans les hautes couches de l'atmosphère. Il provient de la combinaison

de CO avec les ions OH^- qui résultent de la dissociation des molécules d'eau apportées par les micro-météorites par la photochimie dans les hautes couches de l'atmosphère.
Le CO, également abondant dans le matériau qui a été incorporé dans Titan au moment de sa formation, ne se condense pas aux pressions et températures actuelles de la surface de Titan. Cette molécule est peu dissociée par photochimie, si bien que sa durée de vie dans l'atmosphère serait de l'ordre de ∼500 Ma. Cependant, son abondance dans l'atmosphère actuelle de Titan est extrêmement faible. Le rapport de mélange de ce constituant, 47±8 ppm (de Kok *et al.*, 2007), constant avec l'altitude, peut être expliqué par un apport supplémentaire de l'élément oxygène vers l'atmosphère de Titan. Parmi plusieurs hypothèses, le dégazage interne de CO a été avancé (Baines *et al.*, 2006). Une autre hypothèse proposée par Hörst *et al.* (2008) est que le flux de O^+ mesuré par Cassini/CAPS pouvait générer suffisamment de CO pour expliquer l'abondance actuelle de CO dans l'atmosphère du satellite. Dans ce cas une source supplémentaire, comme le dégazage, ne serait plus nécessaire.
L'absence de CO primitif à la surface de Titan est déroutante. Étant abondant dans les comètes, a dû être incorporé dans Titan au moment de la formation du satellite. C'est un composé volatil peu soluble dans l'eau, il y a donc peu de chance que la totalité soit absorbée dans l'océan interne de Titan. En revanche, le monoxyde de carbone forme des clathrates en présence d'eau (Zhu *et al.*, 2014), ce qui pourrait éventuellement piéger une partie de ce composé à l'intérieur du satellite.

1.3.3 Les gaz rares

Les gaz rares ne sont pas influencés par la photochimie qui a actuellement lieu dans l'atmosphère de Titan. Ils pourraient donc fournir les contraintes sur l'atmosphère primitive du satellite. Cependant l'argon, qui est le gaz rare le plus abondant de l'atmosphère de Titan et les autres gaz rares (Ne, Xe, Kr) n'ont étés détectés qu'en très faibles quantités dans l'atmosphère de Titan (voir Tab. 1.1).
Une des théories pour expliquer ces faibles quantités des gaz rares dans l'atmosphère de Titan est leur séquestration dans les tholins (Jacovi et Bar-Nun, 2008) ou leur emprisonnement dans les clathrates, soit en profondeur (Tobie *et al.*, 2012) soit à la surface du satellite (Osegovic et Max, 2005).

1.3.4 L'azote

Bien qu'il y ait plus de N_2 que de CH_4 dans l'atmosphère, la photodissociation du N_2 reste bien plus faible que celle de CH_4, principalement parce que le N_2 est sensible à une gamme de longueurs d'onde beaucoup plus réduite que le CH_4, et dans le domaine où la quantité de photons est plus faible. Le rapport $^{14}N/^{15}N$ mesuré dans les molécules de N_2 (voir Tab. 1.2) présente un enrichissement notable de l'isotope ^{15}N par rapport à la valeur terrestre et à la valeur solaire. Il est possible d'expliquer cet enrichissement par l'érosion de l'atmosphère primitive de Titan. En effet, en supposant que le N_2 terrestre et le N_2 de l'atmosphère de Titan sont originaires d'un même réservoir isotopique, la valeur isotopique de l'azote de l'atmosphère primitive de Titan aurait été proche de la valeur terrestre. En tenant compte de la séparation diffusive des isotopes (Lunine *et al.*, 1999), et de l'activité solaire, bien plus importante pour le soleil jeune, Lammer *et al.* (2000)

ont estimé que l'atmosphère primitive pouvait être 30 fois plus massive que l'atmosphère actuelle de Titan.
Il est pour le moment incertain si l'atmosphère primitive de Titan contenait du N_2. En effet, la capture directe du N_2 au moment de la formation du satellite est improbable. Le rapport $^{36}Ar/N_2$ est $\sim 3\times10^5$ plus petit que ce rapport solaire (voir Tab. 1.2), ce qui indique une faible incorporation de N_2 dans le matériel qui a formé le satellite. Parce que ^{36}Ar et le N_2 sont intégrés dans les mêmes proportions dans la glace ou dans les clathrates au moment de la condensation du matériel dans la nébuleuse de Saturne, leur rapport ne varie pas pendant ce processus (Owen, 1982; Mousis *et al.*, 2002). Cette faible valeur indique donc une faible concentration en N_2 au moment et à l'endroit de la formation de Titan. Le NH_3 est une des molécules les plus abondantes contenant de l'azote, et sous sa forme hydratée elle condense à des températures plus élevées que le N_2, ce qui facilite son incorporation dans Titan au moment de la formation du satellite (Tobie *et al.*, 2014a).
De plus, l'étude de Mandt *et al.* (2014) montre qu'en partant du rapport terrestre de $^{14}N/^{15}N$ (272) dans le N_2 de Titan et en appliquant les différents mécanismes d'échappement atmosphériques que Titan aurait pu subir au cours de son histoire (sputtering, échappement de Jeans, échappement hydrodynamique) il est impossible de retomber sur le ratio atmosphérique actuel de $^{14}N/^{15}N$ dans la molécule de N_2 de l'atmosphère de Titan. Cette étude montre d'une part que le N_2 terrestre et le N_2 dans l'atmosphère de Titan sont bien issus de deux réservoirs isotopiques différents, et que d'autre part le faible rapport de $^{14}N/^{15}N$ dans le NH_3 cométaire est le seul rapport isotopique compatible avec le rapport de $^{14}N/^{15}N$ actuel de Titan (Rousselot *et al.*, 2014; Shinnaka *et al.*, 2014) et fournit donc un argument supplémentaire en faveur de NH_3 comme étant la molécule principale qui a apporté l'azote sur Titan.
En conséquence, la composition actuelle de l'atmosphère de Titan doit être expliquée par un mécanisme de conversion de NH_3 en N_2. Actuellement, il existe quatre hypothèses principales de conversion de NH_3 en N_2, qui sont détaillées ci-dessous.

Photolyse de NH_3 en N_2

Cette conversion est suggérée par Atreya *et al.* (1978), qui ont développé un modèle photochimique de conversion de NH_3 en N_2 dans une atmosphère primitive formée de NH_3, CH_4 et H_2O. Les réactions qui conduisent à la formation de N_2 sont détaillées dans la figure 1.3. Sous l'action du rayonnement solaire le NH_3 présent dans l'atmosphère est dissocié en NH_2, qui se recombine en molécule d'hydrazine (N_2H_4). La formation de cette molécule est une étape clé de la conversion de NH_3 en N_2 : si la température est inférieure à 150 K, l'hydrazine se condense et la chaine de réactions qui mène à la formation de N_2 est interrompue. Si la température est supérieure à 200-250 K, l'eau s'évapore vers l'atmosphère et des ions d'hydroxyde OH^- sont formés à partir de la photodissociation de la molécule de H_2O. Cet ion est extrêmement réactif, et il se combine avec NH_2, ce qui inhibe quasi complètement la formation d'hydrazine et donc de N_2. Si la température reste entre 150 et 200 K l'hydrazine est dissociée par le rayonnement ultraviolet et forme N_2H_3. La recombinaison de deux de ces molécules permet de former le N_2. La réaction inverse, c'est à dire la reformation de NH_3 à partir de N_2 et de N_2H_4 n'est possible qu'en présence de H_2 et à des températures et des pressions qui sont atteintes à l'intérieur des géantes gazeuses (pression partielle de H_2 $\sim$3000 bar), conditions qu'il est impossible de rencontrer à la surface ou à l'intérieur de Titan.

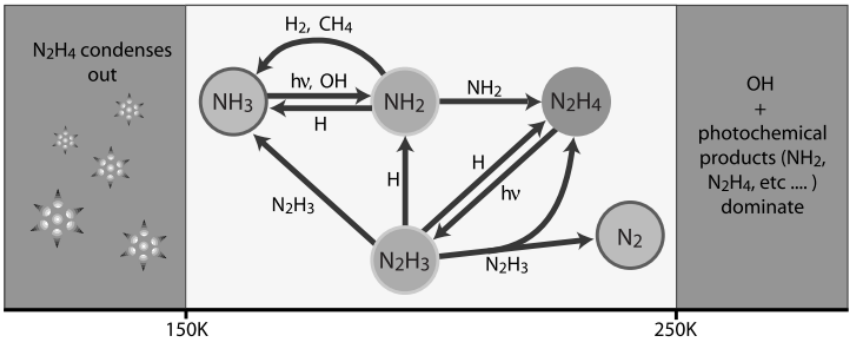

FIGURE 1.3 – Représentation schématique des réactions chimiques menant à la formation de N_2 à partir de NH_3 (d'après Adams (2006)).

En prenant en compte un flux ultraviolet accru avant la rentrée du Soleil dans sa séquence principale, Atreya *et al.* (1978) a estimé qu'il était possible de former jusqu'à 20 bar de N_2 par photodissociation de NH_3, en considérant le NH_3 à saturation dans l'atmosphère de Titan pour toute l'histoire du satellite. Cette étude d'une atmosphère isotherme ne prend pas en compte l'échappement atmosphérique du N_2 au cours du temps.
C'est le cas de l'étude d'Adams (2006). De plus, pour étudier la conversion de NH_3 en N_2 par photolyse, Adams (2006) utilise un modèle d'atmosphère qui prends en compte la photochimie et le transfert radiatif dans une atmosphère considérée non isotherme. Son modèle indique que même en tenant compte du N_2 perdu au cours de l'histoire du satellite, il suffirait de 124 Ma au flux solaire actuel pour obtenir la teneur actuelle de N_2. En considérant un flux solaire accru pendant sa phase T-tauri, il est possible de faire cette conversion en 20 Ma.
La conversion par photolyse dans la haute atmosphère est donc un mécanisme plausible pour la génération de N_2, tant qu'il y a du NH_3 dans l'atmosphère de Titan et que les températures y sont favorables.

Production endogène de N_2

Matson *et al.* (2007) ont proposé la conversion de NH_3 en N_2 dans le contexte d'hydrothermalisme dans l'intérieur d'Encelade, à la limite entre l'eau liquide et la roche. Les conditions favorables à l'activité hydrothermale auraient été rencontrées tôt dans l'histoire du satellite, à cause des radionucléides à durée de vie courte accrétés au moment de sa formation. La réaction de conversion s'effectue en milieu oxydant, et elle est efficace pour des températures aussi basses que $\sim$470 K (Glein *et al.*, 2008). Glein *et al.* (2009) transposent cette hypothèse à Titan. Deux arguments soutiennent cette théorie : premièrement, cette conversion ne change pas le ratio de $^{14}N/^{15}N$ dans le NH_3 de la nébuleuse primitive, qui est suspecté être la source de NH_3 sur Titan. D'après Rodgers et Charnley (2008), la glace interstellaire de NH_3 aurait pu être enrichie en isotope lourd d'azote. Conséquemment, en évoquant une production endogène de N_2 il n'est plus nécessaire de recourir à une érosion massive de l'atmosphère de Titan pendant son histoire primitive pour expliquer l'enrichissement en isotope lourd de l'atmosphère de Titan, comme par exemple dans Lammer *et al.*

(2000). Deuxièmement, la quantité de N_2 susceptible d'être générée de cette manière est d'environ 70 bar (Glein *et al.*, 2009), ce qui est largement suffisant pour approvisionner l'atmosphère actuelle de Titan.
Cependant, l'état thermochimique de l'océan profond de Titan primitif reste indéterminé. Pour le moment il n'est pas possible de dire si les conditions nécessaires à l'occurrence de ces réactions ont été rencontrées à l'intérieur du satellite. D'abord l'état d'oxydation de l'océan interne est inconnu, puisque sa composition exacte reste à déterminer. Ensuite, il est probable que le noyau rocheux de Titan est rapidement couvert par une couche de glace de haute pression, rendant beaucoup plus difficile les échanges entre les silicates et l'eau.

Formation du N_2 par impact

L'étude expérimentale de McKay *et al.* (1988) propose une conversion de NH_3 en N_2 du fait des hautes températures générées dans le panache ou dans le sillage d'un impact qui traverse une atmosphère. Les auteurs ont étudié cette conversion par chauffage laser dans un mélange de gaz de CH_4 et de NH_3 et ont constaté une génération efficace de N_2. Appliqué au cas de Titan, ces expériences prédisent une formation de 25 bar de N_2 pendant la fin de l'accrétion du satellite où il y avait encore une quantité importante d'impacts (Morbidelli *et al.*, 2012). Cette hypothèse de conversion de NH_3 en N_2 présente cependant deux principaux écueils. Premièrement, pendant les expériences de McKay *et al.* (1988), une quantité importante d'hydrocarbures et de H_2 est générée en parallèle de la conversion du NH_3 en N_2. La quantité totale de ces espèces est quatre à cinq fois supérieure à celle du N_2, ce qui induirait par exemple une pression partielle de H_2 de $\sim$4 bar à la surface du satellite à la fin de l'accrétion. Afin de revenir à la quantité actuelle de H_2 dans l'atmosphère de Titan un taux d'échappement 1000 fois supérieur au taux d'échappement actuel est nécessaire. Il peu probable si Titan a pu rencontrer des conditions favorables à ce type d'échappement par le passé. En outre, dans ce cas une couche épaisse de 15 km d'hydrocarbures se serait déposée à la surface du satellite. Actuellement, une grande quantité d'aérosols condensés est observée à la surface de Titan, mais qui n'est pas comparable à une telle accumulation (e.g. Zarnecki *et al.*, 2005). Deuxièmement, dans ce scénario des quantités importantes de NH_3 ne sont injectées dans l'atmosphère de Titan qu'à des températures de surface élevées. A ces températures l'eau s'évapore également et peut interférer avec la conversion de NH_3 en N_2 par impact, comme c'est expliqué précédemment pour le cas de photodissociation de NH_3. Or, la présence d'eau n'a pas été prise en compte dans l'étude de McKay *et al.* (1988).
Plus récemment, l'étude d'Ishimaru *et al.* (2011) a exploré grâce à un modèle thermochimique la conversion par impact de NH_3 en N_2 dans l'atmosphère pour une large gamme d'états d'oxydo-réduction de l'atmosphère primitive, dominée soit par le CH_4 soit par le CO_2. Les auteurs ont montré que le CH_4 refroidit efficacement l'atmosphère après un impact et réduit donc considérablement la durée pendant laquelle les températures sont favorables à la conversion de NH_3 en N_2 dans le panache de l'impacteur. En conséquence, une atmosphère oxydante riche en CO_2 est plus favorable pour convertir le NH_3 en N_2 par impact de manière efficace. Cependant, dans une atmosphère riche en CO_2, en plus de convertir le NH_3 en N_2, les impacts généreraient une grande quantité de CO à partir du CO_2, incompatible avec la composition actuelle de l'atmosphère de Titan. Ishimaru *et al.* (2011) ont proposé que le CO se recombine avec le H_2, qui est le produit de

la conversion de NH_3 en N_2 et formerait le CH_4. Cette réaction est possible dans le contexte d'un impact si elle est catalysée par des grains métalliques (fer-nickel) possiblement issus de l'impacteur. L'étude de Sekine *et al.* (2006) a cependant montré qu'à des hautes températures, le CO_2 bloque cette réaction de catalyse. Dans le scénario de Ishimaru *et al.* (2011), Titan a donc à la fin de l'accrétion une atmosphère riche en N_2, CO et CO_2. La durée de vie de CO dans l'atmosphère du satellite étant de l'ordre de $\sim 10^8$ ans (Wong, 2002), ce scénario nécessite donc d'expliquer la disparition complète de CO généré par impact afin de retrouver la composition actuelle de l'atmosphère de Titan.
Enfin, la conversion de NH_3 en N_2 par impact est également possible dans une croûte de glace d'eau enrichie en hydrate d'ammonium, comme proposé dans Sekine *et al.* (2011). Dans ce cas de figure, l'hydrate d'ammonium est vaporisé au moment de l'impact, puis converti en N_2 par les hautes températures du panache de vapeur. La faisabilité de cette conversion a été démontrée expérimentalement par (Sekine *et al.*, 2011) et la plausibilité de cette conversion est évaluée en détail dans une deuxième étude effectuée pendant cette thèse, présentée ci-dessous.

Évolution de l'atmosphère de Titan par impact

Les impacts sont des événements qui ont affecté l'intégralité des corps du Système Solaire. Tout d'abord pendant l'accrétion de ces corps, puisque la formation des planètes et de leurs satellites est liée aux collisions des planétésimaux les uns avec les autres. Environ 700 Ma après la formation des planètes, le taux d'impact connaît probablement une nouvelle augmentation due à la migration rapide des planètes géantes jusqu'à leurs orbites actuelles, ce qui a pour effet de déstabiliser les orbites des corps glacés au-delà de Neptune (Tsiganis *et al.*, 2005; Morbidelli *et al.*, 2005; Gomes *et al.*, 2005). Cet évènement, dont les traces sont observées à la surface de la Lune (e.g. Morbidelli *et al.*, 2012), est appelé le *Late Heavy Bombardment* (LHB). Bien que son occurrence reste encore débattue (e. g. Chapman *et al.*, 2007), son existence dans le système solaire externe est soutenue par l'importante cratérisation de la surface des satellites de glace primitifs, comme Japet (Charnoz *et al.*, 2009) ou encore les contraintes dynamiques sur la formation de la population d'astéroïdes Hilda (Brož *et al.*, 2011). Actuellement, le taux d'impact est bas (Zahnle *et al.*, 2003), mais les mécanismes qui interviennent lors d'un évènement d'impact sont toujours activement étudiés pour déterminer leur influence sur la composition atmosphérique de la Terre, Vénus, Mars ou Titan (Korycansky et Zahnle, 2005; Shuvalov *et al.*, 2014).
En effet, les impacteurs interagissent fortement avec les atmosphères planétaires. D'une part, un impacteur délivre les volatils qui le composent, contribuant à générer une atmosphère ou étoffer une atmosphère préexistante (Owen et Bar-Nun, 1995). D'autre part, un impact peut chauffer et accélérer le gaz de l'atmosphère à des vitesses supérieures à la vitesse d'échappement du corps impacté, pouvant causer une perte de masse considérable de son atmosphère (Cameron, 1983). Étant donné l'universalité de ces évènements et la fréquence de leur occurrence au début de l'histoire du Système Solaire, les impacts ont pu notablement contribuer à modeler les atmosphères planétaires primitives des planètes telluriques (Ahrens, 1993; Zahnle, 1998) et des satellites de glace (Zahnle *et al.*, 1992; Griffith et Zahnle, 1995).
Dans les paragraphes précédents, nous avons évoqué une théorie de la conversion de NH_3 en N_2 par impacts, dans une croûte de glace enrichie en ammoniaque, théorie proposée par (Sekine *et al.*, 2011). A l'opposé des trois autres théories de conversion de NH_3 en N_2 actuellement proposées pour

Hypothèse de conversion de NH_3 en N_2	Conditions nécessaires
Conversion par impact de McKay *et al.* (1988), Ishimaru *et al.* (2011)	– fraction molaire de NH_3 de 0.1 dans l'atmosphère – atmosphère dominée par le CO_2
Conversion par photolyse (Atreya *et al.*, 1978)	– NH_3 à saturation dans l'atmosphère – température de l'atmosphère entre 150 et 200 K
Conversion endogène (Glein *et al.*, 2009)	– contact eau-silicates – température à l'interface eau-silicate supérieure à 400 K
Conversion par impact de Sekine *et al.* (2011)	– présence de NH_3 dans la croûte

TABLE 1.4 – Résumé des hypothèses de conversion du NH_3 en N_2 pour former l'atmosphère de Titan, ainsi que les contraintes liées à chaque théorie.

expliquer la composition actuelle de l'atmosphère du satellite, celle-ci ne nécessite pas des températures élevés dans l'atmosphère ou à l'intérieur du satellite. La seule contrainte est la présence de NH_3 dans la croûte, contrainte qui pourrait être rencontrée tout au long de l'histoire du satellite. De plus, ce type de conversion est favorisée par des impacts dont la vitesse est élevée, tel que ce fur le cas pour le LHB (Korycansky et Zahnle, 2003). En conséquence, notre étude s'intéresse à la formation d'une atmosphère par impact, et également à l'évolution d'une atmosphère préexistante par impact pendant cette période. Pour cela, nous comparons le dégazage et la conversion de N_2 à l'érosion atmosphérique pour chaque impact d'une population d'impacteurs type de LHB. Nous prenons également en compte la condensation des gaz à la surface du satellite. Le modèle, ainsi que les résultats, sont décrits dans le chapitre 4.

1.3.5 En résumé

L'atmosphère actuelle de Titan est donc une atmosphère secondaire, c'est à dire qu'elle résulte des interactions physiques et chimiques des composants volatils accumulés au moment de l'accrétion avec leur environnement, puis de leur dégazage à la surface. Pour résumer :

— Les composés oxygénés détectés actuellement dans l'atmosphère de Titan (CO et CO_2) ne nous renseignent pas sur l'histoire du satellite, ni sur la provenance de l'atmosphère puisque ce sont probablement des composés secondaires formés dans l'atmosphère de Titan. Il en est de même pour les composés organiques complexes, qui sont issus de la photochimie de N_2 et de CH_4.

— Le CH_4 vient probablement d'un dégazage interne, par cryovolcanisme et déstabilisation d'un réservoir de CH_4. Le méthane a probablement été accrété au moment de la formation de Titan puis dégazé à la surface du satellite.

— Le N_2 provient de la conversion de NH_3. Il existe plusieurs théories, mais le mécanisme principal qui conduit à cette conversion reste indéterminé. Les quatre théories listées dans le

tableau 1.4 exigent des conditions particulières pour que la conversion de NH_3 en N_2 soit possible.

Afin d'évaluer si les conditions pour la conversion de NH_3 en N_2 auraient pu être favorables dans l'atmosphère primitive de Titan, et s'il est possible de stocker une quantité significative de CH_4 sous forme de clathrates pendant l'histoire primitive du satellite, les deux prochains chapitres détaillent l'étude des échanges chimiques entre l'océan et l'atmosphère. Le chapitre 2 sera consacré aux détails thermodynamiques du modèle d'équilibre vapeur-liquide pour le système CO_2-NH_3-H_2O et le système CH_4-CO_2-NH_3-H_2O. Le chapitre 3 développe l'application de ce modèle sur Titan primitif et sur les planètes-océans.

Chapitre 2

Modélisation d'équilibre vapeur-liquide entre un mélange de gaz et une phase liquide riche en eau

Nomenclature

a	Pression de cohésion
b	Covolume
$\mathbf{C_p}$	Capacité calorifique à pression constante
f	Fugacité
G	Énergie libre de Gibbs
$\mathbf{H_{solute,solvant}}$	Constante de Henry
H	Enthalpie
I	Force ionique
K	Constante de réaction
k	Coefficient d'interaction binaire en phase vapeur
M	Masse molaire
m	Molalité
n	Quantité de matière
P	Pression
q	Paramètre de surface UNIQUAC
R	Constante des gaz
r	Paramètre de volume UNIQUAC
T	Température
V	Volume
v	Volume molaire
x	Fraction molaire dans le liquide
y	Fraction molaire dans le gaz
Z	Facteur de compressibilité
z	Charge ionique

Symboles grecs

γ	Coefficient d'activité
λ	Paramètre de Marquard
μ	Potentiel chimique
ϕ	Coefficient de fugacité
ω	Facteur acentrique

Indices

c	Critique
s	Saturation
w	Relatif à l'eau

Exposants

L	Phase liquide
m	Échelle molale
V	Phase vapeur
0	A pression et température de référence
*****	Asymétrique
∞	Dilution infinie
$+$	Cation
$-$	Anion

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons l'approche théorique qui modélise la répartition entre une phase liquide et une phase gaz des composants volatils présents dans les planétésimaux qui ont formé Titan. La faible densité de Titan indique que près de la moitié de la masse du satellite se compose de la glace d'eau qui a été apportée au moment de sa formation (Tobie *et al.*, 2012). Aux derniers stades de l'accrétion, les planétésimaux fondent au moment de l'impact et forment un océan global (Monteux *et al.*, 2014), libérant à sa surface les espèces les plus volatiles qui formeront une atmosphère primitive. Aujourd'hui, l'étude des divers isotopes dans les gaz de l'atmosphère actuelle de Titan indique que les planétésimaux qui ont formé le satellite avaient probablement une composition proche de la composition cométaire (Mandt *et al.*, 2014). En conséquence, l'eau serait la molécule la plus abondante parmi les espèces volatiles apportées sur le satellite. Ce chapitre présente donc les méthodes de modélisation d'équilibre vapeur-liquide dans le cas où l'eau est le solvant. Le domaine de pression et de température dans lequel il est possible de calculer l'équilibre vapeur-liquide est, par conséquent, limité par le point critique de l'eau (647.3 K, 221.2 bar) : au delà de ce point, l'eau est en état supercritique où il n'existe ni phase liquide ni phase vapeur. Dans le cas présent, comme nous nous intéressons aux derniers stades de refroidissement de Titan, nous nous limitons donc à une température de surface maximale de 100°C et une pression atmosphérique de 100 bar. De même, en plus de l'eau, nous prenons en compte trois composants volatils essentiels pour la compréhension de la formation et l'évolution de l'atmosphère de Titan : NH_3, CO_2 et CH_4. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons d'abord l'approche thermodynamique permettant de calculer les équilibres vapeur-liquide dans cette gamme de température-pression-composition. Nous discutons du modèle idéal ainsi que des différents modèles existants pour modéliser les comportements de la phase liquide et la phase vapeur. Puis, nous testons différentes approches pour modéliser le comportement des mélanges binaires, puis des mélanges ternaires. Enfin, nous discutons des limites du modèle et nous conclurons sur ses applications en planétologie.

2.2 Équilibres vapeur-liquide

Considérons N espèces chimiques réparties en deux phases homogènes : une phase gazeuse et une phase liquide. Chaque phase est composée de ces N espèces chimiques en proportions variables. Afin de connaître l'équilibre vapeur-liquide d'un système, il faut connaître la pression P, la température T, les fractions molaires x_i des N espèces dans la phase liquide et les fractions molaires y_i des N espèces dans la phase vapeur. Pour résoudre ce type de système, considéré à l'équilibre thermodynamique, il faut exploiter l'égalité des potentiels chimiques μ pour tous les composants du système :

$$\mu_i^L(T, P, x_i) = \mu_i^V(T, P, y_i), i = 1, ..., N \tag{2.1}$$

Par définition, le potentiel chimique d'un composant i dans une phase α est défini comme la dérivée partielle de l'énergie libre de Gibbs par rapport au nombre de moles de ce composé :

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_i} \tag{2.2}$$

avec n_i, le nombre de moles du composé i. Le potentiel chimique dans une phase α (solide, vapeur ou liquide) d'un composé i s'exprime en général en fonction de la fugacité de ce composé :

$$\mu^{\alpha}(T,P,\mathbf{u})_i = \mu_i^{\alpha,0} + RTln\left(\frac{f_i^{\alpha}(T,P,\mathbf{u})}{f_i^{\alpha,0}}\right) \tag{2.3}$$

où l'exposant ^{0} indique un état de référence, f_i^{α} la fugacité dans la phase α et $\mathbf{u}$ représente la composition en fraction molaire de cette phase. On peut donc réécrire l'égalité 2.1 :

$$\mu_i^{L,0} + RTln\left(\frac{f_i^{L}(T,P,x_i)}{f_i^{L,0}}\right) = \mu_i^{V,0} + RTln\left(\frac{f_i^{V}(T,P,y_i)}{f_i^{V,0}}\right), \tag{2.4}$$

où x_i est la fraction molaire du composé i dans la phase liquide et y_i la fraction molaire du composé i dans la phase vapeur. En supposant que les états de référence entre les deux phases soient pris à la même température mais à des pressions et des compositions différentes, on a :

$$\mu_i^{L,0} - \mu_i^{V,0} = RTln\left(\frac{f_i^{L,0}}{f_i^{V,0}}\right), \tag{2.5}$$

En injectant cette relation dans l'équation 2.4 on obtient :

$$f_i^{V}(T,P,y_i) = f_i^{L}(T,P,x_i). \tag{2.6}$$

En conséquence, pour connaître l'équilibre entre les phases vapeur et liquide, résoudre le système d'équations 2.1 est équivalent à résoudre le système d'équations 2.6 du point de vue thermodynamique. Par convention, les fugacités de chaque phase sont formulées de manière suivante :

$$\begin{aligned} f_i^{V}(T,P,y_i) &= \phi_i y_i P \\ f_i^{L}(T,x_i) &= \gamma_i x_i f_i^0, \end{aligned} \tag{2.7}$$

où ϕ_i est le coefficient de fugacité de l'espèce i dans la phase vapeur qui traduit le comportement non idéal de cette espèce dans cette phase, γ_i le coefficient d'activité de l'espèce i dans le liquide qui traduit le comportement non idéal de l'espèce chimique i dans la phase liquide et f_i^0 le coefficient de fugacité de référence pour l'espèce i dans le liquide. Le système d'équations 2.6 devient alors :

$$\boxed{\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0,\ i = 1, ..., N} \tag{2.8}$$

Pour un gaz avec un comportement idéal $\phi_i = 1$ de même, pour une liquide avec un comportement idéal $\gamma_i = 1$. Afin de connaître l'équilibre vapeur-liquide, il faut résoudre le système d'équation 2.8 pour l'ensemble des composants du système. Afin d'y parvenir, il faut pouvoir modéliser le comportement des espèces chimiques en phase vapeur, c'est à dire connaître ϕ_i pour les domaines de pression et des températures qui nous intéressent. La section 2.2.1 décrit l'approche adoptée dans cette étude. De plus, il faut pouvoir décrire le comportement des espèces qui forment la phase liquide, c'est à dire modéliser γ_i pour les gammes de pression, température et composition de l'étude, approche décrite dans la partie 2.2.2. L'approche théorique exposée dans ces paragraphes a été essentiellement inspirée par les ouvrages de Prausnitz *et al.* (1998) et Poling *et al.* (2000).

2.2.1 Fugacité de la phase vapeur

A partir des relations de Maxwell, avec les variables indépendantes P et T :

$$RT \ln \phi_i = \int_0^P \left(\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - \frac{RT}{P} \right) dP, \tag{2.9}$$

En utilisant les variables indépendantes V et T, on obtient :

$$RT \ln \phi_i = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z. \tag{2.10}$$

où $Z = PV/(nRT)$ est le facteur de compressibilité et n le nombre total de moles de gaz. Afin de calculer le coefficient de fugacité ϕ_i à partir de ces relations, il est nécessaire de trouver une expression du type :

$$V = f(P, T, n_1, n_2, ...), \tag{2.11}$$

pour l'équation 2.9 ou

$$P = f(V, T, n_1, n_2, ...), \tag{2.12}$$

pour l'équation 2.10. Les relations 2.11 et 2.12 sont des équations d'état du gaz. La difficulté consiste donc à trouver celle qui permet de déterminer au mieux le coefficient de fugacité du gaz. Il existe un nombre important d'équations d'état, qui prennent en compte différents phénomènes (ex : ionisation, réactions chimiques entre espèces chimiques en phase gazeuse, ...) et interactions entre les molécules (ex : polymérisation, dissociation dans la phase gazeuse ...). Pour les gammes de pression-température considérées ici, les phénomènes d'ionisation sont négligeables et les espèces chimiques considérées dans cette étude ne forment pas de liaisons en phase gazeuse. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser des équations d'état spécifiques. Par la suite, l'équation d'état d'un gaz idéal sera introduite, puis deux équations d'état qui ont pour but de reproduire le comportement des gaz réels seront examinées.

Gaz idéal

Un gaz idéal est un gaz où les molécules sont considérées comme des objets ponctuels, sans volume propre et leurs interactions se limitent à des chocs élastiques. Cette approximation peut s'appliquer sur des gaz réels, dans la mesure où on n'observe pas (ou très peu) de phénomènes d'attraction ou de répulsion dans ce gaz, ou si les molécules de ce gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que ces interactions deviennent négligeables. A basse pression, le comportement de tout gaz tend vers le comportement d'un gaz parfait.
Le comportement d'un gaz parfait est défini par :

$$Pv = RT, \tag{2.13}$$

où v est volume molaire du gaz ($v = V/n$, où n est le nombre de moles du gaz). D'après l'équation 2.10 $\phi_i = 1$ et la fugacité d'un gaz idéal est égale à sa pression partielle :

$$f^V(P, y_i) = y_i P. \tag{2.14}$$

C'est à dire que la pression exercée par un gaz est directement proportionnelle à la quantité de ce gaz.

Gaz réel

L'équation d'état de Viriel Pour un gaz réel, quand la distance intermoléculaire diminue, les molécules se rapprochent et commencent à interagir. L'équation d'état de Viriel a pour but de prendre en compte ces interactions afin de reproduire plus fidèlement le comportement d'un gaz réel. Elle est formulée comme une série de puissances inverses qui donne le facteur de compressibilité Z :

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + ... \tag{2.15}$$

où B est le second coefficient de Viriel, C est le troisième coefficient de Viriel, etc. Ces coefficients ne dépendent que de la température et sont obtenus soit grâce à des ajustements de données expérimentales, soit grâce à un calcul théorique à partir des fonctions potentielles des molécules. Les interactions entre deux molécules de gaz sont prises en compte par le second coefficient de Viriel, entre trois molécules par le troisième coefficient, et ainsi de suite. Cette équation d'état est populaire puisqu'elle a une réelle signification physique et peut reproduire le comportement de tous les gaz, pourvu que les coefficients B,C,D... soient disponibles dans la littérature jusqu'à l'ordre voulu. Généralement, cette équation est tronquée au second ou au troisième terme ce qui suffit à reproduire le comportement des gaz les plus simples à des pressions modérées (typiquement, quelques bars). Pour le système CO_2-H_2O par exemple, l'équation de Viriel peut être appliquée jusqu'à quelques dizaines de bars si elle est tronquée au second terme et jusqu'à 100 bars si elle est tronquée au troisième terme (Hu *et al.*, 2007).
Pour chaque mélange de gaz, les coefficients A, B, C... de l'équation doivent être systématiquement réajustés aux données expérimentales correspondantes (e.g. Spycher et Reed, 1988). En utilisant cette équation d'état, nous sommes donc restreint par la disponibilité de ces coefficients, qui ne sont valables que pour des mélanges de gaz précis et uniquement dans certaines gammes de températures.

Équations d'état cubiques Pour reproduire le comportement du gaz réel, il faut tenir compte du volume qu'occupent les molécules : le volume d'un gaz réel est supérieur au volume du gaz idéal du fait de l'espace supplémentaire qu'occupent ses molécules. De plus, les interactions entre les molécules ne se limitent pas uniquement à des chocs élastiques. Les forces attractives entre les molécules influencent la pression du gaz, si bien que la pression d'un gaz réel est généralement inférieure à la pression d'un gaz idéal à volume constant.
Ces particularités ont étés pris en compte par Johannes Diderik van der Waals, qui propose une équation d'état qui porte maintenant son nom :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \tag{2.16}$$

où b est le covolume, qui représente le volume propre des molécules d'une mole de gaz. Il est impossible de contracter le gaz à un volume inférieur à b. a est la pression de cohésion du gaz. Le

terme a/v^2 permet de tenir compte des forces attractives entre les molécules du gaz, et il est appelé "pression de liaison".
L'équation d'état de van der Waals est une équation d'état cubique (appelée ainsi parce que la relation entre le volume et la pression est un polynôme de degré 3) dont la forme générale, ainsi que les coefficients a et b, ont étés repris puis modifiés pour construire de nouvelles équations d'état, qui prédisent mieux les densités des phases fluides (Prausnitz *et al.*, 1998). En utilisant des données expérimentales pour contraindre les variations des coefficients a et b en fonction de la température, plusieurs études ont obtenu des équations d'état semi-empiriques plus fiables que l'équation de van der Waals et valables sur des domaines de pression - température proches du domaine critique (Soave, 1972; Peng et Robinson, 1976). Les équations d'état de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson et leur variantes sont largement utilisées dans les industries pétrolière et chimique pour la modélisation des processus et leur optimisation (Kamath *et al.*, 2010). Ces équations donnent des résultats comparables ou meilleurs à l'équation d'état de Viriel, mais en utilisant uniquement trois paramètres pour des espèces pures : T_c, P_c la température et la pression critiques et le facteur acentrique ω. Ces paramètres sont disponibles dans la littérature (Prausnitz *et al.*, 1998). Nous avons donc choisi de travailler avec l'équation d'état de Peng-Robinson (Peng et Robinson, 1976). En effet, cette équation d'état a déjà été utilisée pour reproduire le comportement de la phase vapeur des mélanges de gaz contenant de l'eau (e.g. Englezos, 1993; Pazuki *et al.*, 2006) dans des gammes de température-pression-compositions qui nous intéressent.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2+2bv-b^2}, \tag{2.17}$$

où

$$\begin{aligned} a =& \frac{0.457235R^2T_c^2}{P_c}, \\ b =& \frac{0.077796RT_c}{P_c}, \\ \alpha =& (1+\kappa(1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.5})^2, \\ \kappa =& 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2. \end{aligned} \tag{2.18}$$

D'après cette équation d'état et pour un composé pur, la fugacité s'exprime :

$$\ln\phi(T,v) = Z - 1 - \ln\left[\frac{p}{R\times T}(v-b)\right] + \frac{A}{RTb(r_1-r_2)}\ln\left(\frac{v-br_1}{v-br_2}\right), \tag{2.19}$$

où $A = a \times \alpha$, $r_1 = -1-\sqrt{2}$ et $r_2 = -1+\sqrt{2}$. Afin de calculer ϕ_i, il est également nécessaire de pouvoir estimer v, qui est le volume molaire du gaz. Afin d'y arriver, l'équation 2.17 est alors réécrite sous sa forme cubique, puis résolue pour le volume molaire en utilisant la méthode de Cardan qui fournit une approche théorique pour trouver toutes les racines d'un polynôme de degré 3 Kamath *et al.* (2010); Monroy-Loperena (2012).
Afin d'étendre cette équation d'état à des mélanges de gaz, il est nécessaire de recalculer les coefficients A et b (qui seront alors appelés A_{mix} et B_{mix}) en tenant compte des proportions des différents gaz en phase vapeur. Il devient alors nécessaire d'utiliser des lois de mélange. En supposant qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules en phase gazeuse dans un mélange de

gaz, il est possible d'utiliser une loi de mélange simple :

$$A_{mix} = \sum_i^N \sum_j^N y_i y_j A_{ij}, \tag{2.20}$$

avec

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2}, \tag{2.21}$$

où A_i et A_j sont les coefficients A de l'équation d'état de Peng-Robinson ($A = a \times \alpha$) pour l'espèce i et l'espèce j.

$$B_{mix} = \sum_i^N y_i b_i, \tag{2.22}$$

où b_i est le coefficient b de l'équation d'état de Peng-Robinson pour l'espèce i. Pour obtenir une équation d'état similaire à l'équation 2.17 qui serait caractéristique d'un mélange de gaz donné, il faut donc remplacer A et b de l'équation 2.17 par A_{mix} et B_{mix} qui correspondent au mélange de gaz étudié. D'après l'équation 2.10, le coefficient de fugacité de l'espèce i dans le mélange s'exprime alors :

$$\begin{aligned} \ln \phi_i(T, v, \mathbf{y}) = & \frac{b_i}{B_{mix}}(Z-1) - \ln\left[\frac{P}{R \times T}(v - B_{mix})\right] \\ & + \frac{A_{mix}}{RTB_{mix}(r_1 - r_2)} \ln\left(\frac{v - B_{mix} r_1}{v - B_{mix} r_2}\right)\left(\delta_i - \frac{b_i}{B_{mix}}\right), \end{aligned} \tag{2.23}$$

avec $\mathbf{y}$ le vecteur de toutes les fractions molaires qui composent la phase vapeur et

$$\delta_i = 2\frac{A_i}{A_{mix}} \sum_j y_j \sqrt{A_j}.$$

Cependant, si on veut gagner en précision, il est nécessaire de tenir compte des interactions moléculaires. On introduit alors un paramètre d'interaction k_{ij} pour en rendre compte. Le calcul du paramètre A_{ij} devient alors :

$$A_{ij} = (1 - k_{ij})(A_i A_j)^{1/2}, \tag{2.24}$$

alors que les équations 2.20 et 2.22 ne changent pas. De même, le paramètre δ_i devient :

$$\delta_i = 2\frac{A_i}{A_{mix}} \sum_j x_j \sqrt{A_j}(1 - k_{ij}),$$

alors que l'équation 2.23 ne varie pas. Les paramètres k_{ij}, considérés symétriques ($k_{ij} = k_{ji}$) sont ajustés sur les données expérimentales pour chaque couple d'espèces chimiques $i - j$ (voir par exemple Dhima *et al.* (1999) pour les paramètres d'interaction entre H_2O, CO_2 et CH_4).

2.2.2 Fugacité de la phase liquide

Pour trouver une expression analytique du coefficient de fugacité d'un phase liquide, le point de départ est l'expression 2.9 pour une espèce chimique pure. L'équation 2.9 devient :

$$RT \ln \phi_i = \int_0^p \left(v_i - \frac{RT}{P}\right) dP, \tag{2.25}$$

puisque pour un composé pur, $\dfrac{\partial V}{\partial n_i} = v_i$ le volume molaire de ce composé. Puis :

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i^L}{P} = \int_0^{P_i^s} \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP + \int_{P_i^s}^{P} \left(v_i^L - \frac{RT}{P} \right) dP. \tag{2.26}$$

où P_i^s est la pression de saturation de l'espèce i. L'expression finale est alors :

$$f_i^L = P_i^s \phi_i^s \exp \left(\int_{P_i^s}^{P} \frac{v_i^L dP}{RT} \right) \tag{2.27}$$

D'après cette expression, l'ordre de grandeur de la fugacité d'un composé pur est celui de sa pression de saturation à la température du système, et la fugacité d'un liquide à sa pression de saturation est égale à la fugacité du gaz aux mêmes conditions de pression et de température. Cette équation est la fugacité liquide d'un composé pur en équilibre vapeur-liquide.
Pour des systèmes à plusieurs composants, la fugacité d'un composant i dans la phase liquide s'exprime plus généralement en fonction de sa fraction molaire x_i, le coefficient d'activité γ_i et de la fugacité de référence f_i^0 :

$$f_i^L(T, P, x_i) = \gamma_i x_i f_i^0. \tag{2.28}$$

Comme γ_i représente une déviation à un comportement de référence exprimé par f_i^0 en définissant l'un, on fixe l'autre et inversement.

2.2.3 Modélisation du coefficient d'activité

Le comportement idéal

Le comportement idéal d'une phase liquide ne peut pas se définir comme un état de non-interaction entre les molécules ponctuelles, ce qui était le cas pour le gaz. Dans le liquide, les distances intermoléculaires sont beaucoup plus faibles, et ces interactions, comme le volume propre des molécules, ne peuvent être négligées. Le comportement idéal d'une phase liquide est donc une convention qui ne représente pas un comportement moléculaire spécifique au niveau microscopique de la solution considérée. Il existe deux états de référence possibles, qui sont choisis suivant la quantité de l'espèce chimique i présente dans une solution :

1. Le comportement d'une espèce chimique tend vers le comportement idéal quand la fraction molaire de cette espèce chimique tend vers 1 : $x_i \longrightarrow 1, \gamma_i \longrightarrow 1$. Cet état de référence se dérive de l'équation 2.27, en négligeant le terme exponentiel et en supposant un équilibre vapeur-liquide où le comportement du gaz est parfait :

$$Py_i = x_i P_s^i, \tag{2.29}$$

   puisque dans l'expression 2.27 x_i=1. Cette relation s'appelle la loi de Raoult, et représente le comportement idéal d'un solvant où une ou plusieurs espèces minoritaires sont dissoutes. Les coefficients d'activité qui calculent une déviation par rapport à loi de Raoult s'appellent des coefficients d'activité symétriques.

2. Le comportement d'une espèce chimique tend vers le comportement idéal quand la fraction molaire de cette espèce chimique tend vers 0 : $x_i \longrightarrow 0, \gamma_i \longrightarrow 1$. En supposant que la

concentration de l'espèce i augmente proportionnellement à sa pression partielle ainsi qu'un comportement d'un gaz parfait pour laphase vapeur, on obtient la loi de Henry :

$$Py_i = H_{(solvant,solute)}x_i, \tag{2.30}$$

où $H_{(solvant,solute)}$ est la constante de Henry. Cette constante dépend uniquement de la température et elle est unique pour un couple solvant-soluté. Le tableau 2.1 répertorie les constantes de Henry utilisées dans cette étude. Pour des concentrations faibles du soluté dans le solvant, la loi de Henry reproduit une évolution linéaire de la concentration du soluté dans le liquide avec la pression. La concentration maximale de soluté jusqu'à laquelle cette loi est valable varie suivant le couple solvant-soluté.
Un coefficient d'activité qui calcule la déviation par rapport à la loi de Henry est appelé le coefficient d'activité asymétrique et son état de référence est appelé l'état de dilution infinie du composé i dans le solvant à la pression et la température du système. Ce coefficient d'activité est noté γ_i^*.

Les déviations au comportement idéal

Les molécules qui forment la phase liquide interagissent plus fortement entre elles que les molécules de la phase gazeuse, si bien que les forces d'attraction et de répulsion qu'elles exercent les unes sur les autres influencent leur comportement et donc leur coefficient d'activité. Les forces intermoléculaires entre le soluté et de solvant pouvant provoquer une déviation au comportement idéal sont (Prausnitz *et al.*, 1998) :

— forces électrostatiques entre les ions et les dipôles, quadrupôles, etc .

— forces d'induction qui résultent de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (ex : forces de van der Waals)

— forces d'attraction et de dispersion entre les molécules non chargées

— forces chimiques spécifiques : dimérisation, liaisons hydrogène, etc.

Soluté/ Solvant	Expression de la constante de Henry	Référence
CO_2/H_2O	$H_{(CO_2,H_2O)}(MPa) = 192.876 - \frac{9624.4}{T}$ $+1.441 \times 10^{-2} - 28.749 * \ln(T)$	Rumpf et Maurer (1993a)
$NH3_4/H_2O$	$H_{(NH_3,H_2O)}(MPa) = 3.932 - \frac{1879.02}{T}$ $-\frac{355134.1}{T^2}$	Rumpf et Maurer (1993b)
CH_4/H_2O	$H_{(CH_4,H_2O)}(bar) = 2.9477 \times 10^6 - 44139T + 246.83T^2$ $-0.64697T^3 + 0.00080669T^4 - 3.8742 \times 10^{-7}T^5$	Cramer (1984)

TABLE 2.1 – Liste des constantes de Henry des espèces chimiques dissoutes dans l'eau utilisées dans cette étude. Pour le couple CH_4-H_2O l'expression proposée est un ajustement des mesures expérimentales de Cramer (1984).

L'eau est une molécule polaire, ce qui veut dire qu'elle a tendance à interagir fortement et à dissoudre plus facilement les molécules qui sont également polaires. Ce solvant a également tendance à former des liaisons hydrogène avec lui même, comme avec certaines des molécules qui y sont dissoutes. En conséquence, le domaine pression-température-composition où le comportement des solutés dans l'eau peut être considéré comme idéal est assez réduit. De plus, la dissolution du CO_2 ou de NH_3 en phase aqueuse entraine les dissociations partielles de ces molécules et la formation des espèces ioniques dans la solution. Bien que l'influence de ces dissociations est négligeable sur l'équilibre vapeur-liquide des systèmes binaires $CO_2 - H_2O$ et $NH_3 - H_2O$, ce n'est plus le cas pour le système ternaire $CO_2 - NH_3 - H_2O$, comme nous allons le montrer dans la partie 2.3.2. Nous avons donc besoin d'un modèle qui reproduit également le comportement des espèces ioniques en solution aqueuse.
Il existe une grande quantité de modèles pour les coefficients d'activité des espèces neutres et ioniques dissoutes dans l'eau. Le modèle réputé le plus fiable pour ce type de solutions est le modèle de Pitzer. Cependant, il requiert un nombre important de paramètres, qui ne sont pas forcément disponibles dans la gammes de températures que nous nous sommes imposés.
D'après Prausnitz *et al.* (1998), une alternative possible au modèle de Pitzer est d'utiliser les modèles de compositions locales du type NRTL ou UNIQUAC où un terme supplémentaire a été ajouté pour prendre en compte des interactions dues aux espèces chargées. Dans cette étude, nous avons choisi de travailler avec le modèle extended UNIQUAC. Ce modèle est composé du modèle UNIQUAC (pour UNIversal QUAsi Chemical model)(voir Maurer et Prausnitz, 1978; Mane et Shinde, 2012), modifié par Thomsen *et al.* (1996) afin de prendre en compte des interactions ioniques. Ce type de modèle a déjà été utilisé avec succès pour les espèces chimiques qui nous intéressent (Sander *et al.*, 1986; Keshtkar *et al.*, 1998; Thomsen et Rasmussen, 1999; Darde *et al.*, 2012) et il permet de prédire des équilibres vapeur-liquide pour des solutions aqueuses en présence d'électrolytes avec une précision proche de la précision expérimentale (Lin *et al.*, 2010). Ce modèle ne demande que deux paramètres d'entrée par espèce chimique en plus d'un paramètre d'interaction binaire pour chaque couple d'espèces chimiques. La description précise du modèle, telle qu'elle a été reportée ici, est également disponible dans Thomsen (2005).

Le modèle extended UNIQUAC

Dans ce modèle, le coefficient d'activité de l'espèce i est divisé en trois parts : la part combinatoire γ_c qui décrit la contribution entropique. Cette part de l'équation est déterminée uniquement par la composition, la forme et la taille des molécules du mélange. La part résiduelle γ_r décrit la contribution des forces intermoléculaires responsables de l'enthalpie du mélange et en plus de la composition, taille et forme des molécules elle dépend également des paramètres d'interaction entre les espèces chimiques. Ces deux contributions γ_c et γ_r constituent le modèle UNIQUAC de base. En plus de ces deux termes, le modele extended UNIQUAC inclut γ_{DH}, qui est un terme de Debye-Huckel permettant d'inclure les éventuelles interactions moléculaires dues aux ions. Ce dernier terme dépend également de la taille et de la forme des espèces chimiques considérées ainsi que de leur charge. Il convient de distinguer le solvant :

$$\ln \gamma_{H_2O} = \ln \gamma^c_{H_2O} + \ln \gamma^r_{H_2O} + \ln \gamma^{DH}_{H_2O}, \tag{2.31}$$

des solutés et espèces ioniques pour lesquels on utilisera plutôt :

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{c*} + \ln \gamma_i^{r*} + \ln \gamma_i^{DH*} = \ln \gamma_i^c - \ln \gamma_i^{c\infty} + \ln \gamma_i^r - \ln \gamma_i^{r\infty} + \ln \gamma_i^{DH*}. \tag{2.32}$$

L'exposant ∞ traduit l'ajout des termes supplémentaires pour obtenir un coefficient d'activité asymétrique pour les espèces minoritaires dissoutes dans l'eau. L'état de référence f_i^0 pour le solvant est sa pression de saturation à la température du système. Pour les solutés l'état de référence est l'état de dilution infinie, également à la température du système, tel que décrit dans Prausnitz (1963).

Les coefficients d'activité symétriques sont :

$$\ln \gamma_i^c = \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left[\ln\left(\frac{\phi_i}{\theta_i}\right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i}\right], \tag{2.33}$$

$$\ln \gamma_i^r = q_i \left[1 - \ln\left(\sum_j^N \theta_j \psi_{ji}\right) - \sum_j^N \frac{\theta_j \psi_{ij}}{\sum_k^N \theta_k \psi_{kj}}\right], \tag{2.34}$$

où

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j^N x_j r_j}, \tag{2.35}$$

et

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j^N x_j q_j}, \tag{2.36}$$

et z est le numéro de coordination, soit le nombre de molécules différentes considérées dans l'entourage immédiat de la molécule considérée. Il est généralement (et arbitrairement) fixé à 10 (Maurer et Prausnitz, 1978).

Les paramètres r_i et q_i sont les paramètres de volume et de surface de la molécule i. Pour H_2O, CO_2 et NH_3 les paramètres r_i et q_i sont disponibles dans Darde *et al.* (2010) (voir Tab. 2.5). Le paramètre d'interaction :

$$\psi_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{T}\right) \tag{2.37}$$

où $u_{ij} = u_{ji} = u_{ij}^0 + u_{ij}^T(T - 298.15)$, u_{ij}^0 et u_{ij}^T étant des paramètres disponibles dans la littérature dont la provenance sera précisée pour chaque système binaire ou ternaire.

Les termes de dilution infinie, à rajouter aux coefficients d'activité symétriques afin d'obtenir des coefficients d'activité asymétriques pour les solutés sont :

$$\ln \gamma_i^{c\infty} = \ln \frac{r_i}{r_{H_2O}} + 1 - \frac{r_i}{r_{H_2O}} - \frac{z}{2} q_i \left[\ln \frac{r_i q_{H_2O}}{r_{H_2O} q_i} + 1 - \frac{r_i q_{H_2O}}{r_{H_2O} q_i}\right], \tag{2.38}$$

$$\ln \gamma_i^{r\infty} = q_i \left[1 - \ln \psi_{H_2O,i} - \psi_{i,H_2O}\right]. \tag{2.39}$$

Le terme de Debye-Huckel étendu pour l'eau :

$$\ln \gamma_W^{DH} = \frac{2}{3} M_{H_2O} A I^{3/2} \sigma(b I^{1/2}), \tag{2.40}$$

où

$$\sigma(x) = \frac{3}{x^3}\left(1 + x - \frac{1}{1+x} - 2\ln(1+x)\right),$$

M_{H_2O} est la masse molaire de l'eau, et $A = (1.131 + 1.335 \times 10^{-3}(T - 273.15) + 1.164 \times 10^{-5}(T - 273.15)^2)$ (kg.mol^{-1})$^{1/2}$, valable entre 273.15 et 373.15 K. Pour les espèces ioniques en solution :

$$\ln \gamma_i^{DH*} = -z_i^2 \frac{AI^{1/2}}{1 + bI^{1/2}}, \tag{2.41}$$

où b=1.5 (kg.mol^{-1})$^{1/2}$ et $I = 1/2 \sum m_i z_i^2$ est la force ionique.

Ces coefficients d'activité asymétriques γ_i^* sont définis pour être utilisés avec la fraction molaire x_i de l'espèce i dans le solvant. Il est également possible de les utiliser avec les molalités m_i de l'espèce chimique i, qui représente la concentration de cette espèce en mol par kilogramme de solvant en faisant la conversion :

$$\gamma_i^m = \gamma_i^* \times x_{H_2O} \tag{2.42}$$

Quelques exemples d'utilisation du modèle UNIQUAC

Afin de se familiariser avec l'utilisation du modèle UNIQUAC et de tester sa résolution numérique nous avons tenté de reproduire les équilibres vapeur-liquide de trois systèmes binaires avec diffèrent types de déviations au comportement idéal (Anderson et Prausnitz, 1978). Tous les paramètres nécessaires à la modélisation sont en effet disponibles dans Anderson et Prausnitz (1978), à part les pressions de saturation des composés purs, qui ont étés récupérés sur le weBBook de NIST (Linstrom et Mallard, 2015). Nous avons supposé le comportement d'un gaz parfait pour la phase vapeur et l'état de référence pour les deux composés des systèmes binaires est la loi de Raoult (Anderson et Prausnitz, 1978). Le système d'équations à résoudre suivant a été résolu grâce à la méthode de Newton-Raphson :

$$\begin{aligned} Py_1 &= \gamma_1 x_1 P_1^s, \\ Py_2 &= \gamma_2 x_2 P_2^s, \\ y_1 + y_2 &= 1, \end{aligned} \tag{2.43}$$

pour P, y_1 et y_2 comme inconnues, en fixant T, x_1 et x_2. Ce système a été résolu grâce à la méthode de Newton (Press *et al.*, 1986). La figure 2.1 montre la comparaison entre nos résultats et les figures d'Anderson et Prausnitz (1978).
Le système binaire n-hexane – nitroethane (Fig. 2.1 A.) présente des déviations positives modérées au comportement idéal alors que le système binaire acétone – chloroforme présente des déviations négatives (Fig. 2.1 B.). Ces exemples montrent que le modèle UNIQUAC est un modèle qui est capable de reproduire des comportements très variés de la phase liquide, pour un nombre très limité de paramètres.

2.3 Application du modèle d'équilibre vapeur-liquide aux mélanges aqueux

Dans cette partie, nous allons déterminer quel est le modèle d'équilibre vapeur-liquide qui reproduit le mieux le comportement de trois systèmes binaires (CO_2, CH_4, NH_3)-H_2O puis deux

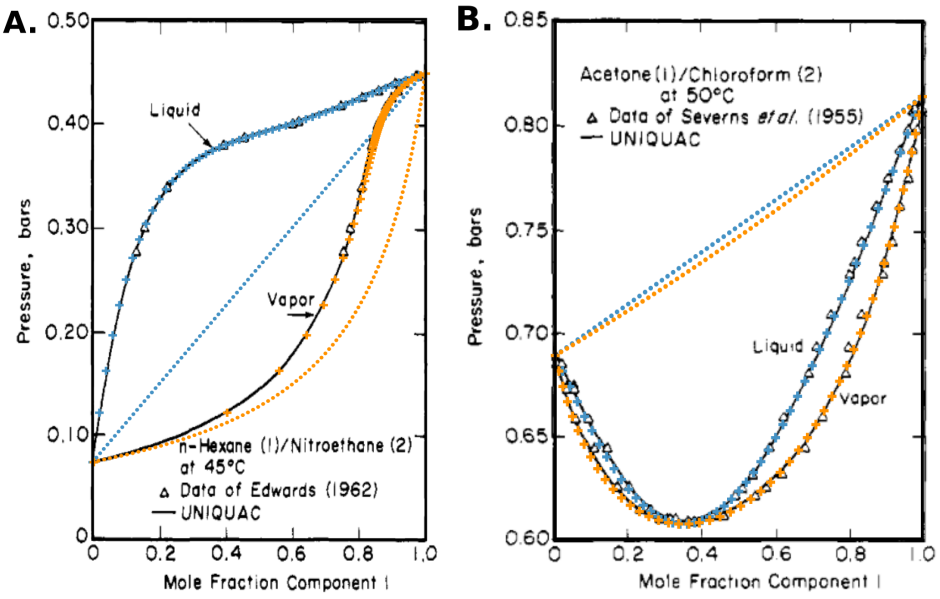

FIGURE 2.1 – Équilibre vapeur-liquide pour le système binaire (A) n-hexane (composant 1)/nitroethane (composant 2) pour une température de T=25°C et (B) acétone (composant1)/chloroforme (composant 2) pour une température de 50°C. La figure tirée de Anderson et Prausnitz (1978) est superposée à la figure reproduite avec notre modèle, où en orange figurent les courbes de rosée, en bleu les courbes d'ébullition, les lignes en pointillé représentent le comportement idéal pour ce système et les croix présentent les résultats de l'équilibre vapeur-liquide obtenus avec notre modèle.

systèmes ternaires CO_2-CH_4-H_2O et CO_2-NH_3-H_2O pour lesquels des mesures expérimentales ont pu être récupérées. Nous avons à notre disposition plusieurs possibilités : prendre en compte (ou pas) la déviation au comportement idéal de la phase vapeur, de la phase liquide ou les deux. Le but de cette partie est de déterminer l'approche la plus simple pour chaque système binaire puis ternaire. Le tableau 2.2 résume les différentes approches testées ici pour les systèmes binaires.

2.3.1 Mélanges binaires

Mélange CO_2-H_2O

Il existe énormément d'études sur le mélange CO_2-H_2O. Le travail de collecte de données expérimentales a été grandement facilité par l'existence des études qui rassemblent et qui analysent la cohérence des points expérimentaux (e. g. Carroll *et al.*, 1991; Diamond et Akinfiev, 2003; Spycher *et al.*, 2003). Ici, nous avons utilisé la liste des données présentée dans l'annexe A de Spycher *et al.* (2003), qui a compilé des points expérimentaux en tenant compte de la cohérence des données expérimentales et en discriminant les études à basse température qui n'auraient pas pris en compte la formation de clathrates au moment des mesures (voir Fig. 2.2). En effet, la formation de clathrates dans la solution au moment des mesures peut modifier significativement la composition des deux phase fluides. Le domaine de pression-température couvert par les données compilées par Spycher *et al.* (2003) va de 12°C jusqu'à 110°C en température et jusqu'à 600 bar de pression. Afin d'étendre cette étude à de plus basses températures, nous avons également récupéré les données

Nom des modèles	Déviation au comportement idéal	Système d'équations
Loi de Henry	$\phi_i = 1, \gamma_i = 1$ pour le soluté et le solvant	$Py_1 = x_1 P_1^s$ $Py_2 = x_2 H_{1,2}$
Peng-Robinson	ϕ_i calculée avec eq. 2.23 et loi de mélange 2.21 ; $\gamma_i = 1$	$\phi_1 Py_1 = x_1 P_1^s$ $\phi_1 Py_2 = x_2 H_{1,2}$
UNIQUAC	$\phi_i = 1$; γ_i calculée avec le modèle UNIQUAC	$Py_1 = \gamma_1 x_1 P_1^s$ $Py_2 = \gamma_2 x_2 H_{1,2}$
Peng-Robinson + k_{ij}	ϕ_i calculée avec eq. 2.23 et loi de mélange 2.24 ; $\gamma_i = 1$	$\phi_1 Py_1 = x_1 P_1^s$ $\phi_1 Py_2 = x_2 H_{1,2}$
Peng-Robinson + k_{ij} +UNIQUAC	ϕ_i calculée avec eq. 2.23 et loi de mélange 2.24 ; γ_i calculée avec le modèle UNIQUAC	$\phi_1 Py_1 = \gamma_1 x_1 P_1^s$ $\phi_1 Py_2 = \gamma_2 x_2 H_{1,2}$

TABLE 2.2 – Nom et description des modèles utilisés pour la comparaison aux données expérimentales par la suite. La dernière colonne donne un exemple d'un système d'équations résolus pour un système binaire. L'indice 1 montre le solvant, et l'indice 2 – le soluté.

expérimentales d'Anderson (2002), qui a observé l'équilibre vapeur-liquide du système entre 1°C et 15°C et jusqu'à une pression de ∼22 bar en étudiant les conditions d'apparition des clathrates et garantissant que cette phase n'était pas présente au moment des mesures.

La figure 2.2 (B) montre qu'au-dessus de ∼60 bar, la phase vapeur n'existe plus et laisse place à deux phases liquides : une riche en eau et une autre riche en CO_2. La figure 2.3 montre les prédictions des équilibre vapeur-liquide pour le couple H_2O-CO_2. La loi de Henry, en utilisant la constante de Henry pour le CO_2 du tableau 2.1, prédit la composition de la phase gazeuse avec une précision décroissante quand la fraction molaire du CO_2 dans l'eau augmente. Quand cette fraction est de 1 %, l'erreur sur la pression de surface ainsi que la composition de la phase gazeuse est de l'ordre de 20% (voir Fig. 2.3 B). En prenant en compte le comportement non-idéal de la phase vapeur par l'utilisation de l'équation de Peng-Robinson pour le calcul des coefficients de fugacité de l'eau et du CO_2 dans la phase vapeur, cette erreur est notablement réduite tant que la pression ne dépasse pas 60 bar. La transition vers le système entièrement liquide se voit sur la figure 2.3 (A) comme une rupture de pente sur la courbe d'ébullition (figure de gauche) ou comme un déplacement brutal de la courbe de rosée vers la gauche (figure de droite). Au delà de 60 bar, le modèle conduit à des erreurs élevées dans le domaine de la vapeur, puisque le transition vers le domaine liquide-liquide n'est pas prise en compte. L'application d'une loi de mélange qui utilise un coefficient binaire k_{ij}, en utilisant le coefficient k_{ij} proposé dans Dhima *et al.* (1999), pour rendre compte de l'interaction non-idéale entre les deux espèces chimiques permet toutefois de corriger cet effet. La prise en compte de la non-idéalité de la phase liquide, en calculant les coefficients

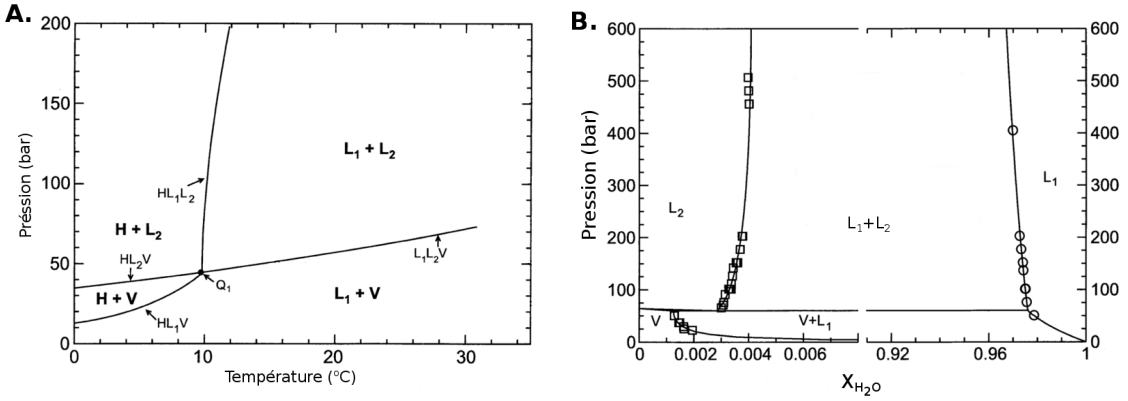

FIGURE 2.2 – Diagrammes de phase du mélange CO_2-H_2O. (A) Projection dans l'espace pression-température, montrant les coexistences des différentes phases. H – clathrate hydrate de CO_2, V – vapeur, L_1 – phase liquide riche en eau, L_2 – phase liquide riche en CO_2, Q_1 est le point quadruple où ces quatre phases coexistent. (B) Diagramme de pression-composition à 25°C. Les points expérimentaux montrent la solubilité du CO_2 dans l'eau (cercles) et la solubilité de l'eau dans le CO_2 (carrés) (Wiebe et Gaddy, 1940, 1941; Coan et King, 1971; Gillepsie et Wilson, 1982; King *et al.*, 1992), figures modifiées à partir de Spycher *et al.* (2003).

d'activité de la phase liquide avec UNIQUAC, n'apporte quant à elle qu'une légère diminution de l'écart aux données expérimentales. En conséquence, le comportement du système CO_2-H_2O dans le domaine de pression et de température considéré ici est principalement gouverné par la phase gazeuse jusqu'à 60 bar de pression totale du système.

Mélange CH_4-H_2O

Il existe plusieurs études expérimentales du système H_2O-CH_4 (Crovetto, 1982; Duan, 1992; Wang *et al.*, 1995; Lekvam et Bishnoi, 1997; Song *et al.*, 1997; Yang *et al.*, 2001; Servio et Englezos, 2002; Kim *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2003; Chapoy *et al.*, 2005), qui couvrent un domaine de pressions entre 1 et 400 bar et des températures entre 0 et 120 °C. Cependant, ces études présentent une forte dispersion dans les mesures (voir Fig. 2.4) dont l'origine n'est pas identifiée.

La figure 2.4 indique que pour une faible augmentation de fraction molaire de CH_4 dans l'eau, la pression du système augmente significativement, ce qui montre que le CH_4 est très peu soluble dans l'eau. La figure 2.4 montre également que la loi de Henry est globalement une bonne approximation à la solubilité de CH_4 dans la phase aqueuse. L'utilisation de l'équation d'état de Peng-Robinson pour la phase vapeur améliore la précision de la prédiction par le modèle. L'ajout du paramètre d'interaction k_{ij} n'a aucun impact sur l'écart aux données expérimentales. Pour ce système binaire, il n'a pas été possible de tester le modèle UNIQUAC, parce qu'aucun paramètre u_{ij} (Dhima *et al.*, 1999), qui représente les interactions des composés en phase aqueuse (Eq. 2.37) n'a pu être récupéré. Cependant, en prenant en compte uniquement la non-idéalité de la phase vapeur, l'équilibre vapeur-liquide du système CH_4-H_2O est prédit avec une erreur comparable à la dispersion des données expérimentales.

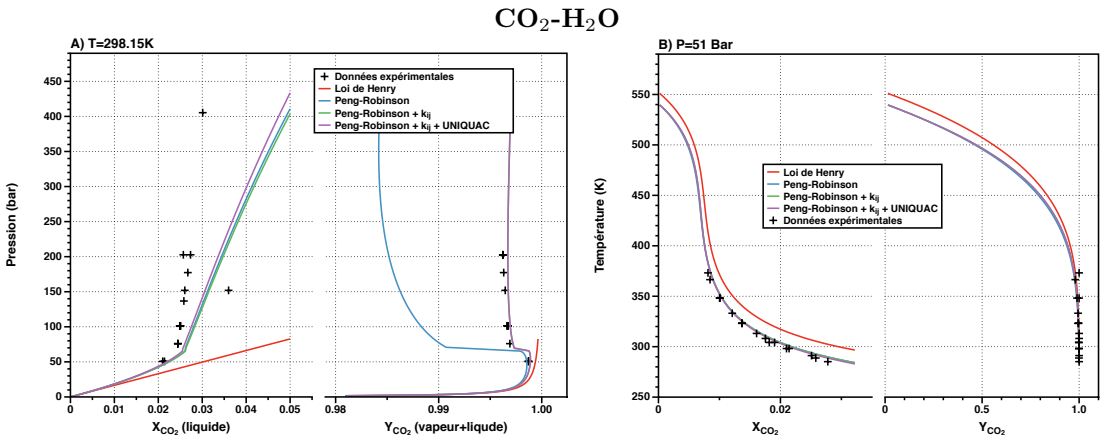

FIGURE 2.3 – Un exemple de comparaison entre les données expérimentales (King *et al.*, 1992; Wiebe et Gaddy, 1939, 1940, 1941; Gillepsie et Wilson, 1982; Bamberger *et al.*, 2000) et les compositions obtenues avec différents modèles décrits précédemment. (A) à température constante de 298.15 K ou (B) à pression constante de 51 bar.

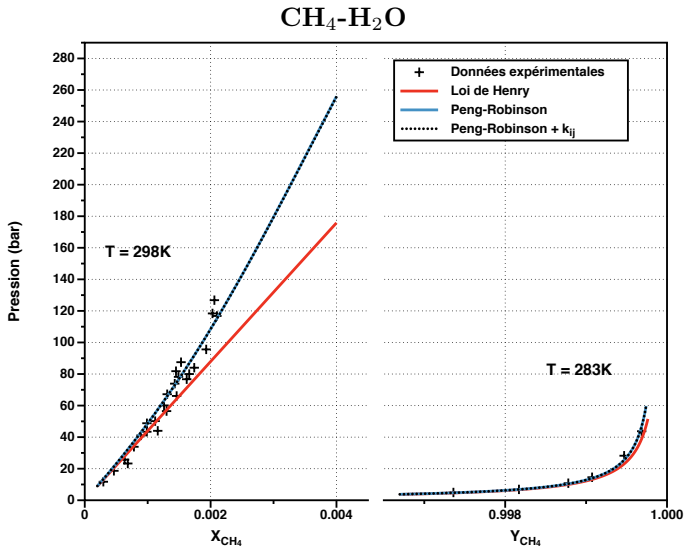

FIGURE 2.4 – Un exemple de comparaison entre les données expérimentales et les compositions obtenues avec différents modèles décrits précédemment à température constante de 298.15 K pour la phase liquide et 293K pour la phase vapeur.

Mélange NH_3-H_2O

Pour ce système, le résumé et l'analyse de la qualité des données expérimentales a été faite par Tillner-Roth et Friend (1998). Trois études de solubilité de NH_3 dans l'eau ont étés récupérés (Müller *et al.*, 1988; Smolen *et al.*, 1991; Harms-Watzenberg, 1995) en plus des données expérimentales de Wucherer (1932), corrigées puis résumées dans Tillner-Roth et Friend (1998), ce qui représente plus de 280 points expérimentaux, allant de 0.06 à 169 bar et de 0 à 225°C.

L'ammoniac est beaucoup plus soluble dans l'eau que ne le sont le méthane et le dioxyde de

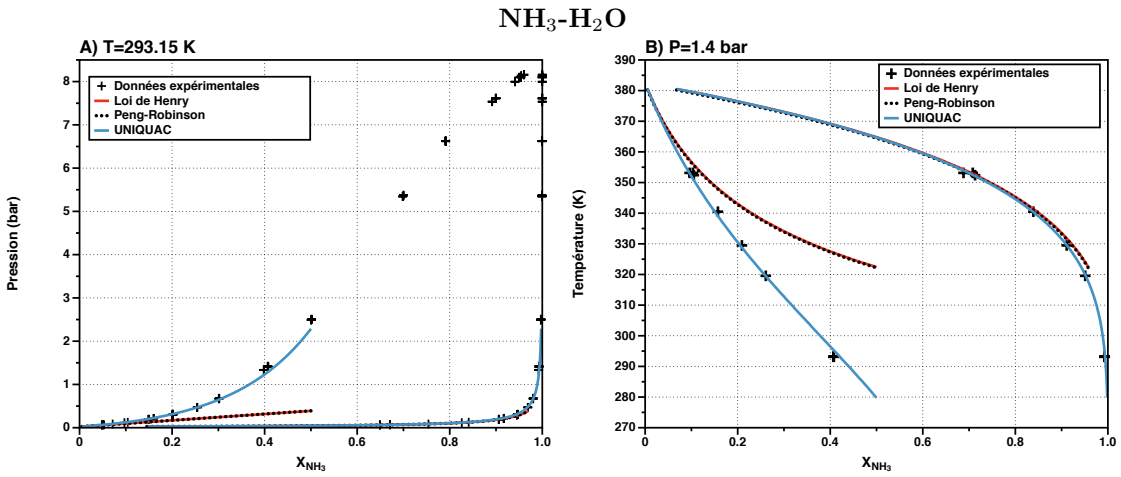

FIGURE 2.5 – Un exemple de comparaison entre les données expérimentales de (Smolen *et al.*, 1991) et les compositions obtenues avec différents modèles décrits précédemment. (A) à température constante de 293.15 K ou (B) à pression constante de 1.4 bar.

carbone (Fig. 2.5). La loi de Henry pour la solubilité de l'ammoniac dans l'eau est valable jusqu'à x_{NH_3} ≃0.1. La prise en compte de la non-idéalité de la phase gazeuse avec le coefficient de fugacité de la phase vapeur calculé avec l'équation d'état de Peng-Robinson n'a aucune influence sur l'écart entre le modèle est les données expérimentales. En revanche, le modèle UNIQUAC, qui tient compte de la non-idéalité de la phase liquide, permet de réduire considérablement l'écart entre le modèle et les données expérimentales. Le comportement de ce système est donc principalement gouverné par la phase liquide.

Résumé

Le tableau 2.3 résume les domaines de validité pour les trois systèmes binaires et les approches qui donnent les plus faibles écarts entre le modèle d'équilibre vapeur-liquide et les données. Les tableaux complets de comparaison entre les données expérimentales et ceux prédits par le modèle sont fournis en annexe.

2.3.2 Mélanges ternaires

Le mélange CO_2-CH_4-H_2O

En dehors des études s'intéressant à la formation de clathrates qui intervient au dessus de 40 bar de pression pour 283 K, les études expérimentales qui mesurent uniquement l'équilibre vapeur-liquide sont relativement récentes et peu nombreuses : Song et Kobayashi (1990); Dhima *et al.* (1999); Jarne *et al.* (2004); Qin *et al.* (2008); Al Ghafri *et al.* (2014). Dhima *et al.* (1999) et Qin *et al.* (2008) sont en dehors de la gamme pression que nous nous sommes imposés, puisque les points expérimentaux proposés par ces études sont systématiquement au-dessus de 100 bar. Song et Kobayashi (1990) se sont intéressés à la quantité d'eau dans la phase fluide riche en hydrocarbures, sans toutefois préciser si ces mesures étaient effectuées dans un gaz ou une phase liquide, les deux étant

	CH_4-H_2O	CO_2-H_2O	NH_3-H_2O
Loi de Henry			
Peng-Robinson	✓		
UNIQUAC	-		✓
Peng-Robinson+k_{ij}			
Peng-Robinson+k_{ij}+UNIQUAC	-	✓	
Domaine de validité	x_{CH_4} <0.003	x_{CO_2} <0.016 $P \lesssim$ 60bar	x_{NH_3} <0.1
Remarques	Paramétre binaires UNIQUAC indisponibles ; Forte dispersion des données expérimentales	Phase liquide au-dessus de ∼60 bar	

TABLE 2.3 – Résumé des meilleures approches parmi celles testées dans cette étude pour reproduire le comportement des systèmes binaires dans le domaine d'intérêt 1-100°C et 0-100 bar. Les domaines de validité des modèles pour reproduire les données expérimentales sont définies par rapport à l'écart à la prédiction de la pression totale, qui est inférieur à 10% dans les domaines considérés (écart =$\mid P_{predit} - P_{exp} \mid / P_{exp}$)

susceptible de se former aux pressions, températures, et compositions explorées dans cette étude. Jarne *et al.* (2004) ont fait des mesures de courbe de rosée de ce système. Ils se sont principalement intéressés à la localisation de la ligne de rosée dans le domaine pression-température. Malheureusement, ils ne fournissent pas suffisamment d'informations sur les compositions des phases liquide et gazeuses pour qu'une comparaison soit faite avec notre modèle. Les seuls points expérimentaux auxquels nous avons pu comparer notre modèle sont ceux de Al Ghafri *et al.* (2014), qui proposent dix mesures pour l'équilibre vapeur-liquide faisant partie de notre domaine d'intérêt.

Le tableau 2.4 compare les pressions et les compositions mesurées par Al Ghafri *et al.* (2014) et les pressions et composition de la phase vapeur prédites par notre modèle. Cette figure montre que la pression totale du système est systématiquement surévaluée par le modèle. Les pressions partielles de CO_2 et de CH_4 sont plus élevées que celles mesurées par Al Ghafri *et al.* (2014). Tous les auteurs cités plus hauts constatent une absorption de CH_4 dans la phase liquide favorisée par la présence de CO_2 dans cette phase, ce qui induit des pressions partielles de CH_4 plus faibles dans la phase gazeuse par rapport à celles obtenus dans le système binaire CH_4-H_2O à la même température. De même, la solubilité de CO_2 est accentuée par la présence de CH_4 par rapport au système binaire CO_2-H_2O. Les deux composés organiques agissent donc comme cosolvants l'un pour l'autre. La raison précise de cet effet n'a pas encore été identifiée, et n'a été reproduite qu'avec un succès mitigé par Al Ghafri *et al.* (2014) qui utilise une équation d'état SAFT-VR pour la modélisation de ses résultats expérimentaux.

T(K)	P(bar)	y_{CO_2}	y_{CH_4}	x_{CO_2}	x_{CH_4}	P_{mod}	Err_P	$Err_{P_{CO_2}}$	$Err_{P_{CH_4}}$
323.15	19.110	0.490	0.497	0.003	0.000320	29.618	0.550	0.041	1.076
323.15	60.350	0.509	0.487	0.009	0.000707	78.172	0.295	0.037	0.570
323.15	100.110	0.505	0.491	0.012	0.000989	116.988	0.169	0.012	0.359
323.15	140.210	0.493	0.502	0.013	0.001303	154.578	0.102	0.083	0.292
323.15	179.860	0.498	0.496	0.014	0.001512	182.002	0.012	0.169	0.202
373.15	20.090	0.462	0.473	0.002	0.000235	27.378	0.363	0.067	0.723
373.15	60.590	0.503	0.486	0.005	0.000681	82.598	0.363	0.053	0.668
373.15	102.070	0.498	0.491	0.008	0.000941	126.428	0.239	0.098	0.377
373.15	140.510	0.507	0.481	0.010	0.001107	151.896	0.081	0.042	0.211
373.15	179.120	0.504	0.483	0.012	0.001315	187.309	0.046	0.032	0.131

TABLE 2.4 – Comparaison entre les données expérimentales de Al Ghafri *et al.* (2014) et notre modèle. P_{mod} est la pression obtenue grâce au modèle et $Err_P = \mid P_{mod} - P \mid / P$, $Err_{P_{CO_2}} = \mid P_{mod,CO_2} - P_{CO_2} \mid / P_{CO_2}$ et $Err_{P_{CH_4}} = \mid P_{mod,CH_4} - P_{CH_4} \mid / P_{CH_4}$.

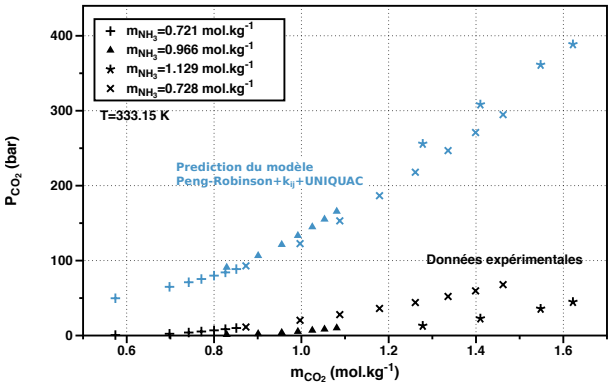

FIGURE 2.6 – Prédiction des pressions partielles de CO_2 pour le système CO_2-NH_3-H_2O en ne tenant pas compte des réactions de dissociations dans la phase aqueuse.

Le mélange CO_2-NH_3-H_2O

L'équilibre vapeur-liquide du système CO_2-H_2O est gouverné par le comportement de la phase vapeur, alors que pour le système NH_3-H_2O c'est la phase liquide qui influence la répartition des espèces entre les deux phases. La figure 2.6 compare les données expérimentales de Göppert et Maurer (1988) et notre modèle d'équilibre vapeur-liquide où les écarts à l'idéalité des deux phases ont été pris en compte grâce à l'équation d'état de Peng-Robinson, la loi de mélange avec le paramètre d'interaction k_{ij} et le modèle UNIQUAC. Sur cette figure, on observe des écarts trés importants entre la pression partielle de CO_2 mesurée expérimentalement et la pression partielle du CO_2 prédite par le modèle.

Les études expérimentales (e.g Göppert et Maurer, 1988; Müller *et al.*, 1988) montrent qu'en présence de NH_3, le CO_2 est efficacement absorbé dans la phase aqueuse, ce qui n'est pas le cas pour le système binaire CO_2-H_2O. En effet, l'ammoniac dissout dans l'eau forme une solution basique, alors que le CO_2 dissous dans l'eau forme une solution acide. Les réactions de dissociation de CO_2 ou de NH_3 par l'eau n'affectent pas l'équilibre vapeur-liquide des systèmes binaires. Cependant, la

dissolution simultanée des deux espèces entraîne une interaction importante des espèces ioniques formées suite aux dissociations partielles suivantes (Edwards *et al.*, 1975, 1978)

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+, \tag{2.44}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-, \tag{2.45}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-. \tag{2.46}$$

Pour ces trois réactions, l'équilibre est transféré vers la droite c'est à dire que l'abondance des espèces ioniques devient bien plus importante dans ce mélange ternaire que dans les systèmes binaires CO_2-H_2O et NH_3-H_2O. Dans la solution, les espèces neutres CO_2, NH_3 et H_2O, dont seulement une fraction est dissociée, coexistent avec les espèces ioniques issues des dissociations. En plus des réactions précédentes, les réactions d'auto-dissociation de l'ion HCO_3^- et la formation de l'ion NH_2COO^- ont également un impact important sur la solubilité de NH_3 et de CO_2 :

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+, \tag{2.47}$$

$$NH_3 + HCO_3^- \rightleftharpoons NH_2COO^- + H_2O. \tag{2.48}$$

Suivant la température et la composition de la solution, la forme prédominante de CO_2 dissout peut être soit la molécule neutre $CO_{2(aq)}$ soit une de ces formes ioniques, HCO_3^- ou CO_3^{2-}. La réaction 2.48 absorbe le NH_3, ce qui réduit également la pression partielle de ce gaz dans la phase vapeur.
L'équilibre vapeur-liquide tel qu'il a été décrit précédemment, et plus précisément le système d'équations 2.8 concerne l'équilibre entre les espèces neutres uniquement – c'est ce qui est représenté sur le schéma 2.7. Comme la dissociation partielle de CO_2 et de NH_3 dans la solution conduit à une baisse de la concentration des espèces neutres et à une hausse de la concentration des espèces ioniques, les pressions partielles de CO_2 et de NH_3 dans la phase vapeur sont donc nécessairement plus faibles.

Afin de reproduire le comportement du système CO_2-NH_3-H_2O il est donc nécessaire de prendre en compte les réactions de dissociation 2.44, 2.45, 2.46, 2.47 et 2.48 (Edwards *et al.*, 1975, 1978). Ces réactions de dissociation forment un équilibre chimique dans l'eau. Les équations qui suivent en tiennent compte et doivent être résolues simultanément avec le système d'équations modélisant l'équilibre vapeur-liquide (Eq. 2.8) :

$$\begin{aligned}
K_{H_2O} &= \frac{\gamma^m_{H^+}\gamma^m_{OH^-}}{\gamma^m_{H_2O}} \frac{m_{H^+}m_{OH^-}}{x_{H_2O}}, \\
K_{NH_3} &= \frac{\gamma^m_{NH_4^+}\gamma^m_{OH^-}}{\gamma^m_{NH_3}\gamma^m_{H_2O}} \frac{m_{NH_4^+}m_{OH^-}}{m_{NH_3}x_{H_2O}}, \\
K_{CO_2} &= \frac{\gamma^m_{HCO_3^-}\gamma^m_{H^+}}{\gamma^m_{CO_2}\gamma^m_{H_2O}} \frac{m_{HCO_3^-}m_{H^+}}{m_{CO_2}m_{H_2O}}, \\
K_{HCO_3^-} &= \frac{\gamma^m_{H^+}\gamma^m_{CO_3^{2-}}}{\gamma^m_{HCO_3^-}} \frac{m_{H^+}m_{CO_3^{2-}}}{m_{HCO_3^-}}, \\
K_{NH_2COO^-} &= \frac{\gamma^m_{H_2O}\gamma^m_{NH_2COO^-}}{\gamma^m_{NH_3}\gamma^m_{HCO_3^-}} \frac{m_{H_2O}m_{NH_2COO^-}}{m_{NH_3}m_{HCO_3^-}},
\end{aligned} \tag{2.49}$$

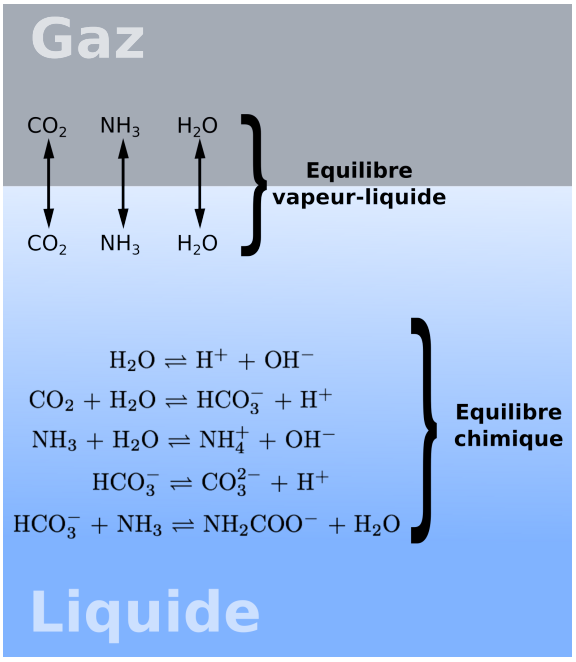

FIGURE 2.7 – Illustration des deux équilibres simultanés qui ont lieu dans le système CO_2-NH_3-H_2O.

où m_i est la molalité de l'espèce i dans l'eau. Les constantes K_j s'appellent les constantes de réaction. Il est également nécessaire de respecter l'équilibre des masses et l'équilibre des charges, qui se rajoutent aux équations précédentes :

$$\begin{aligned} \overline{x_{NH_3}} =& x_{NH_3} + x_{NH_4^+} + x_{NH_2COO^-}, \\ \overline{x_{CO_2}} =& x_{CO_2} + x_{HCO_3^-} + x_{NH_2COO^-} + x_{CO_3^{2-}}, \\ x_{H^+} + x_{NH_4^+} =& x_{OH^-} + x_{HCO_3^-} + x_{NH_2COO^-} + 2x_{CO_3^{2-}}, \end{aligned} \tag{2.50}$$

où $\overline{x_i}$ est la quantité totale de l'espèce i dans le solvant. Pour le CO_2 et le NH_3, $\overline{x_{CO_2}}$ et $\overline{x_{NH_3}}$ représentent la solubilité de ces deux espèces dans l'eau, qui est la quantité totale de cette espèce, dissociée ou non dans la phase liquide.

Les constantes de dissociation pour les réactions chimiques de la phase aqueuse Les valeurs de K_{H_2O}, K_{NH_3}, K_{CO_2}, $K_{HCO_3^-}$ et $K_{NH_2COO^-}$ peuvent se trouver sous forme d'une expression non linéaire dans Edwards *et al.* (1978); Bieling *et al.* (1989) et Kawazuishi et Prausnitz (1987). Il est également possible d'utiliser la relation de Van't Hoff afin de dériver l'expression des constantes de dissociation :

$$\frac{d \ln K_j}{dT} = \frac{\Delta_r H_j}{RT^2}, \tag{2.51}$$

où $\Delta_r H_j = \sum H_{produits} - \sum H_{reactifs}$ est la variation d'enthalpie pour la réaction j. Suivant la référence choisie, les constantes de dissociations peuvent énormément varier (voi Fig. 2.8). Nous avons suivi la démarche de Darde *et al.* (2010) et avons dérivé les expressions des K_j d'après la relation de Van't Hoff. Les figures 2.8 comparent les constantes de dissociation proposées dans la littérature aux constantes de dissociation calculées à partir de cette relation.

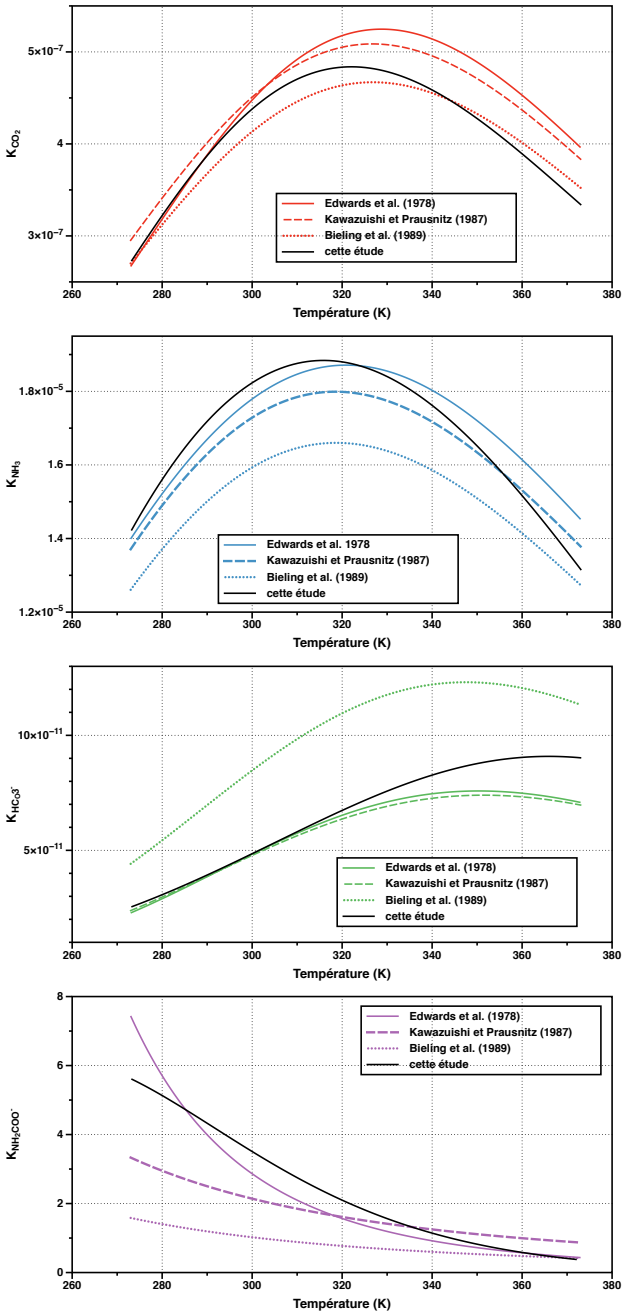

FIGURE 2.8 – Comparaison des constantes de dissociations trouvées dans la littérature et celles calculées d'après 2.51.

Molécule	r	q
H_2O	0.9200	1.4000
CO_2(aq)	0.7500	2.4500
NH_3(aq)	1.6292	2.9852
H^+	0.1378	0.1×10^{15}
OH^-	9.3973	8.8171
HCO_3^-	8.0756	8.6806
CO_3^{2-}	10.828	10.769
NH_4^+	4.8154	4.6028
NH_2COO^-	4.3022	4.1348

TABLE 2.5 – Paramètres r et q du modèle UNIQUAC (Darde *et al.*, 2010)

Les paramètres du modèle extended UNIQUAC pour le système CO_2-NH_3-H_2O Le modèle extended UNIQUAC est adapté à la présence des espèces ioniques dans la phase aqueuse et exige plusieurs paramètres d'entrée. D'abord les paramètres géométriques des molécules, r_i et q_i qui sont les paramètres de volume et de surface de la molécule i. Puis les paramètres d'interactions binaires entre deux molécules u_{ij}^0 et u_{ij}^T. Pour le système CO_2-NH_3-H_2O ces paramètres sont disponibles dans Thomsen et Rasmussen (1999) et Darde *et al.* (2010). Chaque étude dispose de son lot de paramètres d'entrée, puisque ils sont systématiquement réajustés sur des données expérimentales. Cette démarche est nécessaire pour déduire les paramètres d'interaction binaires. En revanche, même si r_i et q_i sont des données géométriques des molécules et sont supposés être universels, ils sont également déduit de l'ajustement des données expérimentales, afin d'assurer une meilleure performance du modèle.
Les paramètres d'entrée proposés dans Thomsen et Rasmussen (1999) sont valables pour une gamme de pression-température allant jusqu'à 10 MPa et 100°C. Cependant, en utilisant ce jeu de données nous avons constaté un écart significatif entre le modèle et les données expérimentales. Nous avons obtenu de meilleures résultats en utilisant les paramètres de Darde *et al.* (2010), qui étend le modèle UNIQUAC jusqu'à 150°C pour ce système ternaire (voir Tab. 2.5, 2.6 et 2.7).

La résolution numérique du système d'équations Une fois les paramètres choisis et les constantes de dissociation déterminés, il faut calculer simultanément à la fois l'équilibre vapeur-liquide et l'équilibre chimique dans la phase aqueuse. Pour cela, il est nécessaire de résoudre simultanément un système de 13 équations à 13 inconnues :

Molécule	H_2O	$NH_3(aq)$	$CO_2(aq)$	NH_4^+	H^+	OH^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-	NH_2COO^-
H2O	0								
$NH_3(aq)$	594.72	1090.8							
$CO_2(aq)$	8.8383	2500.0	302.25						
NH_4^+	52.7305	785.98	-424.01	0					
H^+	10000	10^9	10^9	10^9	0				
OH^-	600.50	1733.9	2500.0	1877.9	10^9	1562.9			
CO_3^{2-}	361.39	524.13	2500.0	226.60	10^9	1588.0	1458.3		
HCO_3^-	577.05	534.01	526.305	505.55	10^9	2500.0	800.01	771.04	
NH_2COO^-	28.2779	498.15	2500.0	44.849	10^9	2500.0	2500.0	613.25	3343.1

TABLE 2.6 – Paramètres $u_{ij}^0 = u_{ji}^0$ pour calculer les paramètres d'interaction $u_{ij} = u_{ij}^0 + u_{ij}^T(T - 298.15)$ du modèle UNIQUAC (Darde *et al.*, 2010).

Molécule	H_2O	$NH_3(aq)$	$CO_2(aq)$	NH_4^+	H^+	OH^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-	NH_2COO^-
H2O	0								
$NH_3(aq)$	7.1827	7.0912							
$CO_2(aq)$	0.86293	0	0.35870						
NH_4^+	0.50922	6.1271	8.6951	0					
H^+	0	0	0	0	0				
OH^-	8.5455	0.1364	0	0.34921	0	5.6169			
CO_3^{2-}	3.3516	4.9305	0	4.0555	0	2.7496	-1.3448		
HCO_3^-	-0.38795	5.3111	-3.7340	-0.00795	0	0	1.7241	-0.01981	
NH_2COO^-	8.0238	6.6532	0	12.047	0	0	0	3.0580	-15.920

TABLE 2.7 – Paramètres $u_{ij}^T = u_{ji}^T$ pour calculer les paramètres d'interaction $u_{ij} = u_{ij}^0 + u_{ij}^T(T - 298.15)$ du modèle UNIQUAC (Darde *et al.*, 2010).

$$
\begin{aligned}
&\phi_{H_2O}\ P\ y_{H_2O}/(\gamma_{H_2O}\ x_{H_2O}\ P^s_{H_2O}) - 1 = 0,\\
&\phi_{CO_2}\ P\ y_{CO_2}/(\gamma_{CO_2}\ x_{CO_2}\ H_{(H_2O,CO_2)}) - 1 = 0,\\
&\phi_{NH_3}\ P\ y_{NH_3}/(\gamma_{NH_3}\ x_{NH_3}\ H_{(H_2O,NH_3)}) - 1 = 0,\\
&\sum_{i=1}^{N} x_i - 1 = 0,\\
&\sum_{i=1}^{3} y_i - 1 = 0,\\
&(x_{CO_2} + x_{HCO_3^-} + x_{CO_3^{2-}} + x_{NH_2COO^-})/\overline{x_{CO_2}} - 1 = 0,\\
&(x_{NH_3} + x_{NH_4^+} + x_{NH_2COO^-})/\overline{x_{NH_3}} - 1 = 0,\\
&(x_{NH_4^+} + x_{H^+})/(x_{HCO_3^-} + x_{CO_3^{2-}} + x_{NH_2COO^-} + x_{OH^-}) - 1 = 0,\\
&\frac{m_{OH^-}\ m_{CO_2}}{m_{HCO_3^-}} \frac{\gamma^m_{OH^-}\ \gamma^m_{CO_2}}{\gamma^m_{HCO_3^-}} * K_{CO_2}/K_{H_2O} - 1 = 0,\\
&\frac{m_{HCO_3^-}\ m_{H^+}}{m_{CO_2}\ x_{H_2O}} \frac{\gamma^m_{HCO_3^-}\ \gamma^m_{H^+}}{\gamma^m_{CO_2}\ \gamma^m_{H_2O}} * \frac{1}{K_{CO_2}} - 1 = 0,\\
&\frac{m_{CO_3^{2-}}\ m_{H^+}}{m_{HCO_3^-}} \frac{\gamma^m_{CO_3^{2-}}\ \gamma^m_{H^+}}{\gamma^m_{HCO_3^-}} * \frac{1}{K_{HCO_3^-}} - 1 = 0,\\
&\frac{m_{NH_4^+}\ m_{OH^-}}{m_{NH_3}\ x_{H_2O}} \frac{\gamma^m_{NH_4^+}\ \gamma^m_{OH^-}}{\gamma^m_{NH_3}\ \gamma^m_{H_2O}} * \frac{1}{K_{NH_3}} - 1 = 0,\\
&\frac{m_{NH_2COO^-}\ x_{H_2O}}{m_{NH_3}\ m_{HCO_3^-}} \frac{\gamma^m_{NH_2COO^-}\ \gamma^m_{H_2O}}{\gamma^m_{NH_3}\ \gamma^m_{HCO_3^-}} * \frac{1}{K_{NH_2COO^-}} - 1 = 0,
\end{aligned}
\tag{2.52}
$$

et les inconnues sont P, y_{H_2O}, x_{H_2O}, y_{CO_2}, x_{CO_2}, y_{NH_3}, x_{NH_3}, x_{H^+}, x_{OH^-}, $x_{HCO_3^-}$, $x_{CO_3^{2-}}$, $x_{NH_4^+}$ et $x_{NH_2COO^-}$, avec $m_i = x_i/(M_W \times x_{H_2O})$ où M_W est la masse molaire de l'eau.

Pour résoudre numériquement ce système d'équations non linéaires, il est nécessaire d'utiliser une méthode itérative (e. g. Sanderson et Chien, 1973; Seider, 1996). Les équations d'équilibre vapeur-liquide pour les systèmes binaires et ternaires sans dissociations dans la phase aqueuse (Eq. 2.8) ont étés résolus avec la méthode de Newton. Cependant, cette méthode itérative n'est pas fiable pour ce nouveau système, notamment à cause des écarts pouvant dépasser dix ordres de grandeurs entre les valeurs des constantes de Henry (ex : $\sim 10^3$ pour la constate de Henry de CO_2 dans l'eau) et certaines constantes de dissociation (ex : $K_{H_2O} \sim 10^{-14}$). En conséquence, nous avons implémenté une nouvelle méthode de résolution, appelée algorithme de Gauss-Newton avec le paramètre de Marquard. L'algorithme de cette méthode de résolution d'un système d'équations non linéaires est détaillé dans l'annexe.

Résultats Les données expérimentales (Verbrugge, 1973; Göppert et Maurer, 1988; Kurz *et al.*, 1995; Krop, 1999; Jilvero *et al.*, 2015) montrent la précipitation d'une phase solide dans notre zone d'intérêt de pression-température. Les mesures effectuées en présence d'une phase solide sont indiquées en jaune sur les figures 2.9, 2.10 et 2.11. Les trois isothermes illustrées sur ces figures

montrent que la précipitation de la phase solide a surtout lieu pour des basses températures et les concentrations élevées des solutés dans le liquide. En ramenant les molalités sur une échelle de fraction molaire, sur la figure 2.9, le point de plus faible concentration de CO_2 où Jilvero *et al.* (2015) constatent le présence d'un précipitât est une solution aqueuse où 10 mol% de NH_3 et 7 mol% de CO_2 sont dissouts.

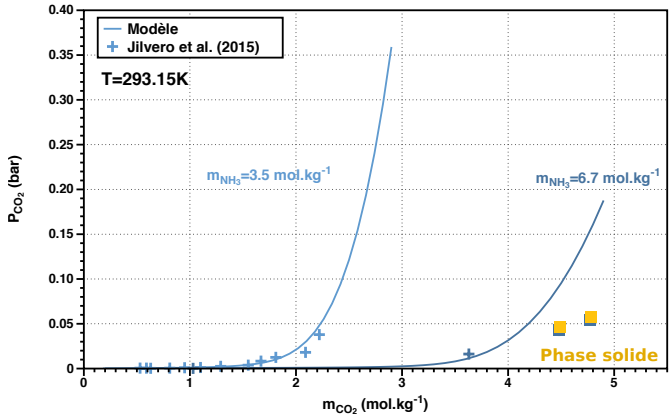

FIGURE 2.9 – Comparaison de la pression partielle de CO_2 dans la phase vapeur mesurée par Jilvero *et al.* (2015) et celle prédite par notre modèle, pour une température constante de 293.15 K. Les carrés jaunes indiquent les mesures expérimentales effectuées en présence d'une phase solide.

Les figures 2.9, 2.10 et 2.11 comparent les prédictions des pressions partielles du modèle aux données expérimentales. Tout d'abord, on observe que la pression partielle du dioxyde de carbone reste faible tant que le rapport des molalités m_{CO_2}/m_{NH_3} ne dépasse pas $\sim 0.5 - 1$, suivant la concentration de NH_3 considérée. Quand la concentration du CO_2 augmente et le rapport des molalités dépasse cette gamme de valeurs, la pression partielle du CO_2 augmente rapidement dans la phase vapeur. En effet, à ce moment-la, le CO_2 a neutralisé tout l'ammoniac disponible dans l'eau et la solubilité du CO_2 dans la solution d'eau ammoniaquée devient plus faible. D'autre part, l'ajout du CO_2 dans la solution tend toujours à diminuer la pression partielle de NH_3 dans la phase vapeur, comme on l'observe sur les figures 2.10 (B) et 2.11 (B). La pression partielle de l'eau n'est pas affectée par les changements de composition de la phase liquide, comme c'est précisé dans Kurz *et al.* (1995).

Notre modèle ne prend pas en compte la formation d'une phase solide, nous constatons donc un écart important entre les pressions partielles de CO_2 prédites et celles mesurées en présence d'un précipitât. Nous constatons un écart croissant des pressions prédites et celles mesurées expérimentalement pour des températures croissantes. La figure 2.11 montre que le modèle réussit à reproduire les données expérimentales à cette température uniquement pour de faibles concentrations des solutés dans l'eau. Sur une échelle molaire, une concentration de 1 mol.kg^{-1} de soluté dans l'eau représente une fraction molaire de 2 mol% environ.

La raison de l'écart entre notre modèle et celui de Darde *et al.* (2010) n'a pas été identifié avec précision. Une source d'erreur possible est l'inexactitude des coefficients de dissociation des

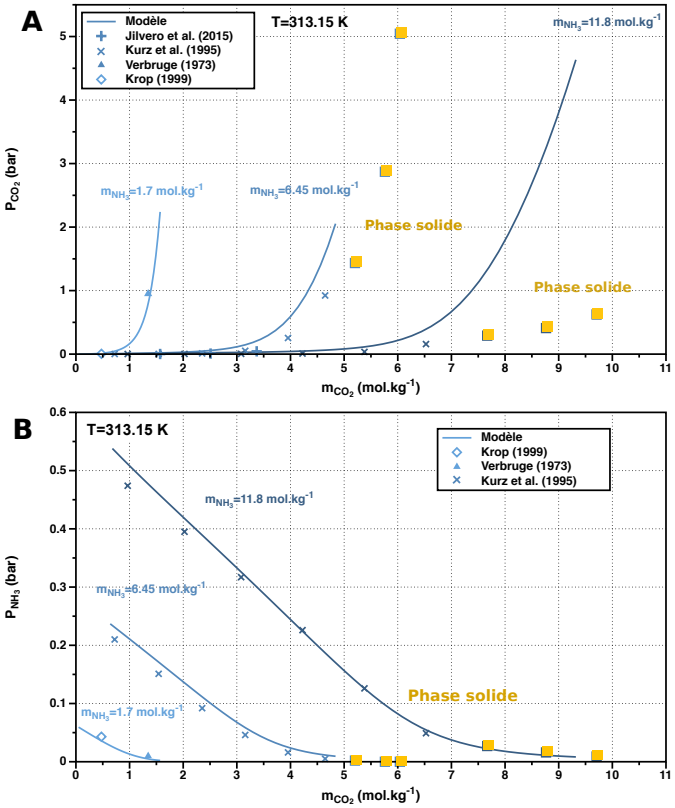

FIGURE 2.10 – Comparaison des pressions partielles de CO_2 et de NH_3 mesurées par Verbrugge (1973); Kurz *et al.* (1995); Krop (1999); Jilvero *et al.* (2015) et celles prédites par notre modèle, pour une température constante de 313.15 K. Les carrés jaunes indiquent les mesures expérimentales effectuées en présence d'une phase solide.

réactions 2.44, 2.45, 2.46, 2.47 et 2.48. Comme précisé dans les paragraphes précédents, nous avons choisi de les calculer à partir de l'équation de Van't Hoff, comme le fait Darde *et al.* (2010). Pour cela, nous avons utilisé les grandeurs de référence, à savoir l'énergie libre de Gibbs à l'état standard, l'enthalpie à l'état standard ainsi que les capacités calorifiques apparentes à pression constante telles qu'il sont données dans Lide (2005); Thomsen *et al.* (1996); Thomsen et Rasmussen (1999); Darde *et al.* (2010). Nous avons constaté que le modèle était extrêmement sensible à la variation de ces valeurs, or Darde *et al.* (2010) ne précisent pas quelles constantes sont utilisées dans leur étude, ni leur origine. Les résultats obtenus avec les constantes de dissociation retrouvés sous forme d'expressions non linéaires dans la littérature (Edwards *et al.*, 1978; Kawazuishi et Prausnitz, 1987; Bieling *et al.*, 1989) n'ont montré aucune amélioration de l'écart du modèle aux données expérimentales. Les tableaux complets de comparaison entre toutes les données expérimentales et le modèle sont fournis en annexe.

2.4 Discussion et conclusion

Le modèle d'équilibre vapeur-liquide présenté dans cette partie peut être utilisé pour reproduire les équilibres vapeur-liquide du système NH_3-CO_2-H_2O pour des températures allant jusqu'à 60°

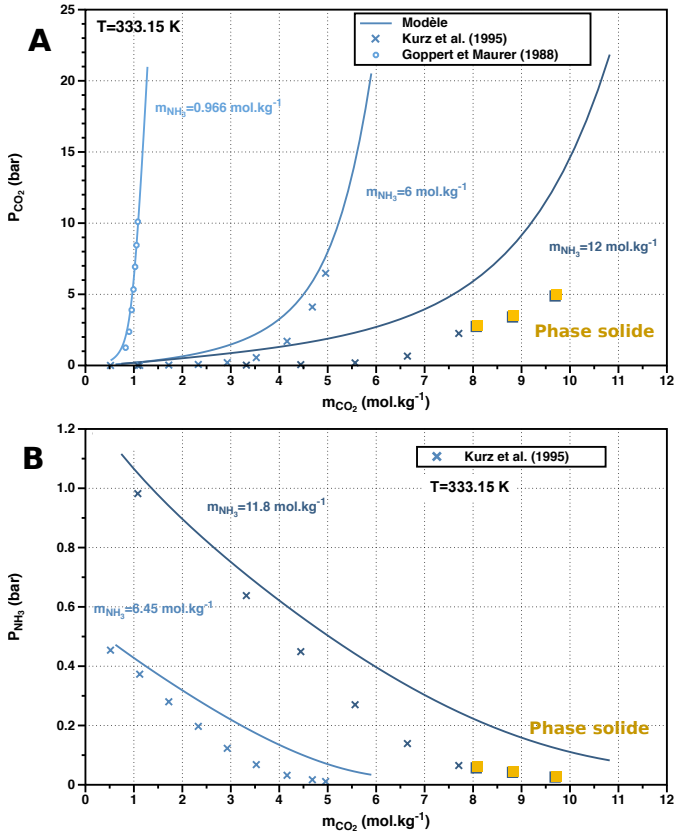

FIGURE 2.11 – Comparaison des pressions partielles de CO_2 et de NH_3 mesurées par Göppert et Maurer (1988); Kurz *et al.* (1995) et celles prédites par notre modèle, pour une température constante de 333.15 K. Les carrés jaunes indiquent les mesures expérimentales effectuées en présence d'une phase solide.

C (333.15 K) et des concentrations de NH_3 inférieures à ∼6 mol.kg^{-1}. Avec une concentration croissante de CO_2 pour une concentration de NH_3 donnée, il est nécessaire de faire attention à la précipitation d'une phase solide qui induit des écarts entre la pression prédite par le modèle et la pression expérimentale. Cet effet est particulièrement important pour les basses températures.
Notre modèle prédit l'ordre de grandeur de la pression de l'équilibre vapeur-liquide pour le système CH_4-CO_2-H_2O. En effet, une interaction encore non caractérisée entre les deux solutés augmente la solubilité de CO_2 comme de CH_4 dans l'eau, provoquant des écarts d'environ ∼20 bars entre la pression prédite par le modèle et la pression mesurée expérimentalement par Al Ghafri *et al.* (2014). L'erreur est plus importante pour la pression partielle de CH_4, que pour la pression partielle de CO_2. L'écart entre les mesures et le modèle est maximal pour des molalités de CO_2 de l'ordre de 0.3-0.4 mol.kg^{-1}, et les molalités de CH_4 de l'ordre de 0.04-0.06 mol.kg^{-1}. Au vu de ces résultats, inclure le CH_4 dans notre modèle semble donc risqué. De plus, aucune donnée pour le système CH_4-NH_3-H_2O n'a pu être trouvée, l'effet de l'ammoniac sur la solubilité de méthane restant donc inconnu.
Cependant, le méthane est un composant clé pour l'évolution de Titan et son atmosphère. L'origine de ce composé qui représente prés de 2% de l'atmosphère actuelle (cf. Ch. 1) reste indéterminée. L'estimation la quantité de CH_4 dissout dans l'océan au moment de la formation de la croûte de glace, ou la quantité de méthane emprisonnée dans les clathrates, peut donner des implications

pour l'évolution post-accrétion du satellite, ainsi que des indices sur le réservoir qui a permis son dégazage vers l'atmosphère actuelle de Titan. En tenant compte des résultats obtenus pour le système CH_4-CO_2-H_2O nous allons donc essayer d'inclure le méthane dans notre modèle, en utilisant une loi de Henry classique pour la molécule de CH_4 dans phase liquide et l'équation Peng-Robinson pour la phase vapeur. Aucune interaction chimique entre la molécule $CH_4(aq)$ et les autres espèces de la phase aqueuse ne sera prise en compte. L'écart moyen entre les mesures de la pression partielle de CH_4 et son estimation par le modèle est de l'ordre de 15 bar.

Dans le prochain chapitre nous allons appliquer ce modèle d'équilibre vapeur-liquide pour caractériser les échanges entre un océan et une atmosphère sur Titan primitif et sur les exoplanètes riches en eau.

Chapitre 3

Rôle d'un océan global sur l'évolution des atmosphères de Titan primitif et d'exoplanètes riches en eau.

3.1 Introduction

Les échanges océan-atmosphère jouent un rôle important pour les compositions des atmosphères planétaires, puisque les espèces volatiles se dissolvent dans l'eau liquide, modifiant les compositions atmosphériques. En particulier dans le cas de Titan, connaître la répartition de l'ammoniac et du méthane entre l'atmosphère et l'hydrosphère permettra de discriminer parmi les différentes théories de conversion de NH_3 en N_2 et parmi les différents réservoirs de méthane envisagés à la surface du satellite (voir Ch. 1). Pour les exoplanètes riches en eau, les compositions atmosphériques déterminent l'importance de l'effet de serre et donc un maintien à long terme - ou non - de l'eau liquide à leur surface. Un nombre croissant d'exoplanètes ayant une taille comparable à la Terre sont désormais détectés (Batalha, 2014). Alors que les futures missions de détection d'exoplanètes chercheront à caractériser non seulement les atmosphères des exoplanètes géantes mais aussi les atmosphères de ces petites planètes potentiellement riches en eau et situées dans leur zone habitable (James Webb Space Telescope ; European Extremely Large Telescope ; Ariel - Atmospheric Remote-sensing Infrared Exoplanet Large-survey) il est nécessaire de comprendre quelle influence a la présence d'eau liquide en surface sur leur atmosphère planétaire.
Dans ce chapitre, nous allons adapter le modèle d'équilibre de phases décrit dans le chapitre précédent pour étudier les échanges d'espèces volatiles entre une atmosphère et un océan d'eau liquide. Le but de ce modèle est d'explorer l'influence d'une part de la composition primordiale de Titan et d'autre part la composition globale des couches fluides (océan+atmosphère) des exoplanètes riches en eau sur les masses et les compositions de leurs atmosphères. Pour cela, nous étudierons principalement deux systèmes hydratés : le système ternaire NH_3-CO_2-H_2O et le système quaternaire NH_3-CO_2-CH_4-H_2O.
Les études expérimentales prédisent un impact important de la présence de NH_3 sur la solubilité du CO_2 dans l'eau. Le CO_2 est un composant important des atmosphères des exoplanètes. Son abondance influe sur l'effet de serre à la surface de ces planètes, et donc sur leur température de surface (Kitzmann *et al.*, 2015). En conséquence, le modèle d'équilibre vapeur-liquide pour le système ternaire sera principalement appliqué à des exoplanètes riches en eau, dont la surface est couverte d'un océan (e.g. Léger *et al.*, 2004).
Le mélange de quatre volatils sera appliqué à Titan primitif. Le choix de ces composés a été basé sur les abondances cométaires ainsi que les abondances observées dans les panaches d'Encelade (Waite *et al.*, 2007). Le CO_2 est un composé prédominant dans ces deux corps, cette molécule devait être apportée en quantité au moment de l'accrétion dans le système de Saturne. Le NH_3 est le composé azoté le plus abondant qui est observé dans les comètes. Pour les panaches d'Encelade, des processus de conversion hydrothermaux peuvent être avancés pour expliquer une abondance de N_2, comparable à celle de NH_3 (Glein *et al.*, 2008). Si c'est le cas, l'abondance des espèces azotées mesuré dans le panache d'Encelade ne serait pas représentative des abondances primordiales de ces composés. Enfin, le méthane est un composé actuellement abondant dans l'atmosphère actuelle de Titan, et nous nous intéressons à son stockage potentiel sous forme de clathrates dans la croûte du satellite, d'où l'importance de l'inclure dans notre modèle. Comme précisé dans le chapitre précédent, en l'absence de contraintes expérimentales, le CH_4 sera inclus dans le mélange ternaire NH_3-CO_2-H_2O de manière simplifiée, sans tenir compte des interactions possibles entre la molécule de CH_4 et celles de NH_3 et CO_2. Les interaction du CH_4 avec la molécule d'eau sont

prises en compte par la loi de Henry qui sera appliquée pour reproduire la solubilité du CH_4 dans l'océan. Par la suite, nous détaillons les abondances des volatils observés dans les comètes et dans les panaches d'Encelade que nous recoupons avec la validité de notre modèle d'équilibre vapeur-liquide.

3.1.1 Domaines de concentrations explorés dans cette étude

Avant de parler des abondances de volatils, nous précisons que dans la suite de ce chapitre, les concentrations des espèces volatiles sont exprimés en molalité (mol.kg^{-1}). La molalité d'un constituant n'est pas affectée par la variation de concentration des autres composant du mélange. De plus, par rapport à la molarité, exprimée en mol.L^{-1}, la molalité, qui donne la quantité de matière d'un élément chimique par rapport à 1 kg d'eau, ne varie pas avec la température.
Notre modèle d'équilibre vapeur-liquide est valide pour des concentrations de CO_2 allant jusqu'à 4 mol.kg^{-1} et pour des concentrations de NH_3 allant jusqu'à 6 mol.kg^{-1}. Au delà de cette concentration de CO_2, la précipitation d'une phase solide a été observée dans les expériences en laboratoire (e.g. Jilvero *et al.*, 2015). C'est également la raison pour laquelle la concentration maximale de NH_3 pour notre modèle a été fixée à 6 mol.kg^{-1}. Notre modèle couvre partiellement le domaine d'abondances cométaires pour le CO_2, telles qu'elles sont résumées dans Mumma et Charnley (2011). Il est toutefois important de noter ici que ces abondances cométaires ne sont pas nécessairement compatibles avec les abondances attendues dans les environnement exoplanètaires, et ne sont que purement indicatives dans le cas de Titan, puisque durant l'accrétion nombres de volatils s'échappent du fait de la température élevée lors des impacts successifs (Stevenson, 1993; Schaller et Brown, 2007).
Parmi les trois composants concentrés, le CO_2 est le plus abondant dans les comètes. Sa fraction molaire est d'environ 10 mol%, ce qui représente une molalité de 11 mol.kg^{-1}. La concentration de NH_3 dans les comètes ne dépasse pas 0.8 mol.kg^{-1}, alors que celle de CH_4 est de 0.7 mol.kg^{-1} (voir Tab. 3.1). En conséquence, le modèle couvre tout le domaine cométaire de concentrations de NH_3, mais demeure limité aux faibles teneurs en CO_2.
Les abondances de ces trois composants dans les panaches d'Encelade sont indiqués dans la table 3.1. On observe des concentrations de NH_3 et de CH_4 comparables aux intervalles de concentrations cométaires. Les abondances de CO_2 font également partie de l'intervalle cométaire, mais restent cantonnés à des valeurs faibles de cet intervalle, qui sont compatibles avec la validité de notre modèle. De même que les abondances cométaires, les abondances de volatils observés dans le panache d'Encelade restent uniquement indicatives des abondances des volatils dans Titan primitif. Des processus de conversion interne peuvent influer sur la composition de ce panache, comme la production de CH_4 ou la conversion de NH_3 en N_2 par hydrothermalisme (Glein *et al.*, 2008, 2009).

La validité du modèle pour le CH_4 reste assez mal contrainte. En appliquant la loi de Henry pour prédire la solubilité de CH_4 en présence de CO_2, notre modèle prédit une pression d'équilibre supérieure en moyenne de 15 bars aux données expérimentales de Al Ghafri *et al.* (2014). Les molalités étudiées par ces auteurs pour le méthane (m_{CH_4} <0.08 mol.kg^{-1}) demeurant toutefois très faible par rapport aux valeurs cométaires, il conviendra de rester très prudent dans l'interprétation des résultats.

Composé	Panache d'Encelade (mol.kg^{-1})	Cométaire (mol.kg^{-1})
CO_2	3.2	11
NH_3	0.49	0.8
CH_4	0.55	0.7

TABLE 3.1 – Abondances de CO_2, NH_3 et CH_4 mesurés dans les panaches d'Encelade (Waite *et al.*, 2007), ainsi que les concentrations maximales de ces espèces volatiles mesurées dans les comètes (Mumma et Charnley, 2011).

Dans la suite de ce chapitre, nous rappelons d'abord le comportement général du système NH_3-CO_2-H_2O, dans des gammes de température-pression-composition qui sont compatibles avec notre modèle. Ensuite, nous développons l'approche numérique qui nous permet de contraindre la répartition d'éléments volatils entre les couches fluides (océan + atmosphère) et les autres couches de la structure interne des corps planétaires. L'approche adoptée pour les exoplanètes diffère de celle que nous avons choisi pour Titan primitif. En effet, pour Titan primitif nous avons choisi de garder constantes les masses volumiques des couches qui composent le satellite. Il est possible de faire cette approximation grâce à la faible taille de Titan ($\sim$0.02 $M_\oplus$, où $M_\oplus$ est la masse de la Terre), où les pression atteintes à l'intérieur du satellite restent faibles. Cette approximation n'est plus valables pour les exoplanètes riches en eau (0.1 $M_\oplus < M_c < 10$ $M_\oplus$, où M_c est la masse du corps planétaire), où les pressions atteintes sont plus importantes et négliger la variation de la masse volumique avec la pression conduit à des erreurs considérables. Enfin, nous présentons nos résultats sur les compositions chimiques de l'atmosphère, d'abord pour les exoplanètes et le mélange NH_3-CO_2-H_2O et ensuite pour Titan primitif, en incluant de manière simplifiée le CH_4 dans ce mélange ternaire. A la fin de ce chapitre nous discuterons des implications de nos résultats sur l'évolution des atmosphères de ces corps planétaires.

3.2 Comportement du système NH_3-CO_2-H_2O dans un contexte planétaire.

Avant de passer à l'application des équilibre vapeur-liquide dans le contexte planétaire, nous allons détailler le comportement du système NH_3-CO_2-H_2O dans la gamme de température-composition où le modèle d'équilibre vapeur-liquide est valable (T< 60^oC, $m_{CO_2} < 4$ mol.kg^{-1} et $m_{NH_3} <$ 6 mol.kg^{-1}). Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la présence de NH_3 provoquait une dissolution accrue de CO_2 dans l'eau, due à une série de réactions de dissociations dans la phase liquide. Dans cette partie, nous proposons d'examiner la variation de cette dissolution pour les différents paramètres thermodynamiques explorés ici.

Pour une concentration de CO_2 fixée à 1.5 mol.kg^{-1} dans le liquide, la pression partielle de CO_2 diminue considérablement quand la concentration de NH_3 augmente dans le liquide (voir Fig.3.1). En effet, une augmentation de la concentration en NH_3 favorise les réactions de dissociation dans

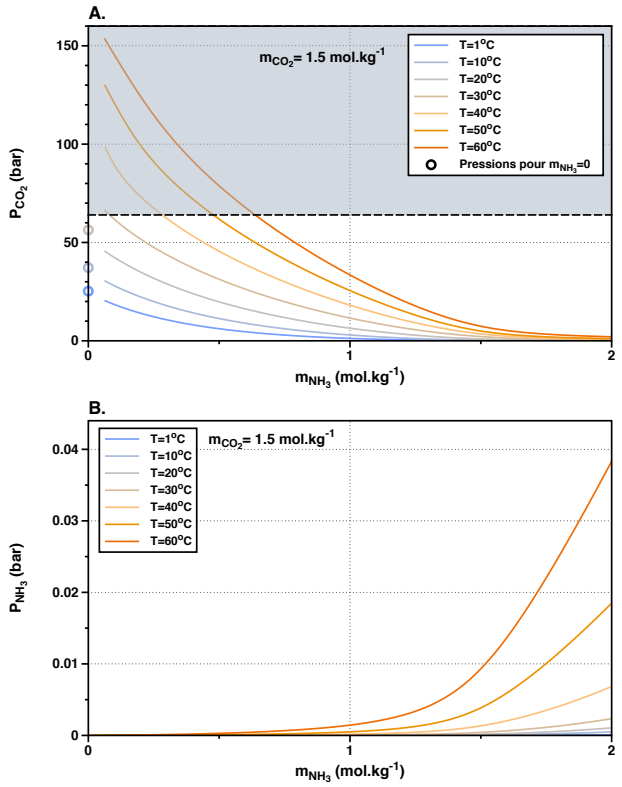

FIGURE 3.1 – Influence de la température sur les pressions partielles de CO_2 (A) et de NH_3 (B), pour une concentration de CO_2 fixe dans le liquide de 1.5 mol.kg^{-1}. Les cercles indiquent les pressions partielles de CO_2 dans la phase gazeuse en l'absence de NH_3 dans la phase liquide. La zone grise marque les pressions supérieures à 64 bar où une phase supplémentaire constituée de CO_2 liquide devrait se former, d'après le diagramme de phase du système CO_2-H_2O et où notre modèle n'est donc plus valide.

la phase liquide provoquant une dissolution croissante de CO_2 dans l'eau. Parallèlement, une augmentation de concentration de NH_3 est accompagnée par une libération de NH_3 en phase vapeur, se traduisant par l'augmentation de la pression partielle de ce composé. Cependant, cette pression partielle demeure toujours 2 à 3 ordres de grandeur en deçà de la pression partielle de CO_2 et cette augmentation de pression partielle de NH_3 devient significative uniquement à des températures T>30°C. Pour des températures élevées, il est plus difficile de dissoudre du CO_2 dans le mélange eau+ammoniac.
La pression partielle de l'eau reste globalement constante et proche de sa pression de saturation pour chacune de ces températures. L'eau est donc faiblement affectée par les interactions entre le CO_2 et le NH_3 dans la phase liquide

Pour T=50°C la figure 3.2 montre que l'augmentation de la concentration de CO_2 dans la phase liquide conduit naturellement à une pression partielle de CO_2 plus forte dans la phase vapeur (3.2 (A)). En revanche, pour la pression partielle de NH_3, l'effet est inverse : plus la concentration de CO_2 dans la phase liquide augmente, plus la pression partielle de NH_3 en phase vapeur diminue. Cet effet s'explique de nouveau par les réactions de dissociations qui ont lieu dans la phase liquide. Ces réactions de dissociations semblent néanmoins atteindre une limite pour le CO_2, au delà de

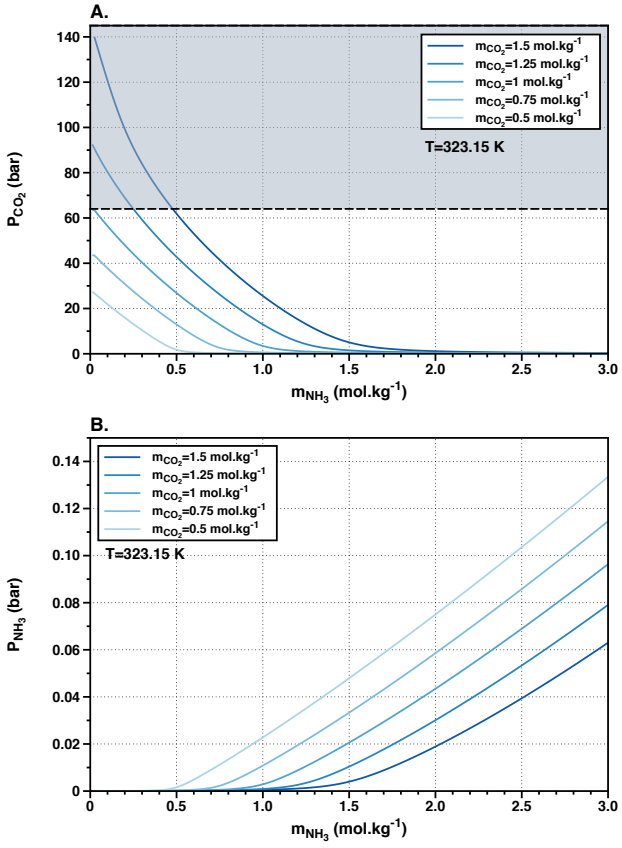

FIGURE 3.2 – Influence de la concentration de CO_2 dans le liquide sur les pressions partielles de CO_2 (A) et de NH_3 (B) pour une température fixe de 323.15 K. La zone grise marque les pressions supérieures à 64 bar où une phase supplémentaire constituée de CO_2 liquide devrait se former, d'après le diagramme de phase du système CO_2-H_2O et où notre modèle n'est donc plus valide.

laquelle ce gaz est moins dissous dans la phase liquide. En revanche, ce type de limite ne semble pas exister pour le NH_3. D'une manière générale, quelle que soit la température, la pression partielle de NH_3 reste faible (40 kPa au maximum pour les paramètres explorés ici). Les pressions partielles de CO_2 peuvent devenir considérables, mais uniquement pour des concentrations faibles de NH_3 dans le liquide et/ou des températures élevées.

En réalité, il semble que c'est le rapport de concentrations m_{CO_2}/m_{NH_3} dans la phase liquide qui est déterminant et qui fixe la pression partielle de CO_2 (figure 3.3). En effet, la pression partielle de CO_2 ne commence à augmenter significativement que pour $m_{CO_2}/m_{NH_3} > 1$. La comparaison entre les figures 3.3 (A) et (B) qui illustrent cet effet à deux températures différentes montre de plus que la température influe faiblement sur cette valeur critique m_{CO_2}/m_{NH_3} au delà de laquelle la pression partielle de CO_2 augmente.

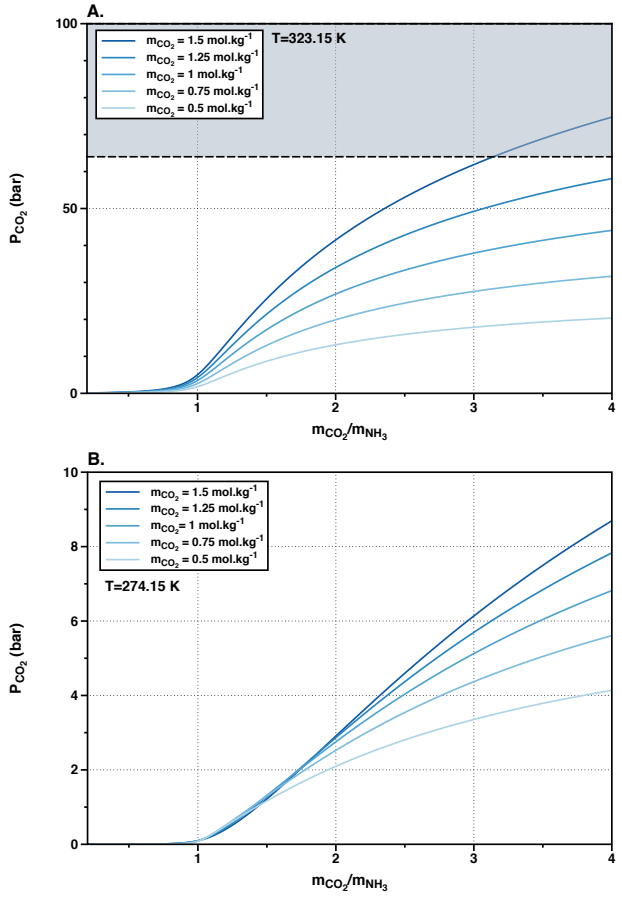

FIGURE 3.3 – L'évolution de la pression partielle de CO_2 dans la phase vapeur en fonction de la fraction sèche de CO_2 dans l'eau, pour des températures de 323.15 K (A) et 274.15 K (B). La zone grise marque les pressions supérieures à 64 bar où une phase supplémentaire constituée de CO_2 liquide devrait se former, d'après le diagramme de phase du système CO_2-H_2O et où notre modèle n'est donc plus valide.

3.3 Répartition de volatils entre les couches pour Titan primitif et les exoplanètes

Les résultats présentés sur les figures 3.1, 3.2 et 3.3 indiquent les conditions d'équilibre du mélange pour des températures et des compositions fixées. Ces résultats sont donc indépendants de la quantité totale de moles du système étudié. Afin de transposer ce problème dans le contexte planétaire, il est donc nécessaire d'imposer des contraintes supplémentaires sur le bilan de masse. De plus, la phase vapeur doit également respecter la relation entre la masse de l'atmosphère et la pression de surface pour un modèle d'atmosphère imposé. Dans cette partie, nous allons donc présenter le modèle numérique qui décrit la répartition des espèces chimiques volatiles entre les différentes couches planétaires en respectant ces contraintes. La première partie expose la description des différentes couches prises en compte pour la modélisation de la structure interne de Titan primitif immédiatement après l'accrétion du satellite. Cette modélisation intègre un certain nombre de simplifications qui rendent impossible son utilisation pour les planètes-océans. En conséquence, une autre approche a été adoptée pour ces corps, qui sera expliquée par la suite.

3.3.1 La structure interne de Titan primitif

Comme détaillé dans le chapitre 1, immédiatement après son accrétion Titan n'était probablement que partiellement différentié (Lunine et Stevenson, 1987; Tobie *et al.*, 2014b). La fraction massique de Titan fondu pendant le processus d'accrétion (x_{melt}) reste pour le moment faiblement contrainte, elle est définie en tant que paramètre libre de notre modèle. Une des estimations pour cette fraction est fournie par l'étude de Monteux *et al.* (2014), qui a étudié le chauffage par impact de la surface de Titan pendant son accrétion. Cette étude a déterminé que la fonte du matériel de surface commence quand le satellite atteint un rayon critique de 1100-1500 km. En supposant la masse volumique moyenne de Titan de 1880 kg.m^{-3} (Jacobson *et al.*, 2006), cela représente une fraction massique de Titan non affectée par la fusion entre 8 et 20%.

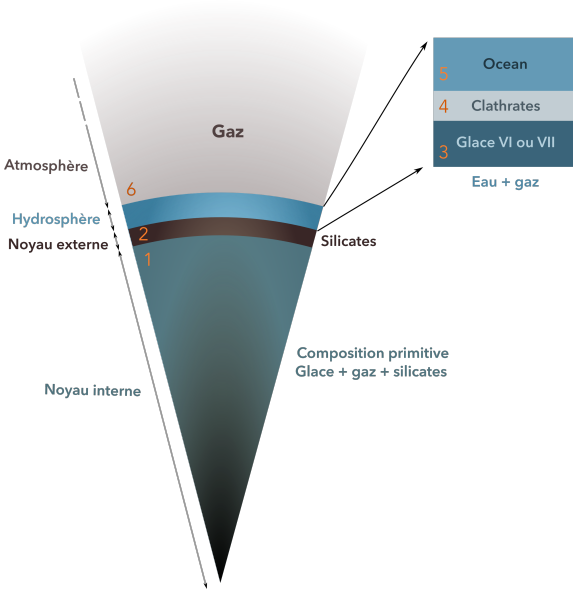

FIGURE 3.4 – Structure interne de Titan primitif, adapté d'aprés (Lunine et Stevenson, 1987).

Au delà de ce rayon critique, la glace d'eau contenue dans le matériau accrété fond, provoquant la séparation des silicates de la phase liquide. Ces silicates se déposent au fond de l'océan et forment une couche dense au-dessus du noyau indifférencié, qui garde une composition primordiale de mélange de glace d'eau, d'éléments volatils et de roches.
L'épaisseur de l'océan formé dépend de la composition moyenne des planétésimaux qui ont constitué le satellite ainsi que de la fraction fondue et de la température. Dans certains cas la pression du fond océanique est suffisamment élevée pour former de la glace d'eau VI, ce qui doit être pris en compte dans le modèle.
Une abondance accrue d'espèces volatiles dans le matériau primordial conduit à des pressions atmosphériques plus élevés à la surface du satellite. A une température donnée, cette pression peut excéder la pression nécessaire pour former les clathrates de CO_2, CH_4 ou du mélange des deux espèces. La densité de cette couche varie suivant sa composition, elle peut être plus ou moins dense

Nom	n^o	ρ	Référence
Noyau interne (indifférencié)	1	1880 kg.m^{-3}	Jacobson *et al.* (2006)
Noyau externe (silicates)	2	2570 kg.m^{-3}	Fortes (2012)
Glace haute pression	3	1300 kg.m^{-3}	Choukroun et Grasset (2007)
Clathrates	4	Calculé par le modèle	-
Océan	5	1100 kg.m^{-3}	-
Atmosphère	6	-	-

TABLE 3.2 – Masses volumiques moyennes des différentes couches implémentées dans le modèle.

que l'eau. Cette couche peut donc former une croûte à la surface du satellite ou sédimenter au fond de l'océan. Cette dernière possibilité étant représentée sur la figure 3.4.

En imposant une fraction fondue X_{melt} du satellite et en utilisant les masses volumiques des couches du tableau 3.2, la taille du noyau interne, du manteau silicaté et la masse totale des fluides qui formeront l'atmosphère et l'hydrosphère sont aisément déduites du bilan des masses. Du fait des faibles gammes de pression existant sur Titan, les masses volumiques et les compositions sont supposées constantes pour toutes les couches dans un souci de simplicité.

Trouver la répartition entre l'hydrosphère (toutes phases confondues - glace, phases hydratées, océan) et l'atmosphère respecte à la fois l'équilibre thermodynamique vapeur-liquide et le bilan de masse est plus complexe. L'algorithme utilisé est détaillé dans la figure 3.5. Il permet d'assurer un respect de la masse totale du système en supposant une atmosphère isotherme :

$$P_{atm} = \frac{M_{atm} g_T}{4\pi R_T^2}, \tag{3.1}$$

où P_{atm} est la pression atmosphérique, M_{atm} la masse de l'atmosphère, et g_T et R_T sont la gravité et le rayon de Titan, systématiquement recalculés pour chaque modification de la structure interne du corps. Enfin, il est nécessaire de vérifier la formation des glaces à haute pression au fond de l'océan, ainsi que l'existence d'une couche de clathrates.

La formation des glaces de haute pression

Afin de déterminer les pressions de formation de la glace VI, nous supposons un profil de température adiabatique dans l'océan ancré sur la température de surface fixée par le modèle. Une fois le profil de température $T_{ad}(r)$ calculé, la pression de formation de la glace VI est donnée par Choukroun et Grasset (2007) :

$$P_{VI}(MPa) = 618.4 + 661.4 \times \left(\left(\frac{T_{ad}}{272.73} \right)^{4.69} - 1 \right) \tag{3.2}$$

S'il existe une profondeur à partir de laquelle la pression hydrostatique excède la pression de formation de la glace, alors le modèle intègre la couche de glace VI supposée pure au-dessus des silicates, puis recalcule la nouvelle composition du mélange qui donnera l'équilibre océan-atmosphère.

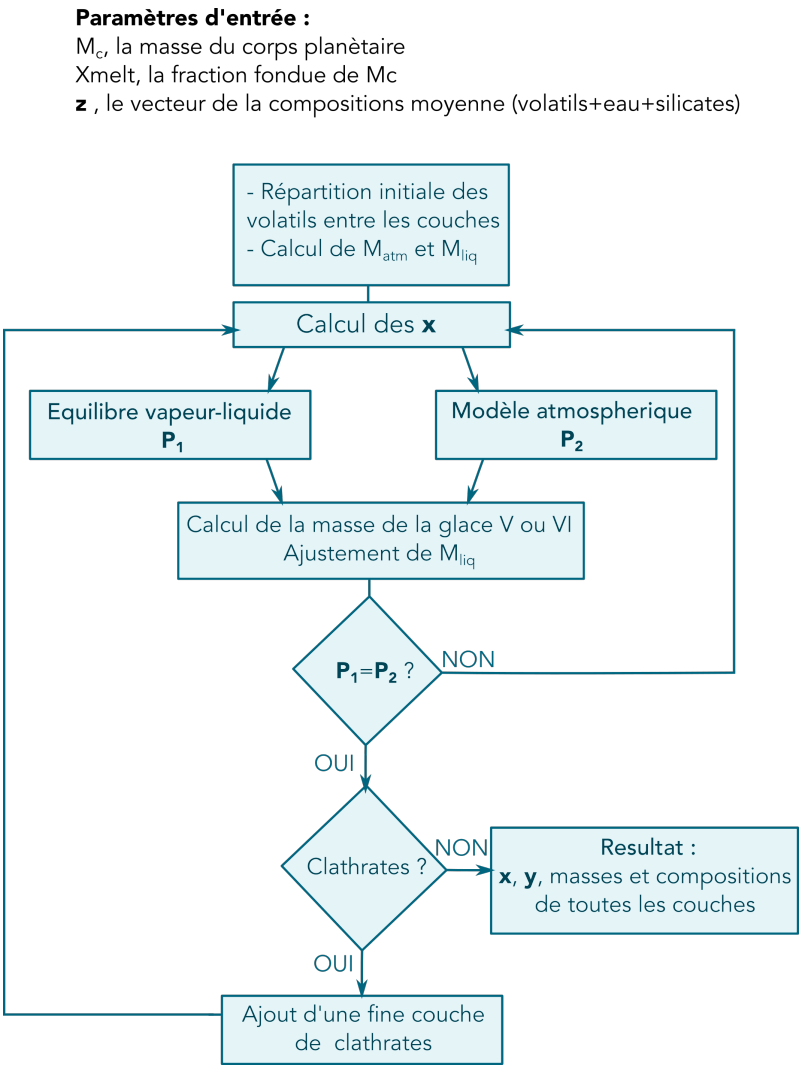

FIGURE 3.5 – L'algorithme du modèle calculant la répartition des espèces volatiles dans l'atmosphère et l'hydrosphère du corps planétaire. M_{atm} est la masse de l'atmosphère, M_{liq} est la masse de l'océan, $\mathbf{x}$ est un vecteur contenant la composition chimique de l'océan, $\mathbf{y}$ est un vecteur contenant la composition chimique de l'atmosphère, P_1 et P_2 sont les vecteurs contenant les pressions partielles prédites par l'équilibre vapeur-liquide et les modèles atmosphériques, respectivement.

La formation des clathrates

Les clathrates sont des structures non-stœchiométriques formés d'une cage composée de molécules d'eau contenant une ou plusieurs molécules, dites molécules-hôtes. La présence d'une molécule hôte est obligatoire pour former le clathrate. Cependant, la stabilité de la structure est assurée sans que nécessairement toutes les cages soient occupées.
La formation de cette phase solide à la surface de Titan primitif entraine plusieurs conséquences pour le satellite. Tout d'abord, si cette phase est présente, c'est elle qui contrôle les abondances atmosphériques des différentes espèces volatiles dans l'atmosphère : en effet, les clathrates continuent à emprisonner les volatils jusqu'à atteindre leur pression de dissociation. Ensuite, cette phase solide stocke efficacement les espèces volatiles, et peut se révéler être un réservoir important de ces espèces (Choukroun *et al.*, 2013). Enfin, la formation de cette couche peut arriver à des températures supérieures à la température de fusion de l'eau et empêcher les échanges océan-atmosphère avant la formation d'une croûte de glace.
Pour les mélanges d'espèces chimiques étudiés ici, nous allons nous intéresser soit à la formation du clathrate de CO_2 soit du clathrates de CH_4, soit à la formation du clathrate CO_2-CH_4. Nous négligeons l'effet de l'ammoniac, puisque ce composé dissout dans l'eau est surtout connu pour être un inhibiteur de formation de ces structures (Choukroun *et al.*, 2013). Cependant, tant que sa concentration ne dépasse pas 5 mol%, son effet reste faible et est donc ignoré ici (Choukroun *et al.*, 2013).

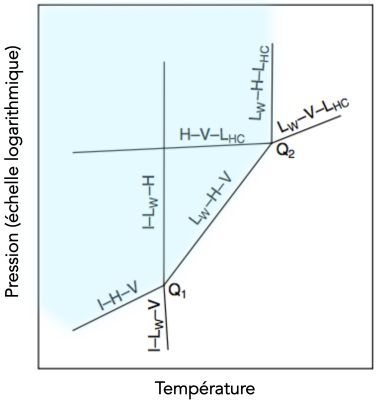

FIGURE 3.6 – Diagramme de phase schématique, qui s'applique pour clathrates de CO_2 qui représente les domaines de stabilité de ces structures. En bleu figure la zone de stabilité des clathrates, les lignes représentent les lignes triples de coexistence des trois phases indiquées. L_w = liquide riche en eau, I = glace, H = clathrate hydrate, V= vapeur, L_{HC} = liquide riche en hydrocarbures, Q_1=point quadruple 1, Q_2=point quadruple 2. (figure modifiée d'après Sloan et Koh (2008)).

Le diagramme de phase du clathrate de CO_2 indique que la région de température où ce clathrate est susceptible de se former en équilibre avec l'eau liquide est principalement comprise entre son point quadruple 1 noté Q_1 et son point quadruple 2, Q_2 (voir fig. 3.6). En effet, en-dessous de la température de Q_1 le clathrate est en équilibre avec une croûte de glace, ce qui sort de notre domaine d'étude. Au dessus-du point Q_2, la courbe de stabilité est quasi-verticale, et les pressions requises pour former le clathrate sortent de notre domaine d'intérêt. Les courbes de stabilité de ces deux

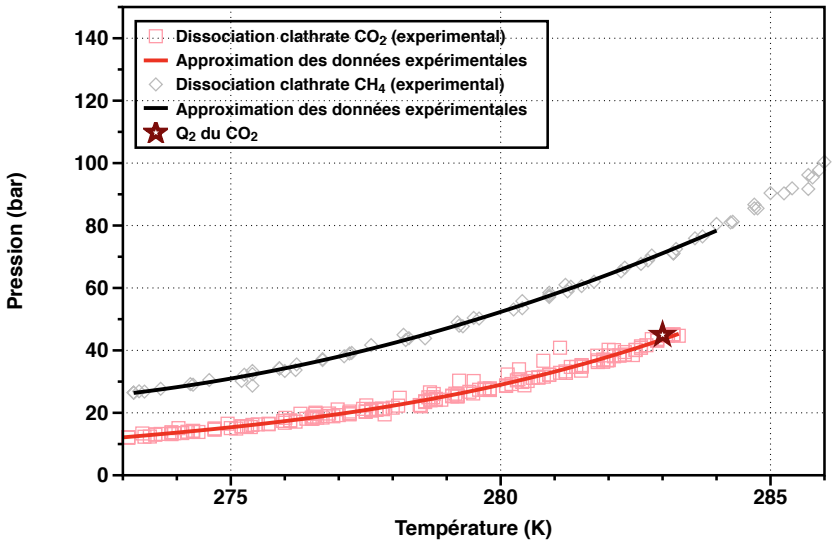

FIGURE 3.7 – Courbes de stabilité des clathrates de CO_2 et des clathrates de CH_4.

Espèce chimique	Q_1	Q_2
CO_2	273.1 K, 12.56 bar	283.0 K, 44.99 bar
CH_4	272.9 K, 25.63 bar	Pas de Q_2

TABLE 3.3 – Pressions et températures des points quadruples des clathrates de CO_2 et des clathrates de CH_4 (Sloan et Koh, 2008).

clathrates de CO_2 pur puis de CH_4 pur ont été réajustés aux données expérimentales récupérées dans Sloan et Koh (2008), et sont illustrées figure 3.7. La pression en-dessous de laquelle le clathrate de CH_4 n'est plus stable :

$$P_{diss}^{CH_4} = 24870.474 - 207.3537 \times T + 0.51170727 \times T^2 - 0.00031327266 \times T^3, \tag{3.3}$$

de même pour le clathrate de CO_2 :

$$P_{diss}^{CO_2} = -211829.65 + 2342.1086 \times T - 8.6363932 \times T^2 + 0.010621423 \times T^3. \tag{3.4}$$

Pour la formation des clathrates de CO_2-CH_4, nous adoptons l'approche proposée par Lipenkov et Istomin (2001) :

$$\left(P_{diss}^{mix}\right)^{-1} = \sum_i \left[\frac{\sigma_i}{P_{diss}^i}\right], \; i = CO_2, CH_4 \tag{3.5}$$

où P_{diss}^{mix} est la pression de formation/dissociation des clathrates du mélange CO_2 et de CH_4, P_{diss}^i est la pression de dissociation individuelle de clathrate pur de l'espèce i, et σ_i est la fraction molaire de l'espèce i dissoute par rapport à toutes les espèces qui forment des clathrates (donc en excluant l'eau et l'ammoniac). Les fractions molaires X_{CH_4} et X_{CO_2} de molécules de CH_4 et de CO_2 emprisonnés dans les clathrates sont déterminés en utilisant :

$$\frac{X_{CH_4} P_{diss}^{CH_4}}{X_{CO_2} P_{diss}^{CO_2}} = \frac{f_{CH_4}}{f_{CO_2}}, \tag{3.6}$$

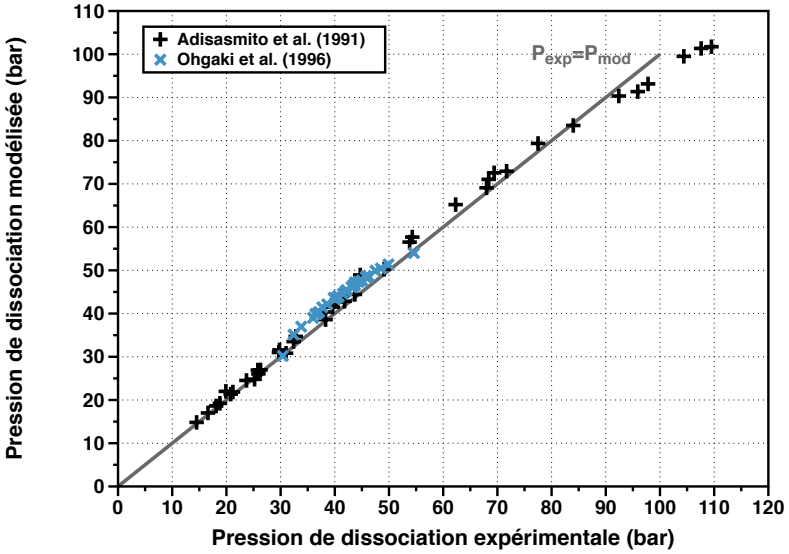

FIGURE 3.8 – Comparaison entre les mesures expérimentales de (Adisasmito *et al.*, 1991) et (Ohgaki *et al.*, 1996) des pressions de dissociation obtenus pour le clathrate du mélange CO_2-CH_4 et ces mêmes pressions estimées à partir du modèle de (Lipenkov et Istomin, 2001). Les points présentés sur cette figure ont étés obtenus pour des températures comprises entre 273 et 288.6 K des compositions du mélange CO_2-CH_4 allant de 0 à 100% de CO_2 (fraction calculée en excluant l'eau).

où f_{CH_4} et f_{CO_2} sont les fugacités de espèces indiquées dans la phase vapeur, calculées avec l'équation d'état de Peng-Robinson comme expliqué au chapitre précédent.

La figure 3.8 illustre la comparaison entre les données expérimentales des pressions de formation du clathrates de CO_2-CH_4. Nous obtenons un écart aux données expérimentales d'Adisasmito *et al.* (1991) et Ohgaki *et al.* (1996), qui ne dépasse pas 10%.
Afin de calculer la masse volumique des clathrates de CO_2-CH_4 nous utilisons l'approche proposée par Sloan et Koh (2008) :

$$\rho_4 = \frac{46 * M_{H_2O} + 8 * X_{CO_2} * M_{CO_2} + 8 * X_{CH_4} * M_{CH_4}}{N_A * V_{cell}}, \tag{3.7}$$

où M_{H_2O}, M_{CO_2} et M_{CH_4} sont les masses molaires des molécules en indice, N_A est le nombre d'Avogadro et V_{cell} le volume d'une cellule cristalline du clathrate de type 1, égale à $(12Å)^3$ (Sloan et Koh, 2008). Cette approche est une approche simplifiée, qui considère un remplissage à 100% des cages, alors qu'en réalité, le clathrate de type 1 possède des petites cages et des grandes cages dont les taux de remplissage varient suivant les espèces. La valeur de la masse volumique pour les clathrates purs calculée par l'équation 3.7 est de 919 kg.m^{-3} pour le clathrates de CH_4 et de 1134 kg.m^{-3} pour le clathrate de CO_2 ce qui est très proche des valeurs mesurées expérimentalement de 920 kg.m^{-3} et 1130 kg.m^{-3}, respectivement (Sloan et Koh, 2008).

3.3.2 Le structure interne d'une exoplanète riche en eau

Nous nous intéressons ici qu'au cas des exoplanètes couvertes d'un océan d'eau liquide et dont la taille est comprise entre 0.1 $M_\oplus$ et 10 $M_\oplus$. Pour des masses plus importantes, l'accumulation de l'hydrogène est de l'hélium au moment de l'accrétion de la planète peut mener à des enveloppes gazeuses importantes, et les planètes alors formées seront plutôt apparentées à Uranus ou Neptune (Kopparapu *et al.*, 2014b).
Notre étude s'adresse le cas des corps déjà formés et différenciés, et dont la moitié de la masse est principalement composée d'eau et, en moindre mesure, de dioxyde de carbone et d'ammoniac, suivant le modèle de structure développé par Sotin *et al.* (2007). Le même type d'approche peut bien entendu être appliqué à des planètes ayant différentes teneurs en eau. Le modèle est applicable dès lors que la planètes est recouverte d'un océan global. Le modèle de structure interne utilisé pour Titan primitif n'est plus adéquat d'une part parce que la structure interne est inadaptée et d'autre part parce que l'approximation de la masse volumique constante n'est plus applicable, les pressions internes atteignant ici des seuils jusqu'à quelques centaines de GPa. En conséquence, nous utiliserons les relations proposées par Sotin *et al.* (2007) afin de calculer les positions des interfaces et les caractéristiques physiques de la planète, dont la densité moyenne et l'accélération de pesanteur en surface. Ces relations prennent en compte une structure interne divisée en 5 couches : un noyau riche en fer, un manteau inférieur composé de perovskite et de magnesiowustite, un manteau supérieur composé d'olivine et d'ortho- et clino-pyroxènes, une couche de glace haute pression, qui est composée de la glace VI en-dessous de 2 GPa de pression, ou de la glace VII de 2.2 à 36 GPa et enfin les couches fluides qui sont l'océan et de l'atmosphère. Les relations masse-rayon sont :

$$\frac{R}{R_\oplus} = a\left(\frac{M}{M_\oplus}\right)^b, \tag{3.8}$$

où $R_\oplus$ est le rayon de la Terre, $M_\oplus$ est sa masse et les coefficients a et b sont donnés dans le tableau 3.4.

$M/M_\oplus$	a	b
0.1 – 1	1.258	0.302
1 – 10	1.262	0.275

TABLE 3.4 – Coefficients a et b pour la relation entre la masse et le rayon d'une planète océan (Sotin *et al.*, 2007), pour une fraction de 50% de la masse totale pour les volatils.

La relation entre la masse du corps et l'accélération de pesanteur qui tient compte de la structure interne des planètes-océans est :

$$g_c = 10.065 * \left(\frac{M}{M_\oplus}\right)^{0.4235}, \tag{3.9}$$

où g_c est l'accélération de pesanteur du corps. Cette relations ainsi que l'équation suivante sont obtenues en lissant les données de la figure 3.9 et sont valables pour $0.1 < M/M_\oplus < 10$.
D'après Sotin *et al.* (2007), tous les gradients thermiques envisageables pour l'océan d'eau liquide n'arrivent pas à compenser la dépendance en pression de la température de fusion de la glace d'eau formée à haute pression. La profondeur de l'océan est principalement contrôlée principalement par

la dépendance en pression de la température de fusion de la glace VI. En supposant une température isotherme dans cet océan, il est possible de déduire la loi d'échelle suivante :

$$D = 160.47 * \left(\frac{M}{M_{\oplus}}\right)^{-0.49842}, \tag{3.10}$$

où D est la profondeur maximale de l'océan. La taille de l'océan diminue avec la masse du corps planétaire (voir Fig. 3.9) parce que la pression de formation des glaces au fond de l'océan est contrôlée essentiellement par la gravité de la planète, qui, elle, augmente avec la taille du corps.

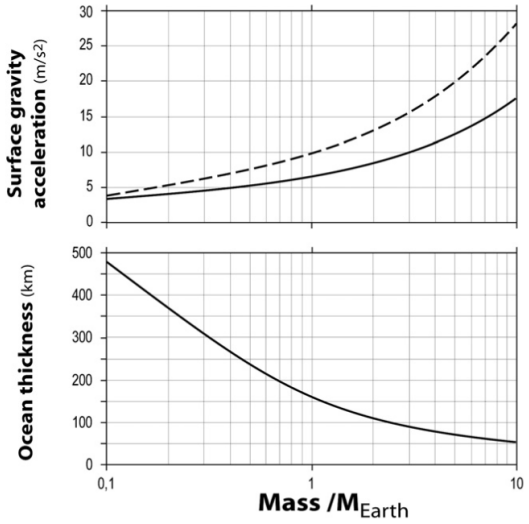

FIGURE 3.9 – Accélération de pesanteur (en haut) et la profondeur de l'océan (en bas) en fonction de la masse de la planète normalisée à une masse terrestre. Figure tirée de Sotin *et al.* (2007).

Afin d'estimer la répartition des espèces volatiles entre les couches, nous supposons que chaque masse de l'exoplanète M_c est composée à moitié d'eau + volatils et l'autre moitié de silicates et de métal, comme c'est précisé dans Sotin *et al.* (2007). L'épaisseur de l'océan est estimée en utilisant la relation 3.10, et la masse de cette couche en fixant la masse volumique à 1100 kg.m^{-3}. La masse d'eau en excès par rapport à cette masse de l'océan forme la couche de glace haute pression au fond de l'océan. Le rayon global de la planète et l'accélération de pesanteur estimées grâce aux relations 3.8 et 3.9 permettent alors de calculer la pression atmosphérique donnée avec l'équation 3.1.

3.4 L'influence de l'ammoniac sur la taille d'une atmosphère planétaire.

3.4.1 Principaux résultats

Pour une composition globale d'éléments volatils pour toute l'hydrosphère (atmosphère + océan + couches de glace à haute pression), l'augmentation de la masse de la planète se traduit essentiellement par un accroissement significatif de la couche de glace de haute pression. Comme cette couche ne piège quasiment pas de volatils, cela provoque un enrichissement important en volatils

dans la couche liquide (voir Fig. 3.10). Pour des compositions de volatils moyennes proches des concentrations cométaires, la formation de la couche de glace à haute pression conduit rapidement à des concentrations de volatils dissouts dans l'océan sortant du domaine de validité de notre modèle. Nous sommes donc contraints de travailler à des concentrations fixes de CO_2 et de NH_3 pour le système océan + atmosphère qui seront sans doute assez faibles comparativement aux cas réels. La masse de la planète influence donc la quantité totale de volatils présents dans le système océan - atmosphère. Mais à l'inverse, une fois cette composition fixée, elle n'influence pas les pressions d'équilibre en surface. Celles-ci ne dépendent en effet que de l'équilibre thermodynamique imposé par la composition du système et la température de surface. En conséquence, les figures suivantes ont étés faites dans le cas d'une masse terrestre, les résultats sur les masses et les compositions adimensionnées des atmosphères étant directement transposables à tous les corps dont la masse est inférieure à 10 $M_\oplus$.

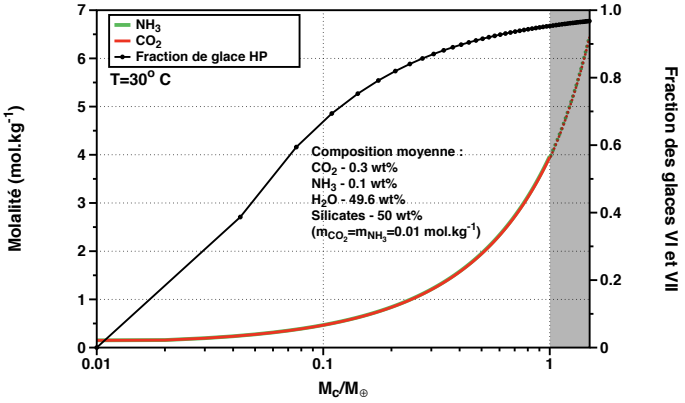

FIGURE 3.10 – Évolution des concentrations du CO_2 et du NH_3 dans l'océan, ainsi que de la fraction massique des glaces de haute pression, en fonction de la masse du corps. La composition moyenne a été choisie de telle que m_{CO_2}=m_{NH_3}=0.01 mol.kg^{-1} dans les couches fluides additionnée de la couche de glace de haute pression. La zone grisée montre les limites de notre modèle.

Les figures 3.3 (A) et (B) montrent que la pression totale d'un système CO_2-NH_3-H_2O est surtout sensible au rapport de concentrations m_{CO_2} et m_{NH_3} et non à l'abondance même de ces espèces. En conséquence, les figures 3.11 et 3.12 comparent les pressions totales de l'atmosphère pour une succession d'état d'équilibre en fonction de la température et des rapports m_{CO_2}/m_{NH_3}=1, 2 et 4. Ces figures nous permettent d'aborder d'une manière générale la variation de la pression atmosphérique totale en fonction de la composition. Les deux figures montrent que l'augmentation de la température conduit à une évaporation des espèces volatiles et donc une augmentation de la pression atmosphérique, comportement qui était déjà prédit dans la partie 3.2. De même, la figure 3.11 illustre que l'ajout du NH_3 diminue considérablement la pression atmosphérique. Même l'ajout d'une faible quantité de NH_3, pour le rapport m_{CO_2}/m_{NH_3}=4 (m_{CO_2}=1 mol.kg^{-1} et m_{NH_3}=0.25 mol.kg^{-1}), l'équivalent de ∼10 bars de CO_2 sont dissous dans le liquide, toutes températures confondues. Toutefois, la dépendance de la pression ne dépend pas linéairement de l'abondance de NH_3 : la figure 3.12 montre bien que pour une quantité de NH_3 fixée, la dissolution du CO_2 varie aussi en fonction de sa concentration initiale. Le comportement du système NH_3-

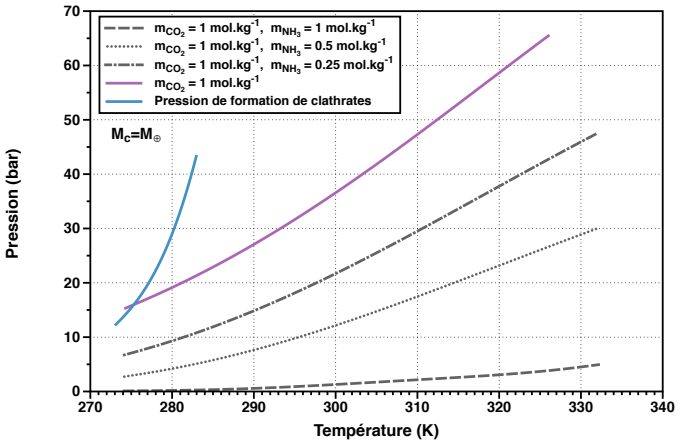

FIGURE 3.11 – Pressions atmosphériques totales obtenues pour le système NH_3-CO_2-H_2O pour une concentration globale fixe de CO_2 de 1 mol.kg^{-1} et trois concentrations de NH_3 de 0.25 mol.kg^{-1},0.5 mol.kg^{-1} et 1 mol.kg^{-1}, pour un corps planétaire de masse équivalente à celle de la Terre. En violet figure la pression atmosphérique totale pour le système CO_2-H_2O. Toutes les courbes ont étés obtenues pour M_c=$M_\oplus$.

CO_2-H_2O est donc complexe.

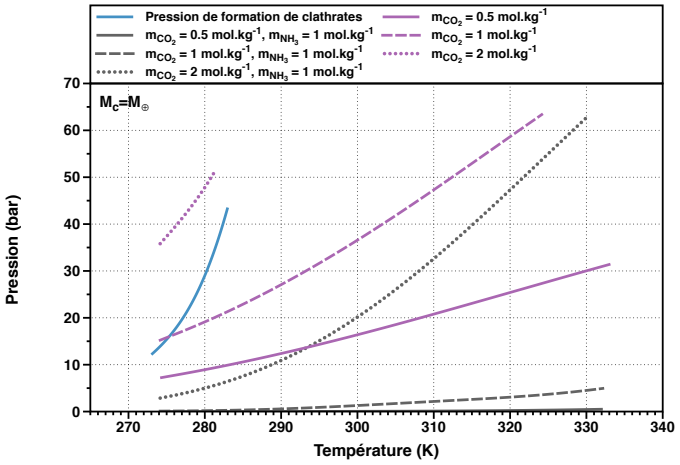

FIGURE 3.12 – Pressions atmosphériques totales obtenues pour le système NH_3-CO_2-H_2O pour une concentration globale fixe de NH_3 de 1 mol.kg^{-1} et trois concentrations de CO_2 de 0.5 mol.kg^{-1},1 mol.kg^{-1} et 2 mol.kg^{-1}. Les courbes en violet indiquent les pressions totales obtenues pour ces trois mêmes concentrations pour le système CO_2-H_2O. Toutes les courbes ont étés obtenues pour M_c=$M_\oplus$.

Les pressions totales considérés dans les figures 3.11 et 3.12 sont majoritairement constituées de CO_2. En présence de NH_3, les pressions résultantes sont insuffisantes pour former des clathrates de CO_2, qui nécessitent des pressions partielles de CO_2 d'au moins 13.9 bar. L'apparition de cette phase ne pourrait avoir lieu que dans le système CO_2-H_2O pur pour des concentrations de CO_2 >1 mol.kg^{-1} (soit 1.7 mol% ou 4.2 wt% de CO_2). Aucun stockage de CO_2 sous cette forme n'est donc attendu pour les planètes océan, mis à part des clathrates de CO_2 ayant pu se former au fond de l'océan, mais dont l'influence sur la pression atmosphérique n'est pas à considérer. En effet, d'après

les résultats de Bollengier *et al.* (2013) les conditions de température ne sont pas compatibles avec des clathrates de CO_2 qui, dans tous les cas, se dissolvent au delà de 0.8 GPa. Par contre, le CO_2 pourrait éventuellement être stocké en profondeur sous forme de glace de CO_2 de haute pression, ce qui n'est pas pris en compte ici.
Pour les rapports $m_{CO_2}/m_{NH_3} \geq 1$ la composition de l'atmosphère est dominée par le CO_2, comme le montrent les figures 3.13, où m_{NH_3} est fixée à 1 mol.kg^{-1} dans l'océan et l'évolution des pressions atmosphériques est observée pour m_{CO_2}/m_{NH_3}=0.5, 1 et 2. Pour m_{CO_2}/m_{NH_3}=0.5 et pour les températures allant de 274 K à 316 K la composition atmosphérique est dominée par l'eau. Pour des températures plus importantes, c'est de nouveau le CO_2 qui domine l'atmosphère. En fait, la pression partielle de l'eau dans l'atmosphère est peu affectée par la présence de deux autres composés et reste globalement proche de sa pression de saturation, excepté pour le cas de la figure 3.13 C, où la pression partielle de l'eau est légèrement plus élevée que pour les cas A et B. Enfin, même si le NH_3 a tendance à s'évaporer vers l'atmosphère pour des températures croissantes, sa pression partielle diminue tout de même pour des concentrations de CO_2 croissantes. L'absorption de CO_2 dans l'eau pour toutes les concentrations explorées reste extrêmement efficace pour des basses températures. Par exemple, pour la figure 3.13 (C), prés de 63 bar de CO_2 sont dégazés vers l'atmosphère entre 274.15 et 333.15 K.

3.4.2 Synthèse et discussion

D'après nos résultats préliminaires, obtenus pour les planètes-océans constitués à 50% d'eau et volatils, les conclusions suivantes s'imposent :

— pour des fractions m_{CO_2}/m_{NH_3} <1 l'abondance du CO_2 dans l'atmosphère reste faible, et en considérant uniquement NH_3-CO_2-H_2O composant les couches fluides, la pression atmosphérique n'excède pas 1 bar.

— m_{CO_2}/m_{NH_3} >1, une quantité considérable de CO_2 est absorbée dans l'eau, mais la pression partielle de CO_2 augmente avec la fraction m_{CO_2}/m_{NH_3} dans le liquide. Des études supplémentaires, incluant le transfert radiatif dans l'atmosphère et le refroidissement de la couche liquide sont nécessaires pour contraindre avec précision l'effet de la présence de NH_3 pour ces rapports de m_{CO_2}/m_{NH_3} >1.

Le CO_2 est un composant important de l'atmosphère terrestre, puisqu'il contribue à l'effet de serre et permet de conserver des températures compatibles avec la présence d'eau liquide à la surface de notre planète. De plus, le cycle géologique du carbone, actuellement actif à la surface de notre planète, permet de réguler le CO_2 présent dans l'atmosphère et conserver ces températures sur de longues périodes de temps (Kasting et Catling, 2003; Alibert, 2015). En conséquence, à part quelques exceptions (Pierrehumbert, 2011), l'habitabilité des exoplanètes est évaluée en prenant en compte la présence de CO_2 dans l'atmosphère (e.g. Kitzmann *et al.*, 2015).
Notre étude montre que la présence d'un autre composé chimique, tel que le NH_3 peut considérablement influencer la teneur en CO_2 des atmosphères planétaires. Si le CO_2 est moins concentré que le NH_3 dans les deux couches fluides (océan + atmosphère), alors les atmosphères planétaires

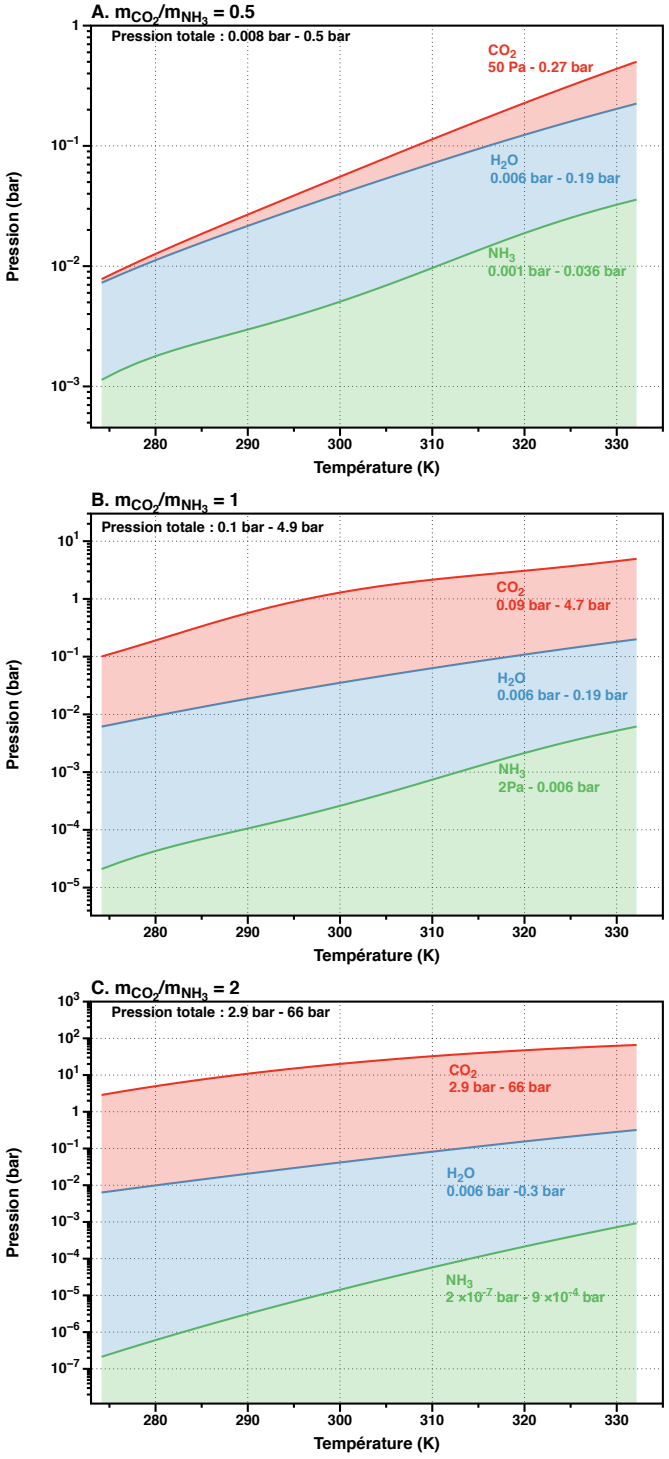

FIGURE 3.13 – Évolution de la pression totale et de la composition atmosphérique en fonction de la température, pour M_c=$M_\oplus$ et le rapport m_{CO_2}/m_{NH_3} égal à 0.5 (A), 1 (B) et 2 (C). Les pressions indiquées correspondent aux pression minimales-maximales totales (en noir) et aux pressions partielles minimales-maximales pour chaque espèce chimique concernée.

sont essentiellement composées d'eau et de NH_3, or ces deux composés sont rapidement dissociés par photolyse UV (Atreya *et al.*, 1978). Des modélisations couplées avec un modèle atmosphérique sont nécessaires pour mieux contraindre les évolutions de la température de surface et de la chimie atmosphérique de ces corps.
Si la concentration de CO_2 dans le couches fluides dépasse celle de NH_3, alors le CO_2 devient le composant principal de l'atmosphère. Cependant, la solubilité de cette espèce dans l'océan augmente considérablement. Si, actuellement, les océans terrestres contiennent environ 2 bar de CO_2 (Pierrehumbert, 2011), une concentration de 0.25 mol.kg^{-1} de NH_3 pour 1 mol.kg^{-1} de CO_2 peut permettre de dissoudre jusqu'à 10 bar de CO_2 dans l'eau. Les effets de cette dissolution accrue en présence de NH_3 sur la chimie de l'océan, son effet sur le cycle géologique du carbone ainsi que son rétroaction sur la température de surface n'ont pas été explorés. De même, cela nécessite de coupler notre modèle de dissolution à un modèle atmosphérique.
Les concentrations respectives de ces deux espèces dans les systèmes planétaires autres que le système solaire sont encore peu contraints. L'ammoniac est une molécule simple qui est présente dans le milieu interstellaire et dans les nuages moléculaires (Daranlot *et al.*, 2012). Comme le CO_2, elle serait donc facilement présente au moment de la formation des disques protoplanétaires et serait incorporée dans les glaces sous sa forme hydratée, puis dans les planètes au moment de leur formation (Marboeuf *et al.*, 2014). Cependant, il semble aujourd'hui difficile de prédire si une espèce chimique plutôt que l'autre prédominerait dans les océans extraterrestres.
Enfin, pour le système CO_2-NH_3-H_2O on observe la précipitation de solides, dont la formule chimique varie suivant les abondances respectives des solutés. Ce phénomène est surtout observé à de basses températures et pour des concentrations de CO_2 et de NH_3 dans le liquide qui dépasse 4 mol.kg^{-1} et il n'a pas été pris ne compte dans cette étude. Il s'agit d'un processus important permettant de piéger le CO_2 en excès. Ce processus a été évoqué pour réguler le taux actuel de CO_2 dans l'atmosphère terrestre et de réduire son augmentation artificielle due à l'activité humaine (Liu *et al.*, 2011; Darde *et al.*, 2012). Cet effet pourrait donc avoir des conséquences importantes sur l'abondance de CO_2 dans l'atmosphère des exoplanètes et reste à explorer.
Les résultats présentés ici sont des résultats préliminaires. Par la suite, nous voudrions étendre cette étude en explorant par exemple l'influence de la fraction totale d'éléments volatils par rapport à la masse des corps planétaires. Cette fraction, pour le moment fixée à 50% de la masse totale du satellite, est bien trop importante pour caractériser ces corps d'habitables : dans la plupart des cas, la majeure partie de l'eau forme des glaces de haute pression au fond de l'océan ce qui empêche le cycle géologique du carbone, pour lequel le contact eau-roche est nécessaire (Alibert, 2015).

3.4.3 Application à Titan

Les points énumérés dans la section précédente s'appliquent également à Titan, puisque notre modèle montre que les pression partielles proposées ne dépendent pas de la taille du corps étudié, mais sont contrôlées par l'équilibre vapeur-liquide. En particulier, la conversion de NH_3 en N_2 par photolyse ou par impact dans l'atmosphère du satellite, si elle est à l'origine du N_2 du satellite, a pu avoir lieu pendant cette phase. Or, une quantité excessive de CO_2 ($m_{CO_2}/m_{NH_3} > 2$) nuit à ce type de conversion, puisque l'excès de CO_2 conduit à une dissolution efficace de NH_3 dans l'océan. En

conséquence la pression partielle dans l'atmosphère de ce composé chute considérablement, même pour les températures les plus élevées examinées ici.
Enfin, pour Titan, il est possible de que les abondance globales de CO_2 et de NH_3 à la fin de l'accrétion soient proches des abondances cométaires. Cette supposition est correcte si l'échappement hydrodynamique des gaz pour des température de surface élevées eut été limité parce que la phase de refroidissement a été rapide (Kuramoto et Matsui, 1994). Dans ce cas de figure, il est possible que l'atmosphère primitive de Titan ait été composée d'une fraction non négligeable de CO_2, ce qui aurait pu affecter le refroidissement du satellite. A notre connaissance, il n'existe pas de modèle de l'atmosphère de Titan qui prenne en compte l'effet de ce composé sur l'évolution primitive de atmosphère du satellite, c'est donc un travail qui reste à faire.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons inclure le CH_4 dans le système ternaire étudié dans cette partie. Les conclusions précédentes ne seront pas modifiées par cet ajout : comme aucune interaction entre le CH_4 et les autres solutés n'est prise en compte dans le modèle thermodynamique du au manque de données expérimentales, les solubilités et interactions du système CO_2-NH_3-H_2O restent intactes.

3.5 La présence de méthane et la formation des clathrates pour Titan primitif

3.5.1 Principaux résultats

Dans cette partie, nous étudions la formation d'une couche de clathrates à la surface de l'océan en ajoutant le méthane au système ternaire précédent. Dans la partie précédente nous avons montré qu'il est difficile de former les clathrates à la surface des corps planétaires pour le système CO_2-NH_3-H_2O. De plus, si ces clathrates se forment, ce sont des clathrates de CO_2, qui sont plus lourds que l'eau et donc qui ne forment pas de croûte à la surface. L'ajout de CH_4 permet d'étudier la formation des clathrates de CO_2-CH_4, dont la masse volumique peut être plus faible que celle de l'eau, et qui peuvent ainsi former une croûte à la surface de l'océan, limitant les échanges atmosphère-océan. Cette croûte pourrait également être un réservoir important de méthane, ce qui a des implications sur l'origine du méthane dans l'atmosphère actuelle de Titan. Dans ce contexte, nous nous intéressons à l'influence de la composition moyenne des planétésimaux qui ont formé Titan, sa composition atmosphérique et les conditions favorables au piégeage de CH_4 dans une croûte de clathrates à la surface du satellite.
Le modèle de la structure interne de Titan (voir section 3.3.1) prend en compte la formation d'une couche de glaces de haute pression et d'une couche de clathrates. Les figures 3.14 et 3.15 montrent les conditions favorables pour l'apparition de ces couches. La figure 3.14 (C) illustre l'évolution de la structure interne avec X_{melt}, qui est la fraction massique du matériel total fondu. Dans cette étude, 50% de la masse de Titan étant supposée d'être composée de volatils (eau incluse), la fraction fondue ne peut donc pas dépasser cette valeur.

Pour l'océan, les basses températures sont les plus favorables pour l'apparition de la glace de haute pression. A 274.15 K, on observe la formation de cette couche pour X_{melt}=0.35. Son épais-

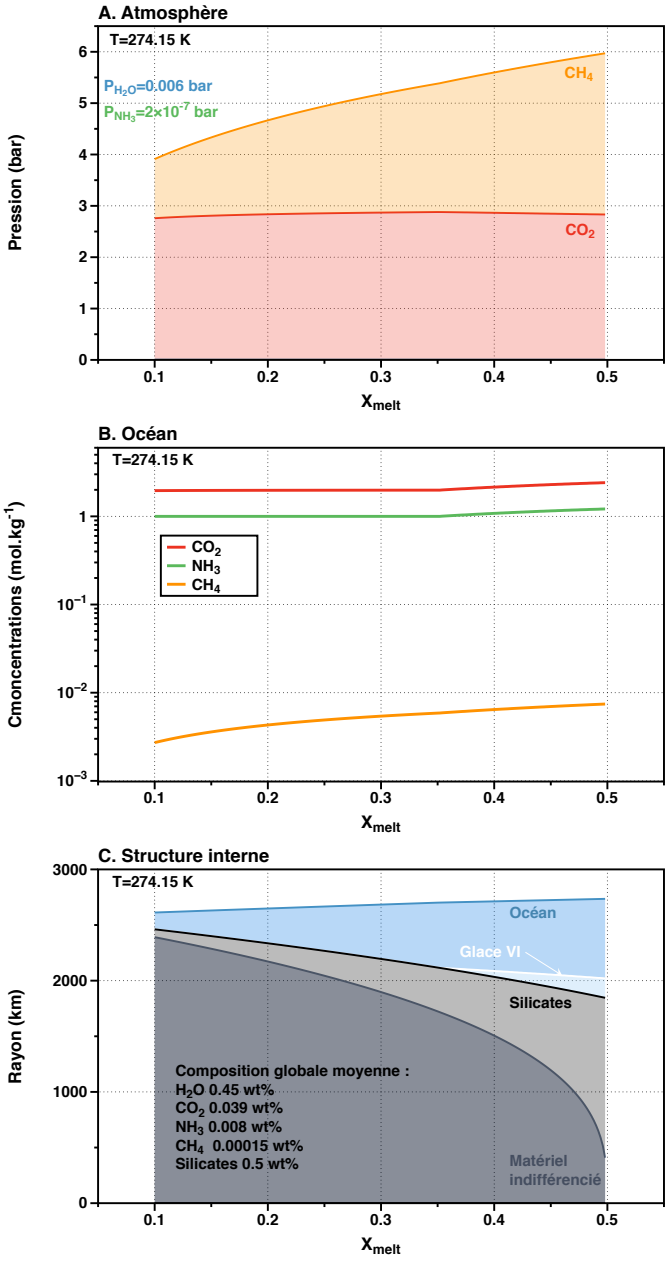

FIGURE 3.14 – Évolution de la pression atmosphérique totale, ainsi que la contribution de chaque espèce volatile à cette pression (A), des concentrations des volatils dissouts dans l'océan (B) et de la structure interne de Titan (C) avec la fraction fondue (X_{melt}) pour une température fixe de 274.15 K et une composition globale fixe, telle que m_{CO_2}=2 mol.kg^{-1}, m_{NH_3}=1 mol.kg^{-1} et m_{CH_4}=0.02 mol.kg^{-1} (cette composition en wt% est donnée sur la figure (C)) .

seur maximale pour X_{melt}=0.5 est de 174 km, alors que l'épaisseur de l'océan varie entre 316 et 715 km entre X_{melt}=0.1 et X_{melt}=0.5. Pour la fraction fondue la plus élevée, cette couche persiste si la température monte jusqu'à 290 K, mais son épaisseur diminue pour des températures croissantes. La figure 3.14 (B) montre l'évolution des concentrations des espèces volatiles dans l'océan et illustre de nouveau la dissolution accrue du CO_2 à cause de la présence de NH_3 : pour $m_{CO_2}/\ m_{NH_3}$=2, ~99 mol% de CO_2 total reste dans la phase liquide. ~ 1 mol% du CO_2 qui s'évapore est suffisant pour former une pression partielle de 2.8 bar dans l'atmosphère. Tant qu'il n'y a pas de formation de glace au fond de l'océan, les concentrations de CO_2 et de NH_3 restent quasi constantes. Quand une fraction d'eau est emprisonnée dans la couche de glace, pour X_{melt} >0.35, la concentration de NH_3 augmente, ce qui a pour conséquence de dissoudre une quantité croissante de CO_2 dans l'océan et diminuer légèrement la pression partielle de ce gaz dans l'atmosphère (voir Fig. 3.14 (A)).
La concentration de CH_4 dans l'eau et son abondance dans l'atmosphère augmentent puisque la fraction fondue, et donc la quantité de ce gaz libéré vers les phases fluides augmente également. Cette tendance existe pour toutes les espèces volatiles, mais n'est observable sur la figure 3.14 que pour le CH_4 à cause de l'échelle. Il y a entre 14 mol% (pour X_{melt}=0.1) et 31 mol % (pour X_{melt}=0.5) de la quantité totale de CH_4 qui est dissoute dans l'océan, la grande majorité de ce composé s'évaporant vers l'atmosphère. Les pression partielles de l'eau et de NH_3 restent fixées aux valeurs indiquées sur la figure 3.14 (A), et la quasi-intégralité de ces espèces est dans la phase liquide. La pression partielle de l'eau est d'ailleurs à sa pression de saturation pour un système H_2O pur, le CO_2, le NH_3 ainsi que les dissociations ayant lieu dans l'eau influençant peu cette grandeur.
D'après la figure 3.14, l'effet de la formation de la glace de haute pression au fond de l'océan reste donc presque imperceptible sur l'atmosphère.

Les pressions atmosphériques les plus hautes sont obtenues pour la fraction fondue la plus élevée, puisque tous les espèces volatiles sont dégazés de la phase solide. La figure 3.15 présente donc la formation de clathrates pour X_{melt}=0.5 qui est la condition la plus favorable à l'apparition de cette phase. Pour observer la formation de clathrates à la surface du satellite il est nécessaire d'atteindre au minimum 13.9 bar pour le clathrate de CO_2 et 28.6 bar pour le clathrate de CH_4, pour une température de 274.15 K. D'après Sloan et Koh (2008), la densité des clathrates de CO_2 est de 1130 $kg.m^{-3}$, alors que la densité des clathrates de CH_4 est de 920 $kg.m^{-3}$. En conséquence, seulement les clathrates dont la majorité des molécules-hôtes est le CH_4 pourront former une croûte à la surface du satellite qui séparera l'océan et l'atmosphère. Les concentrations de CH_4 globales explorées dans ces figures vont de 0.02 $mol.kg^{-1}$, qui est la plus faible concentration de CH_4 observée dans les expériences de Al Ghafri *et al.* (2014), à 0.8 $mol.kg^{-1}$ qui est la concentration maximale pour les comètes (Mumma et Charnley, 2011).
S'il y a formation de clathrates, alors la pression totale à la surface du satellite est alors contrôlée par cette phase, qui absorbe l'excès de gaz jusqu'à atteindre sa pression de fusion. C'est ce qui est illustré figure 3.15. Pour les cas où la fraction m_{CO_2}/m_{NH_3} ≤1, les pressions partielles de CO_2 demeurent faibles et comme pression partielles de NH_3 et de H_2O restent négligeables, l'atmosphère est majoritairement composée de CH_4 (voir Fig. 3.15 (A)). En augmentant la fraction m_{CO_2}/m_{NH_3}, la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère augmente. En conséquence, les clathrates se forment

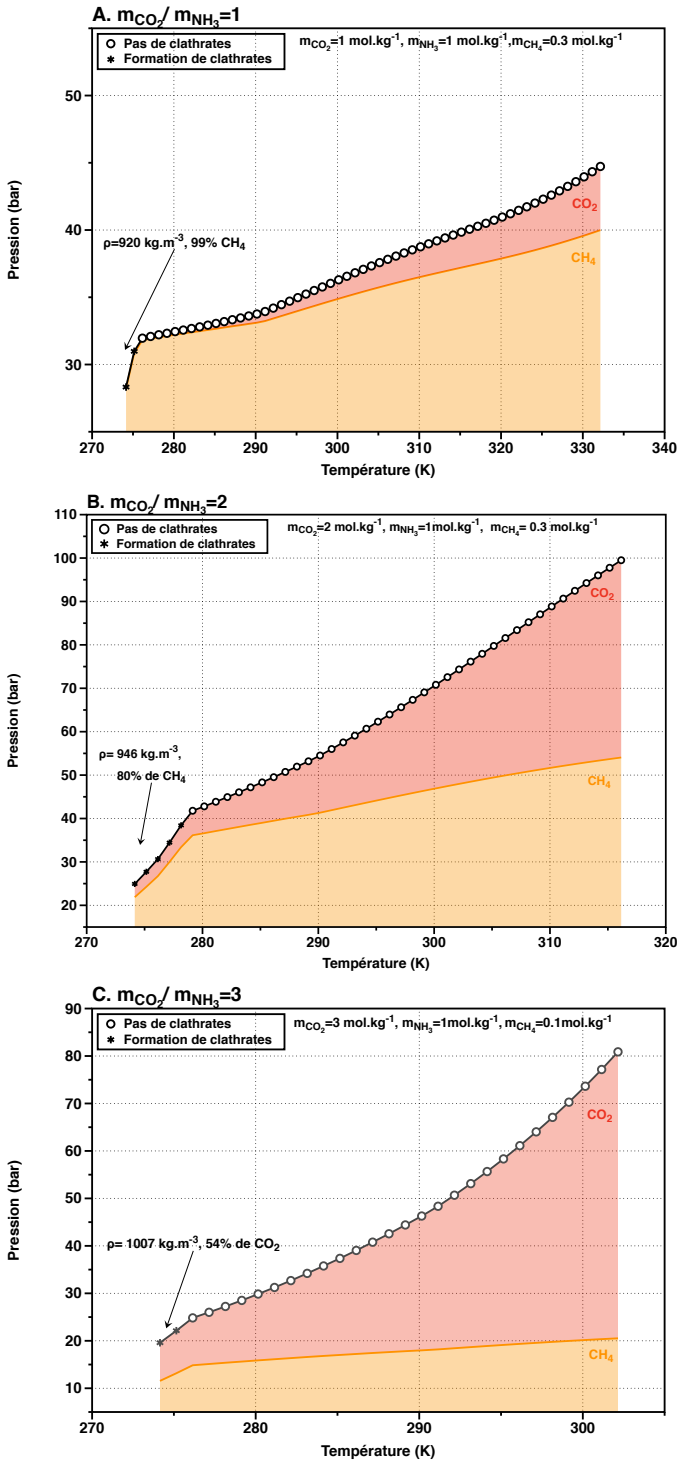

FIGURE 3.15 – Évolution des pressions totales en fonction de la température pour m_{CO_2}/ m_{NH_3}=1 (A), m_{CO_2}/ m_{NH_3}=2 (B) et m_{CO_2}/ m_{NH_3}=3 (C). Les zones rouges montrent la contribution du CO_2 à la pression atmosphérique totale, alors que les zones oranges - la contribution de CH_4 à cette pression. Pour la figure (B), la courbe a été tronquée quand la pression totale dépasse les 100 bar alors que pour la figure (C) le critère état la pression de CO_2 qui dépasse 64 bar.

de plus en plus facilement à la surface de Titan (voir Fig. 3.15 (B) et (C)), c'est à dire pour des températures plus élevées, mais des concentrations plus faibles de méthane dans les couches fluides. Cette tendance est illustrée dans la figure 3.16, qui montre la température maximale autorisant la formation de la croûte de clathrates en fonction de la concentration de CH_4. En fait, cette figure répertorie les points d'inflexions des courbes obtenues dans les figure 3.15 (A), (B) et (C).

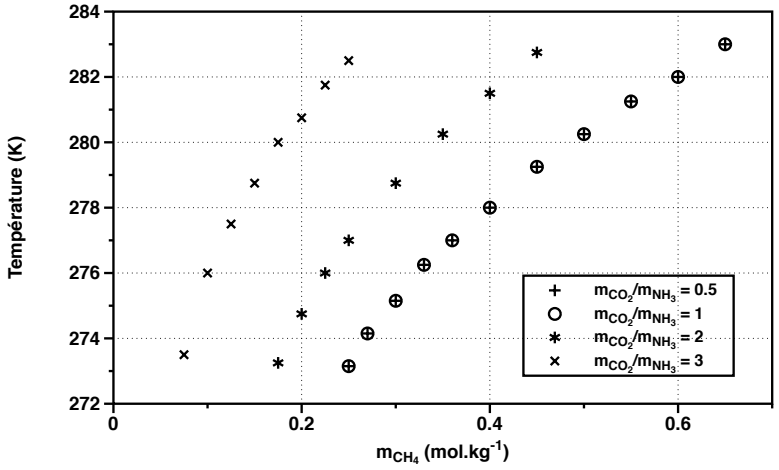

FIGURE 3.16 – Températures maximales de formation de clathrates de CO_2-CH_4 en fonction de l'abondance de CH_4 dans les couches fluides (océan+atmosphère) et pour quatre fractions de m_{CO_2}/m_{NH_3}=0.5, 1, 2, et 3.

Le clathrate de CO_2 possède un point quadruple Q_2 pour une température de 283 K, alors que le clathrate de CH_4 n'en possède pas. Le diagramme de phase du clathrate de CH_4-CO_2 est donc une fonction de la composition, l'apparition de ce point quadruple devant évoluer en fonction de la teneur en CO_2. Cependant, le diagramme de phase exact de ce clathrate reste très mal connu. Comme une infime fraction de CO_2 est systématiquement incorporée dans ces structures, nous avons donc préféré de nous limiter à la température de 283 K pour la figure 3.16, qui est la température du point quadruple Q_2 du clathrate de CO_2 pur.
Cette figure montre que pour de faibles fractions $m_{CO_2}/m_{NH_3} \leq 1$, la formation de clathrates ne dépend pas de la quantité de CO_2 dans les phases fluides. Comme l'atmosphère est essentiellement composée de CH_4, les clathrates formés emprisonnent principalement ce composé, et donc les pressions de formations sont très proches des pressions de formation du clathrate de CH_4 pur. Les faibles pression partielles du CO_2 font que les pressions de formation ne dépendent quasiment pas du CO_2, ce qui explique pourquoi les courbes pour m_{CO_2}/m_{NH_3} =0.5 et m_{CO_2}/m_{NH_3} =1 se recoupent presque sur la figure 3.16.
Pour des fractions m_{CO_2}/m_{NH_3} plus élevées, la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère devient plus importante, et les pressions de formation des clathrates baissent, parce que la pression de formation des clathrates de CO_2 sont plus basses que les pressions de formation des clathrates de CH_4. Pour une concentration de CH_4 fixe il est alors possible de former des clathrates à plus haute température à la surface de Titan. De même, pour une température fixe, les clathrates se forment pour des concentrations de CH_4 de plus en plus basses. Cependant, les clathrates ainsi formés sont plus lourds. La figure 3.15 détaille les masse volumiques moyennes des clathrates, et pour

le rapport m_{CO_2}/m_{NH_3} =3, cette masse volumique dépasse celle de l'eau pure. En conséquence, ces clathrates ne sont pas stables à la surface du satellite et ne peuvent pas former de croûte qui séparerait l'océan et l'atmosphère.

3.5.2 Synthèse et discussion

Comprendre les conditions de formation d'une croûte de clathrates de méthane sur Titan primitif apporte des contraintes d'une part sur l'histoire du satellite, puisqu'une fois cette croûte formée les évolutions de l'océan et de l'atmosphère se poursuivent séparément. D'autre part, cette étude permet aussi de comprendre dans quelles conditions les clathrates de méthane peuvent se former et d'évaluer le potentiel de ce réservoir à approvisionner l'atmosphère afin de remplacer le méthane détruit par la photochimie. Ici nous avons montré que la formation de cette couche dépend de l'abondance relative de CO_2, NH_3 et de CH_4 dans les couches fluides (océan + atmosphère) du Titan primitif. Deux cas de figure se dégagent :

— pour m_{CO_2}/m_{NH_3} ≤1, les clathrates formés sont des clathrates de CH_4. Leur formation est observée à partir d'une concentration minimale de CH_4 m_{CH_4}=0.25 mol.kg^{-1}, concentration globale dans les couches fluides (océan+atmosphère) du satellite ;

— pour m_{CO_2}/m_{NH_3} >1, la présence de CO_2 facilite la formation de clathrates, puisque cette espèce chimique forme des clathrates à des pressions plus basses que le CH_4. Cependant, pour m_{CO_2}/m_{NH_3} ≥3, les clathrates formés incorporent plus de CO_2 que de CH_4, ce qui une conséquence du fait que le CO_2 devient l'espèce chimique dominante dans l'atmosphère de Titan. Si la densité de l'océan est proche de celle de l'eau pure, pour m_{CO_2}/m_{NH_3} ≥3 et m_{CH_4} >0.08 mol.kg^{-1}, les clathrates formés plongeront dans l'océan.

Les figures 3.15 montrent que la formation de cette couche de clathrates riche en CH_4 est donc plausible pendant l'histoire primitive du satellite. Des conditions optimales pour le stocker le méthane dans la subsurface semblent se dessiner dés lors que le rapport $m_{CO_2}/$ m_{NH_3} est inférieur à 2 et des abondance de CH_4 m_{CH_4} ⩾ 0.2 mol.kg^{-1}.
Néanmoins, la comparaison des abondances cométaires et des abondances mesurées dans le panache d'Encelade indiquent que le CO_2 est, de manière générale, plus abondant que le NH_3. Le rapport $m_{CO_2}/$ m_{NH_3} est de 5 pour le panache d'Encelade et peut aller jusqu'à 14 pour les comètes. L'hypothèse que ce rapport dans Titan est proche de celui d'Encelade impliquerait un stockage de CH_4 inefficace dans les clathrates. Tobie *et al.* (2012) font une estimation des abondances volatiles moyennes à l'intérieur de Titan actuel, basée sur les modèles d'accrétion et un modèle de structure interne du satellite. Ils trouvent des abondances de CO_2 et NH_3 telles que $m_{CO_2}/$ m_{NH_3} =0.14. D'une manière générale, des études qui cherchent à contraindre les abondances en NH_3 de l'océan interne du satellite trouvent des concentrations de NH_3 élevées, comprises entre 5 et 15 wt% (Grasset et Sotin, 1996; Tobie *et al.*, 2005; Mitri et Showman, 2008). De telles abondances dans l'océan actuel de Titan induisent une concentration de NH_3 d'environ 2,75 mol.kg^{-1} avant le début de la cristallisation de la croûte et de la couche de glace à haute pression au fond de l'océan. Cette concentration, bien plus importante que celle mesurée dans les comètes, induit des rapports $m_{CO_2}/$

m_{NH_3} comprises entre 4 (pour une abondance de CO_2 cométaire) et 1.2 (pour une abondance de CO_2 des panaches d'Encelade). Ces concentrations élevées de NH_3 dans l'océan primitif peuvent être dûs à l'échappement pendant l'accrétion, qui favorise la perte des espèces les plus volatiles (Stevenson, 1993; Schaller et Brown, 2007) tel que le CO_2 et le CH_4.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'en utilisant la loi de Henry, nous surestimions en moyenne de 15 bar la pression partielle de CH_4 pour le système CO_2-CH_4-H_2O dans les gammes de concentration explorés par Al Ghafri *et al.* (2014). Comme les données sur les équilibres vapeur-liquide pour les systèmes CH_4-NH_3-H_2O et CO_2-CH_4-NH_3-H_2O sont, à notre connaissance, indisponibles dans la littérature au moment de l'écriture de ce manuscrit, l'erreur faite sur la prédiction de la pression partielle de CH_4 dans la gamme de concentration considérée ici reste inconnue.
Si la présence de CO_2 favorise la dissolution de CH_4 dans l'eau liquide, comme indiqué par les études expérimentales (Al Ghafri *et al.*, 2014), même en présence de NH_3 dans l'océan primitif de Titan, alors la formation d'une croûte de clathrates exigera des concentrations plus élevées de CH_4 dans les planétésimaux qui ont formé le satellite. En revanche, si la présence de NH_3 dans l'eau favorise plutôt l'évaporation de CH_4 vers la phase vapeur, les clathrates se formeront pour des concentrations de CH_4 plus basses que celles prédites par notre modèle.
De plus, notre modèle ne prend encore pas en compte la présence potentielle de N_2 dans l'atmosphère du satellite, résultat de la conversion de NH_3 en N_2. Il est possible de former plusieurs dizaines de bar de N_2 dans l'atmosphère primitive du satellite (Atreya *et al.*, 1978; McKay *et al.*, 1988). Cela conduirait à des pressions de surface élevées, pouvant favoriser la formations de clathrates. L'effet de N_2 et sa conversion progressive devra être pris en compte pour le développement futur de ce modèle.
Enfin, notre étude montre que la composition de l'atmosphère primitive de Titan était probablement dominée par le CO_2 et/ou le CH_4. Par rapport à l'étude de Kuramoto et Matsui (1994), qui ont considéré des atmosphères composées de CH_4 et de H_2O, un tel changement de composition pour l'atmosphère primitive implique un changement de transfert radiatif dans l'atmosphère, qui, à son tour, modifie les températures de surface et donc l'évolution primitive de Titan. L'impact de ce changement sur le temps de refroidissement du satellite est une des perspectives de notre étude.

3.6 Conclusion du chapitre

Nous avons construit un modèle d'équilibre vapeur-liquide pour les système NH_3-CO_2-H_2O et CH_4-NH_3-CO_2-H_2O en tenant compte des contraintes imposées par les données expérimentales. Nous avons montré que la présence de NH_3 influe considérablement sur la solubilité de CO_2 dans un océan global d'eau liquide. En particulier, nous avons déterminé que les pressions atmosphériques de CO_2 sont négligeables si le rapport m_{CO_2}/m_{NH_3} dans l'ensemble des couches fluides (océan+atmosphère) est inférieur à 1.
En estimant la formation des clathrates à la surface de Titan, nous avons montré que, pour stocker le CH_4 à la surface de Titan primitif, l'abondance de méthane à la fin de l'accrétion dans les couches fluides devait être d'au moins m_{CH_4}=0.25 mol.kg^{-1}, et ce pour un rapport $m_{CO_2}/m_{NH_3} < 2$.

Les résultats présentés dans ce chapitre sont des résultats préliminaires, qui donnent déjà quelques notions importantes sur les paramètres clés qui conditionnent les évolutions des atmosphères en contact avec des océans. Les travaux futurs s'intéresseront plus particulièrement à la variation de la fraction d'éléments volatils par rapport à la masse totale du satellite, afin d'apporter les contraintes sur les tailles et les compositions des atmosphères des planètes océans pour des fractions d'eau qui permettrait de qualifier ces corps d'habitables. Toutefois, il apparait que le modèle thermodynamique manque de contraintes expérimentales pour garantir la pertinence des résultats dans les contextes planétologiques abordés dans ce travail. Il s'agit là d'une perspective à explorer impérativement si l'on souhaite aller plus en avant dans cette étude.

Le prochain chapitre présente une étude complémentaire qui s'intéresse à la formation et à l'évolution de l'atmosphère de Titan par impact pendant le Grand Bombardement Tardif. Cet événement, qui est probablement survenu 700 Ma après la formation de Titan, est caractérisé par un fort flux d'impacteurs cométaires qui ont probablement affecté l'intégralité des corps planétaires du système solaire. Dû à des vitesses d'impact élevées, ces comètes ont pu significativement affecter la surface et l'atmosphère primitive de Titan, si celle-ci était toujours présente à la surface du satellite à cette époque. Dans ce prochain chapitre nous étudions donc la génération et l'évolution d'une atmosphère riche en N_2 sur Titan pendant cette période.

Chapitre 4

Évolution de l'atmosphère de Titan par impact pendant le Late Heavy Bombardment

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons un modèle d'évolution de l'atmosphère de Titan par impact pendant le Grand Bombardement Tardif (soit le *Late Heavy Bombardment* ou LHB dans le reste de ce chapitre). Les vitesses élevées des impacteurs pendant cette période permettent de convertir le NH_3 en N_2 dans la croûte glacée, enrichie en NH_3, de Titan (Sekine *et al.*, 2011), et ensuite de libérer ce N_2 vers l'atmosphère. Cependant, à cause de ces mêmes vitesses, les atmosphères planétaires peuvent être efficacement érodées par impact (Shuvalov, 2009). Le bilan de masse entre l'apport de gaz et l'érosion atmosphérique à la fin du LHB détermine s'il est possible de générer et de conserver une atmosphère à la fin de cet événement. Ce chapitre a donc pour but de répondre aux questions suivantes :

— Est ce qu'il est possible de générer une atmosphère par impact sur Titan pendant le LHB ?

— Dans le cas d'une atmosphère préexistante, comment celle-ci évolue quand elle est soumise à un fort flux d'impact, tel que le LHB ?

La suite de cette introduction est consacrée à la présentation détaillée des phénomènes d'interaction impacteur-atmosphère, avec une synthèse des études précédentes qui se sont intéressés au bilan de masse atmosphérique pendant le LHB. Puis nous présenterons l'approche adoptée dans notre étude.

4.1.1 Interactions impacteur-atmosphère

La vitesse moyenne d'un impacteur du LHB au moment de sa rentrée dans l'atmosphère vers Titan est déterminée par (Zahnle, 2001) :

$$v_{moy} \approx \sqrt{v_\infty^2 + 3v_{orb}^2 + v_{esc}^2} \tag{4.1}$$

avec v_∞ la vitesse de l'impacteur au loin, v_{orb} la vitesse orbitale moyenne du corps impacté et v_{esc} la vitesse d'échappement de ce corps. En général, v_∞ est faible devant les deux autres termes, elle est donc négligée. La vitesse orbitale moyenne de Titan est de 5.6 km.s^{-1} et la vitesse d'échappement est de 2.65 km.s^{-1}, ce qui fait, d'après l'équation 4.1, une vitesse moyenne d'impact sur Titan de 10 km.s^{-1} environ.

A sa rentrée dans une atmosphère planétaire, l'impacteur traverse d'abord une région de densité réduite, où son ralentissement est dû à la collision des molécules individuelles sur sa surface. Dans cette zone, la décélération est surtout considérable pour des micrométéorites (50μm-2mm). Les corps de taille plus importante continuent leur trajet jusqu'aux couches plus denses de l'atmosphère.

Au moment de la traversée de ces régions plus denses, il y a formation d'un arc de choc au-devant de l'impacteur (voir Fig. 4.1). Les gaz atmosphériques emprisonnés entre l'onde de choc et la surface de l'impacteur sont comprimés à une pression de l'ordre de $\rho_{atm} v_i^2$, avec ρ_{atm} la masse volumique de l'atmosphère et v_i la vitesse de l'impacteur (Melosh, 1989). La température du gaz atteinte dans cette zone peut dépasser 2000 K (ex : 2400 K pour une vitesse de 3 km.s^{-1} dans une atmosphère dominée par le CO_2 (Ishimaru *et al.*, 2011), ce qui cause une ablation partielle de masse de l'impacteur par fonte et évaporation. L'ablation de l'impacteur dépend principalement de la taille et de la densité de la colonne d'air traversée pendant sa chute (Korycansky et Zahnle, 2003). Le matériau perdu est évacué par le flux de gaz derrière l'impacteur. Les hautes températures générées

par la traversée de l'atmosphère par l'impacteur permettent l'occurrence d'une série de réactions chimiques, comme par exemple la production de CO, O_2, NO et O dans les atmosphères de Venus ou Mars proposées par Chameides *et al.* (1979), ou la conversion NH_3 en N_2 dans l'atmosphère de Titan (McKay *et al.*, 1988; Ishimaru *et al.*, 2011). Au delà du front de l'impacteur, la pression et la température s'atténuent rapidement avec la distance à cause de l'expansion adiabatique du gaz, si bien qu'au delà d'une distance équivalente à un diamètre d'impacteur, ces réactions sont inhibées à cause de la baisse de la température (voir Fig. 4.1).

A l'opposé, l'impacteur laisse derrière lui un conduit où la pression est quasi-nulle. Le différentiel de pression entre les deux côtés de l'impacteur crée une force de résistance qui le ralentit alors qu'il traverse l'atmosphère. Les plus petits projectiles peuvent être entièrement décélérés et fracturés par l'atmosphère (un impacteur de 1 km ayant une vitesse de 20 km.s^{-1} n'atteindra pas le sol en traversant l'atmosphère terrestre, Shuvalov *et al.* (2014)), ce qui cause la propagation d'une onde de choc, qui remonte le long de conduit de gaz raréfié et peut éjecter du matériel (gaz+débris) hors de l'attraction du satellite (Shuvalov *et al.*, 2014). Les petits impacteurs ont ainsi tendance à déposer leur énergie dans l'atmosphère, générant un phénomène d'explosion en altitude similaire à ceux observés à Tunguska en 1908 (Melott *et al.*, 2010) ou prés de Chelyabinsk le 15 fevrier 2013 (Emel'yanenko *et al.*, 2013). Ce type d'évènement ne laisse pas de cratère à la surface. Des impacteurs de taille plus importante atteignent la surface et suivant leur diamètre et les densités des couches d'air traversées ils sont plus ou moins déformés, fracturés ou ralentis par l'atmosphère.

Au moment du contact avec la surface, une fraction de l'énergie cinétique de l'impacteur est communiquée à la cible. Cette fraction dépend de la nature des matériaux qui composent l'impacteur, le sol ainsi que de l'angle d'impact. Si l'impact est vertical et l'impacteur et le sol ont une composition identique (ex : glace, silicates...), cette fraction est égale à 0.5 (Melosh, 1989). Aux vitesses d'impact considérées ici (10 km.s^{-1}) l'impacteur, déjà endommagé pendant la traversée de l'atmosphère, est considéré comme complètement fondu ou vaporisé pendant la phase de contact (Pierazzo et Melosh, 2000a; Pierazzo, 2002).

L'énergie communiquée par l'impact se propage sous forme d'onde de choc dans le matériel impacté et provoque la compression brutale de matériel à son passage. Ainsi, les pressions endurées par le matériel soumis à l'onde de choc sont de l'ordre du gigapascal. La compression est un phénomène soudain, donc irréversible du point de vue thermodynamique, qui dépose une grande quantité d'énergie dans le matériel sous forme de travail mécanique (e.g. fracture) et surtout de chaleur. Le matériau de surface peut être fondu et vaporisé, formant un panache de gaz au dessus du point d'impact.

Les interactions entre la surface au point d'impact, qui est en train de former un cratère, et le conduit d'air raréfié laissé derrière l'impacteur déterminent la forme du panache (voir Fig. 4.2). Dans ce nuage de gaz, la température atteint le même ordre de grandeur que sur le front de l'impacteur lors de sa traversée de l'atmosphère (e. g. $\sim$3000 K pour des vitesses d'impact d'environ 10 km.s^{-1}, (Managadze, 2003)). Les molécules de gaz s'y ionisent et peuvent se recombiner pour former de nouvelles espèces chimiques (Managadze, 2003). Les réactions chimiques se déroulent

pendant le refroidissement adiabatique du gaz, jusqu'à ce que la température chute en-dessous de la température de trempe, qui est de l'ordre de 1500 K pour les milieux planétaires (Fukuzaki *et al.*, 2010).

Suivant la vitesse d'expansion du panache, une partie du gaz peut également s'échapper vers l'espace. Pour des impacts verticaux, cet échappement s'effectue principalement par le conduit d'air raréfié qui entraine une fraction de gaz vers le haut, alors que le reste du panache peut subir un ralentissement d'expansion dû au gaz environnant (Shuvalov, 2009). Le panache qui résulte des impacts obliques se développe dans la direction opposée de l'arrivée de l'impacteur et incorpore une plus grande quantité de gaz que pour un impact vertical (voir Fig. 4.2). Pour ces impacts, l'échappement de gaz s'effectue à la fois par le conduit d'air raréfie et par le panache, ce qui provoque des taux d'échappement plus importants (Shuvalov, 2009). Enfin, pour des impacteurs dont la taille est comparable à la taille du corps impacté il est également possible d'éjecter une partie de l'atmosphère suite aux mouvements du sol causés par la propagation de l'onde de choc. Le mouvement libre du sol est transmis à l'atmosphère, où une onde se propage en accélérant le gaz avec l'altitude. Les vitesses communiquées peuvent être suffisantes pour éjecter jusqu'à 25% de l'atmosphère vers l'espace (Chen et Ahrens, 1997; Genda et Abe, 2003, 2005).

Par ces mécanismes, un impact peut à la fois apporter du gaz à l'atmosphère, modifier sa composition chimique et en éroder une partie. Lors d'un flux important d'impacteurs, comme le LHB (De Niem *et al.*, 2012), le rapport entre la masse érodée et la masse apportée par impact détermine l'érosion, la génération ou le maintien d'une atmosphère. Des modèles complets, incluant l'apport de volatils ainsi que l'érosion atmosphérique ont étés effectuées d'une part par Pham *et al.* (2009, 2011) pour la Terre, Mars et Vénus et par De Niem *et al.* (2012) pour la Terre et Mars.

Pham *et al.* (2009) utilisent le modèle de Melosh et Vickery (1989) pour l'érosion atmosphérique. Ce modèle suppose qu'au delà d'une certaine taille et vitesse d'impact, toute l'atmosphère au dessus du plan tangent au point d'impact est perdue. Ils considèrent un flux d'impact qui diminue exponentiellement avec le temps et ne prennent pas en compte le LHB. Les abondances de volatils dans les impacteurs sont de 1% pour Pham *et al.* (2009) et de 3 à 9 % pour Pham *et al.* (2011). En intégrant les masses apportées et les masses érodées sur une distribution de tailles et de vitesses d'impacts, les auteurs obtiennent une évolution moyenne de la masse de l'atmosphère en fonction du temps. Pham *et al.* (2009) concluent que les impacteurs sont plutôt une source de volatils sur Mars. Pham *et al.* (2011), qui à la différence de Pham *et al.* (2009) prend en compte l'effet de l'angle d'impact, modère ces conclusions en affirmant que les incertitudes dans le modèle d'érosion ne permettent pas d'affirmer si les impacteurs ont tendance à apporter les volatils ou à éroder les atmosphères. Cette dernière étude met l'accent sur la diversité des résultats suivant la taille du corps considéré, la pression atmosphérique initiale et l'abondance de volatils dans les impacteurs.

De Niem *et al.* (2012) étudie l'évolution des atmosphères de Mars et de la Terre pendant le Late Heavy Bombardment. Les auteurs ont utilisé les modèles d'érosion de Svetsov (2000) pour les petits impacteurs et Genda et Abe (2003) pour les grands. Des populations cométaires sont générés par la méthode de Monté-Carlo. Ces impacteurs contiennent de 1 à 3% d'espèces volatiles,

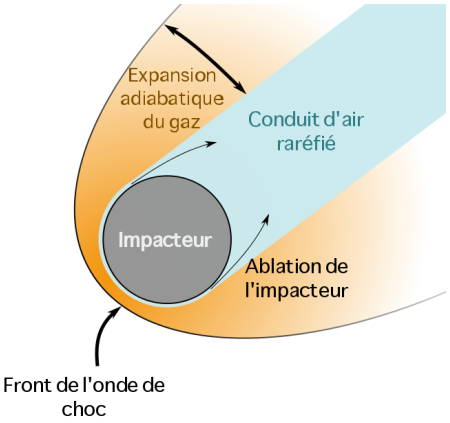

FIGURE 4.1 – Représentation schématique d'un impacteur traversant une atmosphère, d'après Ishimaru *et al.* (2011).

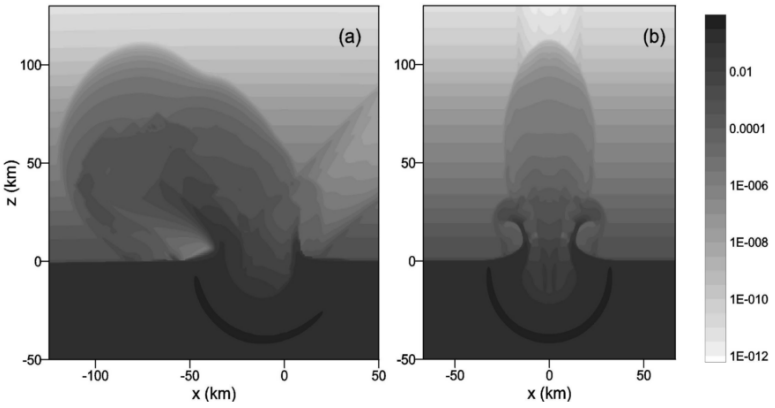

FIGURE 4.2 – Figure extraite de l'article de Shuvalov (2009), qui montre deux différentes géométries de panache d'impact, (a) pour un impact oblique de 45°, où le panache incorpore une quantité de gaz plus importante que dans le cas (b) qui représente la formation d'un panache pour un impact vertical. L'échelle de droite représente la densité.

délivrées à chaque impact. Leurs résultats montrent une croissance des atmosphères des corps étudiés, avec l'érosion atmosphérique comme mécanisme mineur d'évolution atmosphérique. Le travail présenté dans le reste de ce chapitre vise à reproduire le même type d'étude, adapté au cas de Titan.

4.1.2 Cas particulier de Titan

L'étude de Sekine *et al.* (2011) propose une conversion de NH_3 en N_2 qui serait provoquée par l'onde de choc de l'impacteur dans une croûte de glace enrichie en NH_3. En parallèle de leur étude expérimentale, qui déduit le taux de conversion de NH_3 en N_2 en fonction de la pression d'impact, Sekine *et al.* (2011) ont construit un modèle numérique où l'effet antagoniste entre l'apport de volatils par impact ainsi que la conversion par dégazage de NH_3 en N_2 et l'érosion atmosphérique par impact sont explorés, pour des impacteurs de diamètre 20 ou 30 km et une vitesse d'impact fixe de 11 km.s^{-1}. Cette étude a été effectuée pour la période de LHB, pendant laquelle les impacts ont étés particulièrement nombreux. D'après le modèle de Nice, l'attraction gravitationnelle de Saturne a pu apporter jusqu'à 3×10^{20} kg d'impacteurs à la surface de Titan pendant cette période (Barr *et al.*, 2010). Sekine *et al.* (2011) prédisent une croissance de l'atmosphère de Titan par impact pendant le LHB. Néanmoins leur modèle ne prends pas en compte une distribution réaliste des impacteurs en taille et vitesse, ni un appauvrissement du réservoir de NH_3.

L'étude effectuée pendant cette thèse se propose d'étendre le modèle numérique de Sekine *et al.* (2011) à une population d'impacteurs de tailles et de vitesses caractéristiques de LHB, en adoptant l'approche statistique de De Niem *et al.* (2012) pour générer cette population d'impacteurs. L'érosion atmosphérique par impact dépend de la taille et de la composition de l'atmosphère de Titan. Afin d'en tenir compte, un modèle atmosphérique qui considère la condensation des volatils à la surface de Titan ainsi que la variation de température en fonction de la quantité de gaz dans l'atmosphère a également été implémenté. Nous avons adopté une approche qui vise à favoriser la génération d'une atmosphère, afin d'estimer la limite haute de la quantité de volatils conservée à la surface de Titan durant le LHB.

Le modèle numérique est décrit en détail dans la partie qui suit. La partie 4.3 souligne les résultats importants obtenus en explorant une large gamme de valeurs pour les paramètres du modèle. Ces résultats sont discutés dans la partie 4.3 et les conclusions principales sont résumées dans la partie 4.5.

4.2 Description du modèle

Cette étude explore deux scénarios. Premièrement, un cas où Titan n'a aucune atmosphère à sa surface avant le LHB. Comme il est suggéré dans Griffith et Zahnle (1995); Zahnle *et al.* (1992)et Sekine *et al.* (2011), il serait possible de générer une atmosphère par impact pendant cet évènement. L'apport des volatils se fait par les comètes, dont une fraction de la masse est composée de CH_4 et de NH_3 issus de la nébuleuse primitive (Bockelée-Morvan et Crovisier, 2004; Crovisier,

2006). Comme mentionné auparavant, l'apport direct de N_2 est faible, en raison du faible rapport $^{36}Ar/N_2$. Suite à l'impact, le NH_3 est converti en N_2 dans l'impacteur et dans la croûte de Titan (Sekine *et al.*, 2011). Le processus de conversion, ainsi que la quantité de volatils disponible dans les comètes et à la surface de Titan sont détaillés dans la partie 4.2.1.

Le deuxième cas s'intéresse à l'évolution pendant le LHB d'une atmosphère préexistante. Comme la composition de l'atmosphère de Titan a probablement varié au cours de son histoire, des cas d'atmosphères composées uniquement de N_2 ainsi que des atmosphères de N_2 + CH_4 avec des proportions variables de CH_4 sont considérées. Ici, on suppose donc que l'atmosphère riche en N_2 s'est formée suite à l'accrétion, par un des mécanismes décrits précédemment. Ainsi, pour ces cas, la conversion de NH_3 en N_2 représente un moyen de maintenir cette atmosphère face à l'effet érosif des impacts.

Les mécanismes de l'érosion atmosphérique par impact sont décrits dans la partie 4.2.2. La masse de l'atmosphère érodée par impact dépend de la taille, de la composition et de la vitesse de l'impacteur ainsi que de la taille et de la composition de l'atmosphère du corps impacté. Il est donc important de prendre en compte les paramètres de l'atmosphère afin de modéliser correctement ce phénomène d'érosion dans le contexte d'une évolution atmosphérique. La partie 4.2.3 est consacrée à la description des modèles atmosphériques tels qu'il ont étés implémentés dans cette étude.

4.2.1 Dégazage par impact

Un impact cométaire délivre des éléments volatils à la surface du corps impacté de deux manières : soit par le dégazage de l'impacteur soit par le dégazage de la croûte impactée. L'énergie considérable transmise à la surface sous la forme d'une onde de choc permet la conversion et la libération d'espèces volatiles (Melosh, 1989). Cette étude s'intéresse à la conversion de NH_3 en N_2 qui est rendue possible par les impacts planétaires à grande vitesse dans de la glace enrichie en ammoniaque (Sekine *et al.*, 2011) ainsi qu'à l'apport de CH_4 par des comètes durant le LHB. La disponibilité de ces deux espèces chimiques dans les comètes ainsi qu'à la surface de Titan est examinée afin d'établir une gamme de concentrations plausibles à explorer dans cette étude. Ensuite, les paramétrisations du dégazage de la croûte de Titan ainsi que de l'impacteur sont détaillés.

Les volatils contenus dans les comètes et dans la croûte de Titan

Compositions cométaires en NH_3, N_2 et CH_4. En supposant que les abondances cometaires de NH_3 et de CH_4, elles sont fixées à 1% par rapport à l'eau pour chacun des composants. En outre, la molécule de NH_3 est la molécule azotée qui domine les compositions interstellaires et cométaires (Schwarz et Bergin, 2014), c'est donc la seule ici à être prise en compte. Seuls le NH_3, le N_2 en tant que produit de conversion à partir de NH_3, ainsi que le CH_4 sont traités ici. D'après ces considérations, les concentrations de NH_3 et de CH_4 sont fixés à 1% et soit à 0 ou 1%, respectivement.

Quantité de NH_3 disponible à la surface de Titan. La quantité et la répartition de NH_3 à l'intérieur de Titan au moment du LHB dépend à la fois de la composition du matériel à partir duquel Titan a été accrété et de l'état de différenciation du satellite. D'après les modèles d'évolution de la nébuleuse de Saturne (e. g. Alibert et Mousis, 2007), les enrichissements en volatils dans l'atmosphère de Saturne (Hersant *et al.*, 2008) et les abondances de NH_3 dans le panache d'Encelade (Waite Jr *et al.*, 2009), les teneurs en NH_3 du matériel qui a formé Titan sont compris entre 1% et 5% (Barr *et al.*, 2010). Pour les temps d'accrétion les plus longs et des impacteurs de petite taille, le phénomène de différenciation est plus lent. La répartition de masse peut alors rester homogène à l'intérieur de Titan et sa composition correspond à la composition du matériel condensé dans la sous-nébuleuse de Saturne.

Pour des temps d'accrétion plus rapides et des impacteurs de taille kilométrique, $t_{acc} > 10^5$ ans, l'intérieur de Titan fond et Titan commence à se différencier (Kuramoto et Matsui, 1994; Monteux *et al.*, 2014). Comme ce satellite est composé en grande partie d'eau ($\sim$ 50%) le NH_3 va principalement se concentrer dans la phase liquide, en raison de sa solubilité élevée (Tillner-Roth et Friend, 1998). En se refroidissant, le satellite va former une croûte de glace, où l'ammoniac peut être incorporé sous forme d'intrusion d'eau ammoniaquée (Fortes *et al.*, 2007; Mitri *et al.*, 2008). Plusieurs structures actuellement à la surface de Titan ont étés suggérées comme étant le résultant des éruptions de ce type de liquide (Nelson *et al.*, 2009; Lopes *et al.*, 2013). Des modèles d'évolution des couches supérieures de Titan suggèrent des éruptions épisodiques favorisées par des fractures dans la couche de glace (Mitri *et al.*, 2008) ou la convection dans la croûte (Tobie *et al.*, 2006). Afin de prendre en considération un Titan différencié au moment du LHB, des épaisseurs de croûte de 1 à 5 km enrichie de 1 à 5 % en NH_3 ont été explorées. Pour le cas de Titan indifférencié, une couche uniforme semi-infinie, avec des concentrations en NH_3 de 1 à 2% ont étés implémentées dans cette étude (voir Fig. 4.3).

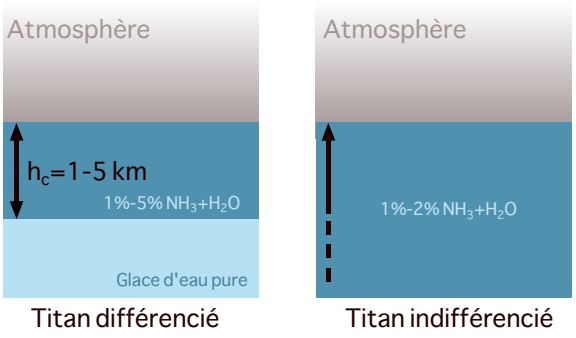

FIGURE 4.3 – Représentation schématique des deux principaux réservoirs de NH_3 à la surface de Titan implémentés dans le modèle de dégazage de croûte par impact.

Paramétrisation du dégazage par impact

Pour une fraction d'ammoniac fixée, selon le modèle de conversion de Sekine *et al.* (2011), la quantité de N_2 dégazée vers l'atmosphère dépend de l'intensité du champ de pression et du vo-

lume affecté par l'impact (voir Fig. 4.4). Pendant l'impact, l'énergie cinétique de l'impacteur est transportée sous forme d'onde de choc qui se propage du point d'impact dans le matériel impacté ainsi que dans l'impacteur lui même (e.g. Melosh et Vickery, 1989). Deux domaines distincts sont à considérer. D'abord, une région sphérique tronquée qui se situe immédiatement en-dessous du point d'impact appelée "*isobaric core*" (Croft, 1982). Cette région correspond aux premiers instants de propagation de l'onde de choc, où cette onde n'est presque pas atténuée. Au delà de l'*isobaric core*, l'onde de choc se propage de manière concentrique en s'atténuant avec la distance. Dans cette deuxième région, la pression subie par le milieu s'atténue en suivant une loi de puissance dont le coefficient dépend de la vitesse de l'impacteur au moment de l'impact. Bien que le champ de pression dû à un impact dépend également de l'angle d'impact, le choix a été fait ici de considérer uniquement des impact verticaux afin d'optimiser le dégazage de volatils pour chaque évènement.

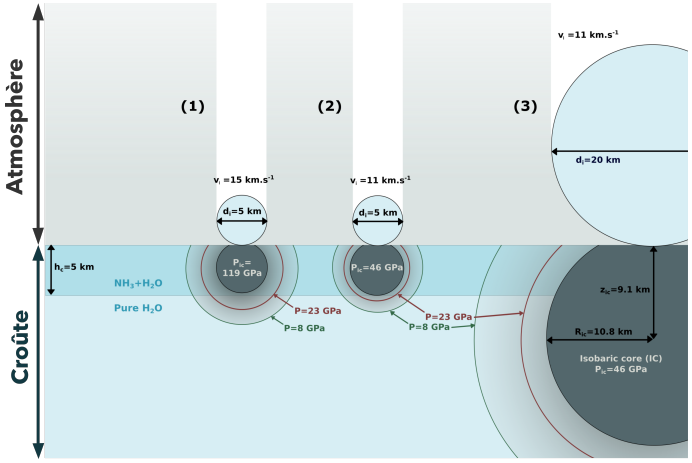

FIGURE 4.4 – Représentation schématique à l'échelle des champs de pression générés pendant un impact, pour deux tailles d'impacteurs : $d_i = 5$ km and 20 km et deux vitesses d'impact, $v_i = 11$ km.s^{-1} et 15 km.s^{-1}. h_c est l'épaisseur de le croûte enrichie en hydrate d'ammonium, R_{ic} est le rayon de l'*isobaric core* et z_{ic} est son la profondeur de son centre. La comparaison entre les cas (1) et (2) met en évidence l'augmentation de la zone d'atténuation et de la pression pour des vitesses d'impact plus élevées. La pression maximale pour un impact ne dépend que de la vitesse d'impact, si bien qu'elle est identique pour deux projectiles de diamètres différents qui impactent la surface à la même vitesse (comparaison entre (2) et (3)).

La pression dans l'*isobaric core* s'exprime (Senshu, 2002) :

$$P_{ic} = \frac{\rho_t}{2} v_i \left[C_t + \frac{1}{2} S_t v_i \right], \text{ pour } r < R_{ic}, \tag{4.2}$$

où ρ_t est la densité de la croûte de glace en supposant une glace pure, $C_t = 3610$ km.s^{-1} (Stewart, 2005) est la vitesse du son dans la croûte, $S_t = 0.92$ (Stewart, 2005) est une constante adimensionnée, v_i est la vitesse de l'impacteur immédiatement au-dessus de la surface (m.s^{-1}), r est la distance du centre de l'*isobaric core* et R_{ic} est le rayon de l'*isobaric core*. Afin de prendre en compte la décélération de l'impacteur par le gaz atmosphérique, la vitesse de l'impacteur immédiatement

au-dessus de la surface est estimée grâce à l'expression de Svetsov (2000) :

$$v_i = v_0 \exp\left(-\frac{\rho_{atm}}{\rho_i}\left(\frac{H}{r_i} + \frac{4H^2\rho_{atm}^{1/2}}{3r_i^2\rho_i^{1/2}} + \frac{2H^3\rho_{atm}}{r_i^3\rho_i}\right)\right), \tag{4.3}$$

où v_0 est la vitesse de l'impacteur avant son entrées dans l'atmosphère de Titan, ρ_{atm} est la densité de l'atmosphère, ρ_i est la densité de l'impacteur, considérée ici égale à celle de la glace pure, et H est la hauteur d'échelle de l'atmosphère. $H = RT_s/(Mg_T)$ où R est la constante universelle des gaz, T_s la température de surface, M la masse molaire moyenne de l'atmosphère, g_T est l'accélération de pesanteur à la surface de Titan et r_i est le rayon de l'impacteur. Quand la vitesse calculée par cette expression vaut zéro, l'impacteur est considéré désintégré par l'atmosphère. Dans le cas opposé, il arrive à la surface du satellite à la vitesse v_i.

La taille de l'*isobaric core* dépend de la taille de l'impacteur, de sa vitesse et des propriétés physiques du matériel impacté, comme par exemple sa composition ou sa porosité (Pierazzo *et al.*, 1997; Barr et Citron, 2011; Kraus *et al.*, 2011). Ici la porosité est considérée comme nulle, pour optimiser le dégazage de la croûte de Titan. Pour caractériser la taille et l'enfouissement de l'isobaric core, des lois d'échelle pour de la glace d'eau pure, issus de Kraus *et al.* (2011), sont utilisés :

$$\log_{10}\left(\frac{R_{ic}}{r_i}\right) = 0.22 - 0.18\log_{10}(v_i/1000), \tag{4.4}$$

où r_i est le rayon de l'impacteur. La profondeur d'enfouissement de l'*isobaric core* z_{ic} est quant à elle décrite par :

$$\log_{10}\left(\frac{z_{ic}}{r_i}\right) = -0.17 - 0.09\log_{10}(v_i/1000). \tag{4.5}$$

Au delà de l'*isobaric core* la pression diminue avec la distance selon une loi de puissance (Croft, 1982; Pierazzo et Melosh, 2000b) selon :

$$P(r) = P_{ic}\left(\frac{r}{R_{ic}}\right)^{-n}, \text{ pour } r > R_{ic}, \tag{4.6}$$

avec n défini comme suit (Kraus *et al.*, 2011) :

$$n = 2.9 + 0.47\log_{10}(v_i/1000) \tag{4.7}$$

Enfin, la quantité totale de N_2 produit par la dissociation de NH_3 est déterminée en utilisant la paramétrisation obtenue des données expérimentales de Sekine *et al.* (2011) :

$$f = \begin{cases} 0\% & \text{, pour } 0 < P < 8 \text{ GPa} \\ 100 \times \dfrac{P-8}{23-8}\% & \text{, pour } 8 < P < 23 \text{ GPa} \\ 100\% & \text{, pour } P > 23 \text{ GPa} \end{cases} \tag{4.8}$$

Les auteurs ont montré que cette paramétrisation ne dépend pas de la concentration de NH_3 dans la glace, pour des concentrations de NH_3 allant jusqu'à 50%.

Afin de calculer le dégazage de l'impacteur, une pression uniforme égale à P_{ic} est supposée à l'intérieur de ce corps. La fraction correspondante de NH_3 (Eq. 4.8) est alors convertie en N_2 et dégazée vers l'atmosphère. Le CH_4 est quant à lui considéré intégralement dégazé de l'impacteur

pour chaque impact.

La conversion de NH_3 en N_2 a lieu dans le panache de vapeur généré par impact. La différence de taille entre l'échelle du laboratoire et l'échelle planétaire modifie le temps de refroidissement de ce panache, qui est plus court en laboratoire qu'à l'échelle de la planète. Comme le NH_3 est plus stable à basses températures que le N_2, il est possible que le N_2 se recombine en NH_3 pour les températures les plus basses du panache d'impact planétaire. Dans Fukuzaki *et al.* (2010), l'équilibre thermodynamique du couple N_2-NH_3 dans un panache à l'échelle planétaire a été modélisé, en montrant que cette recombinaison n'affecte pas de manière significative la paramétrisation de Sekine *et al.* (2011).

La présence d'impuretés telles que le NH_3 dans la glace peut modifier les propriétés physiques du matériel, ce qui peut à son tour influencer la forme finale des cratères d'impact ainsi que les lois d'échelles proposées plus haut (e. g. Leliwa-Kopystynski *et al.*, 1997; Koschny, 2001; Burchell *et al.*, 2005). Grey et Burchell (2004) comparent l'influence de la concentration de NH_3 sur la morphologie finale du cratère d'impact. Les auteurs ont conduit ici une série d'expériences d'impact sur de la glace composée de mélange de H_2O-NH_3 à différentes fractions de NH_3. La plus faible concentration explorée dans leur étude est de 10%, ce qui représente le double de la concentration maximale utilisée ici. Pour cette concentration de 10%, ils constatent une modification de la forme de cratère significative par rapport à un impact sur de la glace d'eau pure, ce qui traduit une variation de la réaction du matériel à l'impact. Cependant, à cause d'une forte dispersion de leurs données, il reste difficile de déterminer si une concentrations de 5% de NH_3 aura une influence notable sur les propriétés du mélange H_2O–NH_3 au moment de l'impact. Pour cette raison, les propriétés physiques de la glace pure sont conservées dans cette étude pour l'impacteur et la surface impactée.

4.2.2 Érosion atmosphérique par impact

Il existe un grand nombre d'études d'érosion d'une atmosphère par impact, mais la plupart d'entre elles s'intéressent principalement aux atmosphères de Mars et de la Terre. La seule étude dédiée à Titan a été menée par Korycansky et Zahnle (2011). Cette étude a permis de déduire des taux d'érosion pour des impacteurs de 10 km, 20 km et 40 km à des vitesses de 7 km.s^{-1}, 10 km.s^{-1} et 20 km.s^{-1}. La quantité de points fournie par cette étude est jugée insuffisante pour approximer une loi paramétrée pour l'érosion atmosphérique sur Titan, en revanche, le résultat de ces simulations va être comparé à la paramétrisation choisie ici afin de discuter de sa validité.

Les premiers modèles s'intéressent à la formation du panache d'impact, qui représente le mécanisme d'érosion principal d'un impact géant. Melosh et Vickery (1989) propose une première paramétrisation simple, qui suppose que l'érosion de l'atmosphère n'a lieu que quand la masse de l'impacteur excède la masse de l'atmosphère au dessus du plan tangent de l'impact, pour une vitesse d'impact minimale qui dépend du corps impacté et de la composition de la surface. Le modèle de Vickery et Melosh (1990) se base sur l'étude théorique de Zel'dovich et Raizer (1967), qui énonce les lois qui gouvernent l'expansion d'un panache hémisphérique dans le vide. A partir de ces lois,

Vickery et Melosh (1990) déduit une région conique du panache où la vitesse du gaz en expansion excède la vitesse d'échappement du corps, et dont la masse est considérée perdue à la planète. Ces deux modèles ne conviennent pas à l'étude présente, puisqu'ils négligent l'érosion atmosphérique pour les plus petites tailles d'impacteurs et que les approximations qui y sont introduites ne permettent pas de traiter la masse d'atmosphère perdue par impact avec précision (Newman *et al.*, 1999; Svetsov, 2000). D'autres études analytiques (e.g. Chen et Ahrens, 1997) examinent la perte de l'atmosphère due aux mouvements du sol engendré par l'onde de choc qui se propage dans une planète. Cependant, ce type d'érosion est engendré par des impacts bien plus énergétiques que ceux examinés ici (voir Fig. 4.5).

Enfin, une série d'études plus récentes se repose sur des simulations réalisées à l'aide d'hydrocodes. Ces modèles prennent en compte le comportement des matériaux qui composent l'atmosphère, l'impacteur et la surface et tentent de reproduire aussi fidèlement que possible en 2D ou 3D les interactions entre le gaz et l'impacteur pendant le phénomène d'impact. La Figure 4.5 compare les gammes de paramètres de l'impacteur et de l'atmosphère pour lesquels quatre de ces modèles ont étés développés. Les quatre études ont étés effectués grâce à l'hydrocode SOVA (Shuvalov *et al.*, 1999). Svetsov (2000) explore les interactions entre le conduit d'air raréfié et le panache de l'impact pour des petits impacteurs à grande vitesse et l'atmosphère actuelle de la Terre. Svetsov (2007) raffine cette étude et l'étend à l'atmosphère primitive de Mars, supposée plus dense. Shuvalov (2009) a effectué un grand nombre de simulations pour une étendue importante de tailles, vitesses et angles d'impact ainsi que pour trois ordres de grandeurs de densités atmosphériques différentes. Shuvalov *et al.* (2014) a examiné l'érosion atmosphérique provoquée par des explosions aériennes suite à la désintégration des impacteurs par des atmosphères denses.

L'étude de Shuvalov *et al.* (2014) montre que l'érosion causée par les explosions aériennes favorise des mécanismes différents des érosions atmosphériques par impact quand l'impacteur rentre en contact avec le sol. Ce premier type d'érosion est plus efficace que le second. Comme notre étude s'intéresse aux impacts qui se terminent par un contact cible-impacteur, la loi paramétrée déduite des simulations de Shuvalov (2009) a été choisie ici. Cette paramétrisation présente deux avantages majeurs par rapport à l'étude de Svetsov (2007). D'abord, Shuvalov (2009) couvre un domaine de densités atmosphériques plus étendu (voir Fig. 4.5). Ensuite, les simulations de Shuvalov (2009) ont étés faites en utilisant l'équation d'état ANEOS, alors que celles de Svetsov (2007) utilisent une équation d'état de type Tillotson. La principale différence entre ces deux équations d'état est que ANEOS prend en compte le changement de phase solide-liquide, reproduisant plus fidèlement le comportement du matériau à l'impact (Pierazzo et Artemieva, 2008).

Shuvalov (2009) propose une formulation ajustée sur ses simulations d'impact où il relie deux grandeurs adimensionnées, χ_a et ξ qui représentent respectivement la masse érodée par impact normalisée et l'efficacité érosive d'un impact. Ces deux grandeurs permettent de s'affranchir de la dépendance de chaque impact à la taille et la vitesse de l'impacteur et de dériver une loi générale pour toutes les simulations. χ_a et ξ sont respectivement définies par :

$$\chi_a = \frac{m_a}{m_i} \frac{v_{esc}^2}{v_i^2 - v_{esc}^2}, \tag{4.9}$$

$$\xi = \frac{d_i^3 \rho_i}{H^3 \rho_{atm}} \frac{(v_i^2 - v_{esc}^2)}{v_{esc}^2} \frac{\rho_t}{(\rho_t + \rho_i)}, \tag{4.10}$$

avec m_a la masse atmosphérique érodée durant un impact, m_i la masse de l'impacteur, d_i le diamètre de l'impacteur et v_{esc} la vitesse de libération du satellite. Shuvalov (2010) relie ces deux grandeurs par la relation polynomiale :

$$\begin{aligned} \log(\chi_a) = &- 6.375 + 5.239(\log(\xi)) - 2.121(\log(\xi))^2 + 0.397(\log(\xi))^3 \\ &- 0.037(\log(\xi))^4 + 0.0013(\log(\xi))^5. \end{aligned} \tag{4.11}$$

Afin d'adapter cette paramétrisation à Titan, la valeur de ξ est calculée pour chaque impact, puis, en utilisant l' équation 4.11 une valeur de χ_a puis finalement de m_a sont obtenues. Dans chaque équation, les valeurs appropriées pour le cas de Titan ont étés utilisées.
La Figure 4.6 compare les masses atmosphériques érodées pour la paramétrisation de Shuvalov (2009) et les simulations de Korycansky et Zahnle (2011) pour une atmosphère de Titan de 1.5 bar et différentes tailles d'impacteurs. La paramétrisation de Shuvalov (2009) est moyennée par rapport à l'angle d'impact, et les angles d'impacts de 45° et 75° pour les simulations de Korycansky et Zahnle (2011) ont étés placés sur la Figure 4.6. On observe le même ordre de grandeur pour les masses atmosphériques érodées pour les deux simulations, avec un écart qui augmente vers les plus grands diamètres d'impacteurs.

4.2.3 Modèle de l'équilibre atmosphérique

L'érosion atmosphérique par impact dépend des paramètres atmosphériques tels que la masse volumique $\rho_{atm} = P_{surf}/(g_T H)$ et la hauteur d'échelle $H = RT_s/(Mg_T)$ (voir par ex. l'Eq. 4.10). Ces paramètres dépendent à leur tour de la pression et le température de surface (P_{surf} et T_s) du satellite au moment de l'impact. Or, chaque impact fait varier la masse de l'atmosphère, ce qui a une incidence sur les paramètres P_{surf} et T_s. Après chaque évènement d'impact, il est donc nécessaire de réévaluer le température et la pression à la surface du satellite afin de prendre en compte cette modification pour l'impact suivant. De plus, en faisant varier la taille et la composition de l'atmosphère dans les limites imposées de cette étude, il est possible de croiser des conditions thermodynamiques stables pour que l'atmosphère condense partiellement à la surface, ce qui peut diminuer considérablement la pression de surface. Comme la teneur en CH_4 a probablement évolué au cours de l'histoire de Titan, cette étude va considérer d'une part des atmosphères de N_2 pur, et d'autre part des atmosphères de N_2+CH_4 avec des fractions variables de CH_4.
Ici, la condensation du liquide à la surface de Titan est prise en compte à travers une formulation thermodynamique appelée équilibre vapeur-liquide. De même, la relation entre la composition et la taille de l'atmosphère et la température de surface, appelée l'équilibre radiatif, a été implémentée. La convergence entre les deux modèles vers une température et une pression de surface unique est ce qu'on a appelé ici l'équilibre atmosphérique. Dans la suite de cette partie, les détails de chaque équilibre sont présentés pour chaque composition atmosphérique explorée.

Atmosphère formée uniquement de N_2

Pour une atmosphère composée de N_2 pur, il y a formation de liquide à la surface quand la pression de surface dépasse la pression de saturation du N_2 pour une température donnée. De

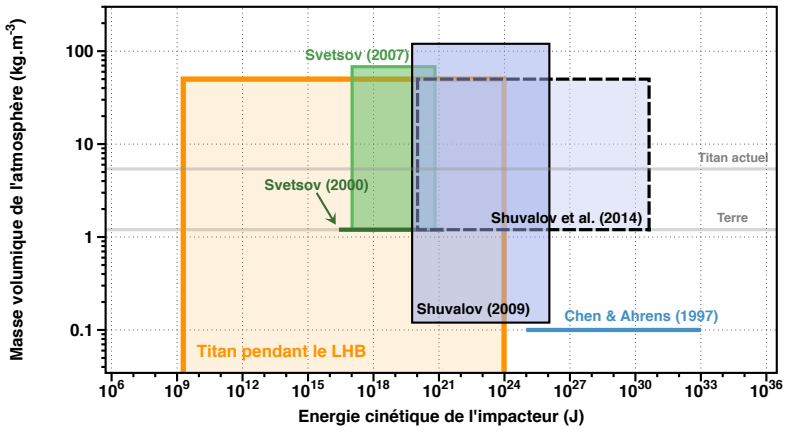

FIGURE 4.5 – Étendue des paramètres couverts par les modèles d'érosion atmosphérique évoqués dans le texte. L'énergie cinétique de l'impacteur ($E_c = 1/2 m_i v_i^2$) permet de regrouper en un seul terme la taille et la vitesse de l'impacteur L'érosion atmosphérique dépends à la fois de la fraction d'énergie délivrée à l'atmosphère par impact et des paramètres de l'atmosphère. Le modèle de Chen et Ahrens (1997) est indépendant de la densité atmosphérique et a été placé ici pour indication.

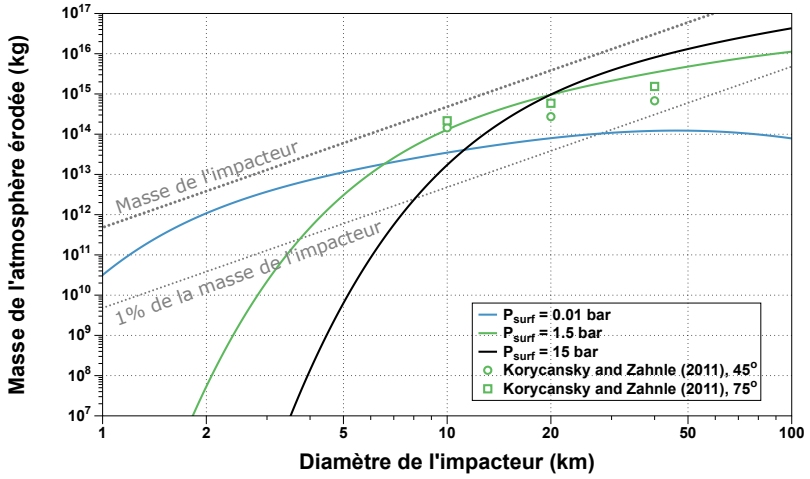

FIGURE 4.6 – Masse atmosphérique érodée par impact en fonction du diamètre de l'impacteur, pour les modèles de Shuvalov (2009) et Korycansky et Zahnle (2011) (calculs sur une grille 2D, de 800 par 1280, en géométrie polaire). La vitesse de l'impacteur v_0=10 km.s^{-1}.

même, l'équilibre radiatif est limité aux absorptions induites par les collisions N_2-N_2, puisque cette molécule n'a pas de bandes d'absorptions dans les domaines visible et infrarouge du spectre électromagnétique (Lorenz *et al.*, 1997). Les pressions de saturation pour une température de surface d'une atmosphère de N_2 pur dans les conditions de Titan ont été évaluées en utilisant un modèle de circulation globale en 3D décrit dans Charnay *et al.* (2014) (voir Tab.4.1). Ce modèle tient compte de la diffusion de Rayleigh ainsi que de la précipitation de N_2 à la surface.

Albedo de surface	P_s (bar)	T_s (K)	Phase de condensation de N_2
0.2	1.14	79.9	Liquide
0.3	0.89	77.5	Liquide
0.4	0.63	75.1	Liquide
0.5	0.41	72.0	Liquide
0.6	0.21	67.2	Liquide
0.7	0.09	61.7	Solide

TABLE 4.1 – Températures et pressions d'équilibre d'une atmosphère de N_2 pure. Les pressions et températures de ce tableau sont observées à l'équateur pour les simulations d'un Titan primitif avec une atmosphère composée uniquement de N_2. Données tirées de Charnay *et al.* (2014)

Pour un albédo fixé, ce tableau donne d'une part la pression d'équilibre et d'autre part la température correspondante pour la surface de Titan. Tout excès de gaz qui mène a l'augmentation de la pression au delà de la pression d'équilibre sera condensé sous forme liquide ou solide à la surface. Des variations de la concentration de N_2 condensé suivant la latitude sont attendues (Charnay *et al.*, 2014). Cependant, la localisation de ces liquides a peu d'influence bien que la condensation a lieu principalement aux pôles, l'écoulement de ces liquides vers les basses latitudes homogénéise la température globale du satellite (Charnay *et al.*, 2014). Il est donc considéré ici que la répartition du N_2 condensé est uniforme et que la température moyenne est représentative de la températures globale à la surface de Titan.

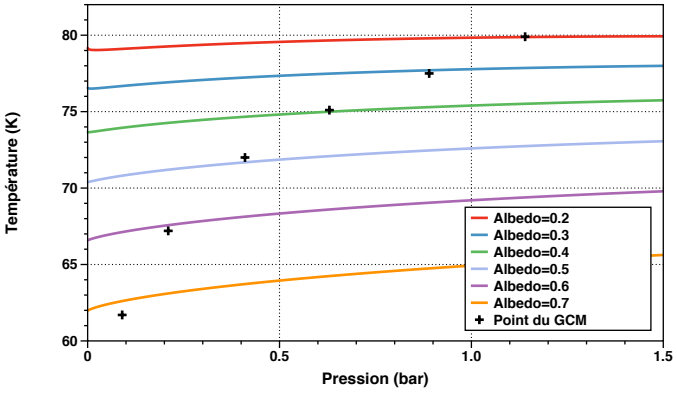

FIGURE 4.7 – Températures de surface en fonction de la pression atmosphérique de N_2 et plusieurs albédos de surface, obtenus à partir de la formulation proposée dans McKay *et al.* (1999) en utilisant des coefficients empiriques ajustés aux données de GCM.

Lorsque la pression baisse en dessous de la pression de saturation, la température, pour le cas de

N_2 pur, est considérée fixée à la valeur proposée dans le tableau 4.1 pour un albédo défini. La figure 4.7 montre que le chauffage par effet de serre d'une atmosphère composée uniquement de N_2 est de l'ordre de 1 à 2 K pour les pressions de surface explorées ici. La température est donc contrôlée principalement par l'albédo de surface, qui détermine la quantité d'énergie solaire rayonnée vers l'espace. Plus cet albédo est faible, plus la part d'énergie solaire retenue par la surface du satellite est grande et donc plus la température à la surface sera importante.

Atmosphère formée de N_2 et de CH_4

L'équilibre vapeur-liquide du système N_2-CH_4 Pour un système à deux composants, l'équilibre vapeur-liquide se base sur l'égalité des fugacités de chacun des composants dans la phase liquide et dans la phase vapeur :

$$f_i^V = f_i^L, \text{ pour } i = N_2, CH_4. \tag{4.12}$$

Dans cette étude, P_{surf} ne dépasse pas 15 bar, la pression reste donc faible à modérée pour le mélange de gaz. Le comportement du mélange est supposé ne pas dévier excessivement de celui d'un gaz parfait (Parrish et Hiza, 1995), donc ici la fugacité de chaque espèce dans la phase vapeur équivaut à sa pression partielle :

$$f_i^V = y_i P_{surf},$$

avec P_{surf} la pression de surface du satellite, et y_i la fraction molaire de l'espèce i dans la phase vapeur ($\sum y_i = 1$).
La fugacité du liquide est exprimée en utilisant le même formalisme que McKay *et al.* (1993) et Lorenz *et al.* (1999)

$$f_i^L = \gamma_i x_i P_i^{sat},$$

avec γ_i le coefficient d'activité, x_i la fraction molaire de l'espèce i dans la phase liquide ($\sum x_i = 1$) et P_i^{sat}, la pression de saturation de l'espèce i. La pression de saturation de N_2 proposée par Lorenz *et al.* (1999) diffère de prés de 0.5 bar par rapport à l'ajustement proposé par NIST dans le domaine de températures explorés ici. Comme la source de l'ajustement de la pression de saturation de N_2 en fonction de la température n'est pas précisée dans l'étude de Lorenz *et al.* (1999), les ajustements de NIST (National Institute of Standards and Technology) ont été utilisés (voir Tab. 4.2).

Espèce chimique	Températures de validité (K)	A	B	C
N_2	63.14 - 126	3.7362	264.651	-6.788
CH_4	90.99 - 189.99	3.9895	443.028	-0.49

TABLE 4.2 – Coefficients de l'équation d'Antoine $\log_{10}(P_i^{sat}) = A - B/(T + C)$ pour le calcul de la pression de saturation de N_2 et de CH_4 purs. Les pressions sont en bar et les températures en K. Source : webbook.nist.gov/chemistry/

Les coefficient d'activité des deux espèces ont étés calculés grâce à la théorie régulière des solutions, qui suppose des déviations faibles au comportement idéal d'un liquide. Les molécules de

N_2 et de CH_4 ne présentent pas d'interactions complexes (par exemple : liaisons hydrogène, liaisons van der Waals...) et sont de taille similaire ($\sim$3.6 de diamètre pour le N_2 et $\sim$3.8 de diamètre pour le CH_4), la théorie régulière des solutions est un choix approprié pour ce mélange, comme souligné dans Parrish et Hiza (1995).
L'espèce la moins volatile est le CH_4, c'est donc celle ci qui va condenser en priorité quand la température va baisser. Comme le N_2 a tendance à se dissoudre dans le CH_4 liquide, la condensation d'une fraction de CH_4 entrainera une partie de N_2 dans la phase liquide. En conséquence, la pression atmosphérique va baisser, et diminuer l'effet érosif des impacts.

L'équilibre radiatif de l'atmosphère McKay *et al.* (1999) a estimé que l'effet de serre de l'atmosphère de Titan élève la température de surface de 21 K pour la pression et composition atmosphérique actuelle. Cet effet de serre est dû à l'absorption de la lumière infrarouge provoquée principalement par la collision des molécules de N_2-N_2 et de N_2-CH_4 (McKay *et al.*, 1989; Courtin et Gautier, 1995). Parallèlement, la présence d'une couche de brume épaisse provoque un anti-effet de serre, en laissant rayonner l'infrarouge vers l'espace tout en bloquant l'arrivée de la lumière du soleil vers la surface. Afin de prendre en compte ces deux effets, la paramétrisation de Lorenz *et al.* (1999) a été choisie.

Ce modèle considère que l'atmosphère est un corps gris, c'est à dire que l'émission comme l'absorption de l'atmosphère ne dépend pas de la longueur d'onde. D'après Sagan (1969), c'est une approximation suffisante pour des atmosphères dont les sources principales d'opacité dans le rayonnement infrarouge sont les collisions entre les molécules de gaz induites par la pression ou une brume atmosphérique. Le détail du modèle, ainsi que les coefficients caractéristiques de l'atmosphère de Titan ajustés empiriquement sont décrits dans Lorenz *et al.* (1999). Il n'est pas possible d'utiliser ce modèle pour une atmosphère de N_2 pure à cause de sa formulation : en effet, une épaisseur optique nulle pour un des deux composants (N_2 ou CH_4) annule le terme global de l'épaisseur optique, et considère donc une atmosphère entièrement transparente (et donc aucun effet de serre).

4.2.4 L'approche multi-impact

Afin d'étudier les effets antagonistes d'érosion et de dégazage de l'atmosphère de Titan induits par un flux d'impact intense une population d'impacteurs caractéristique de LHB a été générée en utilisant l'échantillonnage Monté Carlo. L'échantillonnage a été effectué par la méthode de la transformée inverse, expliquée plus en détail dans Zahnle (2001) et Zahnle *et al.* (2003). Les diamètres des impacteurs ont été choisis à partir de l'étude de Charnoz *et al.* (2009), dont la distribution a été tirée du modèle de Nice (Gomes *et al.*, 2005) et a été ajustée à la distribution des cratères observée sur Japet. Pour générer la vitesse d'impact, une distribution gaussienne, décrite dans Korycansky et Zahnle (2005) a été utilisée. Enfin, le flux d'impact a été supposé isotrope à la surface de Titan. Ces paramètres sont résumés dans le tableau 4.3.

Les diamètres des impacteurs ont étés limités à une intervalle de valeurs entre 1m et 100km. La nécessité de définir une limite supérieure a été imposée par la validité des lois d'échelle sur le

Paramètre	Distribution	Intervalle
d_i – Diamètre	tirée de Charnoz *et al.* (2009)	1 m – 100 km
v_0 – vitesse au moment d'entrer dans l'atmosphère	Gaussienne	11.3 km.s^{-1} ± 4 km.s^{-1} (1σ)
λ – Longitude	Linéaire	0° – 360°
ϕ – Latitude	cos(ϕ)	-90° – 90°

TABLE 4.3 – Les paramètres d'échantillonnage de l'impacteur.

champ de pression généré par impact. A partir d'une certaine taille d'impacteur, ces lois d'échelle ne sont plus valables puisqu'il devient nécessaire de prendre en compte la courbure du satellite au point d'impact ainsi que la structure interne du satellite (Bruesch et Asphaug, 2004; Louzada et Stewart, 2009). Aucune étude citée ici ne définit de telle limite pour un satellite de glace, elle a donc été arbitrairement imposée à 100 km de diamètre.

Évolution numérique des réservoirs de NH_3 à la surface de Titan

En appliquant le modèle de dégazage décrit précédemment, un impact de 10 km de diamètre à 11.3 km.s^{-1} dégaze jusqu'à 5 fois le volume de l'impacteur. C'est donc la source principale de volatils pour les simulations décrites ici. Trois cas d'évolution du réservoir de NH_3 de surface ont été implémentés :

Cas A : le réservoir de NH_3 est semi-infini et la fraction de NH_3 ne varie pas après chaque impact (voir Fig. 4.8). Ce réservoir, montré également dans la figure 4.3, correspond au cas du Titan non différencié, décrit précédemment.

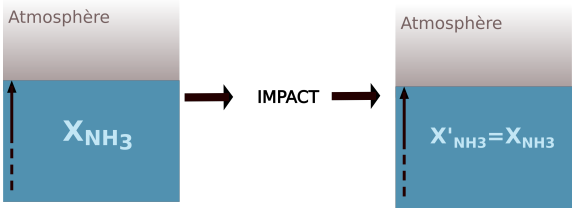

FIGURE 4.8 – Évolution du réservoir décrit dans le cas A après un impact : la fraction post-impact X'_{NH_3} est la même qu'avant l'impact, l'épuisement du réservoir de NH_3 n'est pas enregistré.

Cas B : le réservoir de NH_3 a une profondeur fixe et est discrétisé en plusieurs couches suivant la profondeur (voir Fig. 4.9). Comme la masse du NH_3 dégazé varie suivant la profondeur (voir eq. 4.6), cette distribution est prise en compte et la masse de NH_3 correspondante est enlevée à chaque couche. La fraction de NH_3 varie donc avec la profondeur de la couche et ce, à la suite de chaque impact. Ce deuxième cas correspond à un Titan différencié ou non, dépendant de la taille de la couche considérée.

Cas C : une croûte enrichie en NH_3 d'une profondeur fixe, comprise entre 1 et 5 km est discré-

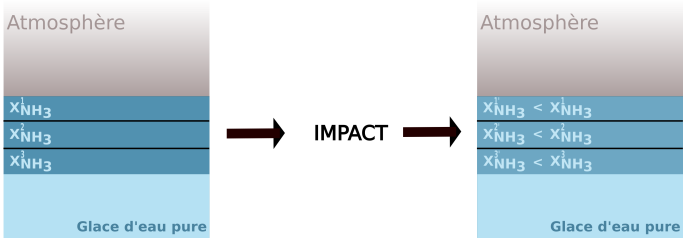

FIGURE 4.9 – Évolution du réservoir décrit dans le cas B après un impact : les fractions post-impact $X^i_{NH_3}$ (avec i le numéro de la couche horizontale) ont diminué après un impact. L'évolution des fractions sont estimés en prenant en compte l'intensité du champ de pression qui affecte chaque couche.

tisée en longitude et en latitude avec un pas de 0.1 degré. A chaque impact, le dégazage de chaque cellule de la grille est évalué, en supposant que ce dégazage est uniforme pour chaque cellule. Cette approche permet d'enregistrer l'évolution spatiale du réservoir de surface de NH_3, mais ne prend pas en compte son évolution avec la profondeur (voir Fig. 4.10). Ce dernier cas correspond à un Titan différencié qui possède une croûte enrichie en NH_3.

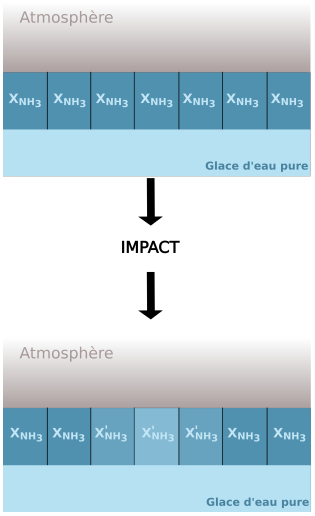

FIGURE 4.10 – Évolution du réservoir décrit dans le cas C après un impact : les fractions post-impact X_{NH_3} dans chaque cellule sont réévaluées. Les nouvelles fractions X'_{NH_3} sont enregistrées.

Les paramètres de Titan primitif n'étant pas contraints, l'approche choisie ici est d'explorer une large gamme de valeurs de ces paramètres, présentés dans la Table 4.4. Premièrement, pour l'albédo de surface de Titan, des valeurs compris entre 0.1 et 0.7 ont étés considérées. Les albédos des satellites de glace varient entre 0.1 et 0.6 et peuvent aller jusqu'à 0.7 pour le cas de Triton, par exemple, dont la surface est couverte de glace de N_2, CO_2 et de CH_4 (Vangvichith, 2013). L'albédo actuel de la surface de Titan est estimé entre 0.1 et 0.2, puisque la surface du satellite est considérablement assombrie par le dépôt d'hydrocarbures qui se forment suite à la photodissociation du CH_4 dans la haute atmosphère du satellite. En absence de méthane dans l'atmosphère de Titan, le satellite aurait pu avoir une surface plus brillante que celle d'aujourd'hui, et c'est pour cette raison

que les albédos aussi élevés que 0.7 sont explorés ici.
Deuxièmement, pour des différents réservoirs à la surface de Titan décrits par les Cas A, B et C, des enrichissements en NH_3 compris entre 1 et 5% sont considérés.
Enfin, comme la masse de l'atmosphère au début du LHB n'est pas déterminée à ce jour, nous avons considéré des cas initiaux où Titan n'avait aucune atmosphère à sa surface, ainsi que des cas avec différentes masses atmosphériques initiales, allant jusqu'à 10 fois la masse actuelle de l'atmosphère de Titan. Des fractions de CH_4 dans l'atmosphère de 0 à 10% ont été explorés.

Afin d'obtenir l'évolution de l'atmosphère après chaque impact, l'algorithme suivant a été appliqué :

1. Tirage aléatoire des paramètres d_i, v_0, λ et ϕ

2. Calcul du ralentissement de l'impacteur causé par des frottements hydrodynamiques de l'atmosphère avec l'équation 4.3
3. Calcul du champ de pressions avec les équations 4.2, 4.5, 4.4, et 4.6
4. Calcul du dégazage de la croûte et de l'impacteur avec l'équation 4.8.
5. Calcul de l'érosion atmosphérique grâce aux équations 4.9, 4.10 et 4.11
6. Calcul de l'équilibre thermodynamique et radiatif en suivant un des procédés décrit dans la partie 4.2.3

Les simulations sont arrêtées quand la masse totale des impacteurs délivrés sur Titan dépasse $\sim 3\times10^{20}$ (Barr et Canup, 2010).

4.3 Résultats

4.3.1 Équilibre atmosphérique entre le dégazage et l'érosion par impact en fonction du diamètre de l'impacteur

La figure 4.11 montre les maxima de dégazage et d'érosion pour une atmosphère de 1.5 bar et pour un réservoir de NH_3 du cas C avec h_c=5km et X_{NH_3} =5%. Le maximum de dégazage est observé pour un diamètre d'impacteur de 4 km, et se trouve bien distinct du maximum d'érosion, observé à 12 km. Cette figure permet d'expliquer l'allure des courbes d'équilibre entre le dégazage et l'érosion observées dans les figures 4.13 (a), (b), et (c). Le jeu de paramètres utilisé pour générer la figure 4.11 (v_0=11.3 km.s^{-1},h_c=5 km et X_{NH_3}=5%) est le même que celui des courbes vertes dans les figures 4.13 a, b, et c.

Suivant la pression de surface d'une atmosphère, les impacteurs qui la traversent sont plus ou moins ralentis. Les atmosphères tenues (voir Fig. 4.13 (a), courbe bleue) ralentissent peu les impacteurs. En revanche, les atmosphères avec des pressions de surface élevées (voir Fig. 4.13 (a), courbe noire) ralentissent complètement les impacteurs ayant un diamètre inférieur à 7 km, si bien que l'équilibre entre la masse érodée et la masse dégazée par un impact est nul. Les taux d'érosion maximaux pour des pressions de surface de 0.015, 1.5 and 15 bar sont obtenus pour des diamètres

Parametre	Symbole	Intervalle de valeurs explorée
Albédo de surface	A_s	0.1 – 0.7
Masse atmosphérique initiale	M^A_{ini}	0–10 M_{TA}
Fraction de CH_4 dans l'impacteur	$X^i_{CH_4}$	0 ou 1%
Fraction de CH_4 initiale dans l'atmosphère	$X^A_{CH_4}$	0–10%
Concentration massique de NH_3 dans la croûte de glace	X_{NH_3}	1% – 5%
Concentration massique de NH_3 dans l'impacteur	$X^i_{NH_3}$	1%
Épaisseur de la couche enrichie en NH_3	h_c	∞ pour le cas A 5 – 50 km pour le cas B 1 – 5 km pour le cas C

TABLE 4.4 – Liste de paramètres explorés dans cette étude et les gammes de valeurs correspondantes.

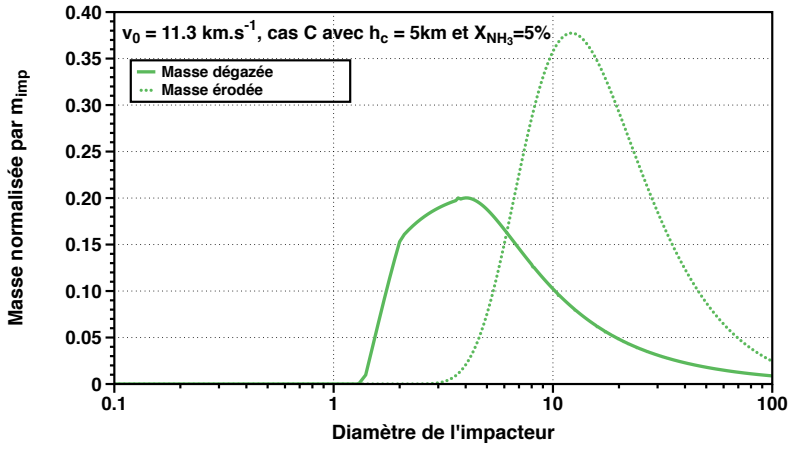

FIGURE 4.11 – Masse apportée et masse érodée par impact, normalisées par la masse de l'impacteur, pour une atmosphère de 1.5 bar. X_{NH_3} est la fraction massique de NH_3 contenue dans la couche de glace enrichie en NH_3 et h_c est l'épaisseur de cette couche enrichie.

d'impacteurs de 2.5, 12 and 30 km, respectivement, ce qui explique le minimum dans les équilibres des masses dégazées et érodées de la figure 4.13. Pour des tailles d'impacteurs plus faibles, l'efficacité de l'érosion diminue rapidement (voir la figure 4.11 pour un exemple d'une atmosphère à 1.5 bar) et l'équilibre entre la masse dégazée et la masse érodée est essentiellement contrôlé par l'apport de N_2 vers l'atmosphère par impact. Cet équilibre devient positif pour des diamètres d'impacteurs inférieurs à 1.3, 6, et 13 km pour les pressions atmosphériques de 0.015, 1.5 and 15 bar, respectivement (voir Fig. 4.13 (a)). Cependant, comme les impacteurs dont la taille est inférieure à 13 km représentent seulement 11 % de la masse globale du flux d'impact sur Titan pendant le LHB, l'érosion devrait être le mécanisme prédominant pendant cette période.
Des vitesses d'impact plus faibles mènent à des masses atmosphériques érodées également plus faibles, ce qui induit l'aplatissement des courbes observés dans la figure 4.13 (b) et le décalage des minimums et des maximums vers des diamètres d'impacteurs plus importants. La figure 4.13 (c) montre que l'équilibre entre la masse dégazée et la masse érodée est positif pour une plus large gamme de diamètres quand des réservoirs de surface de NH_3 plus massifs sont considérés. Cependant, même pour le cas le plus optimiste (Cas A, X_{NH_3}=5%, cet équilibre est négatif pour les impacteurs entre 6.5 et 27 km de diamètre.

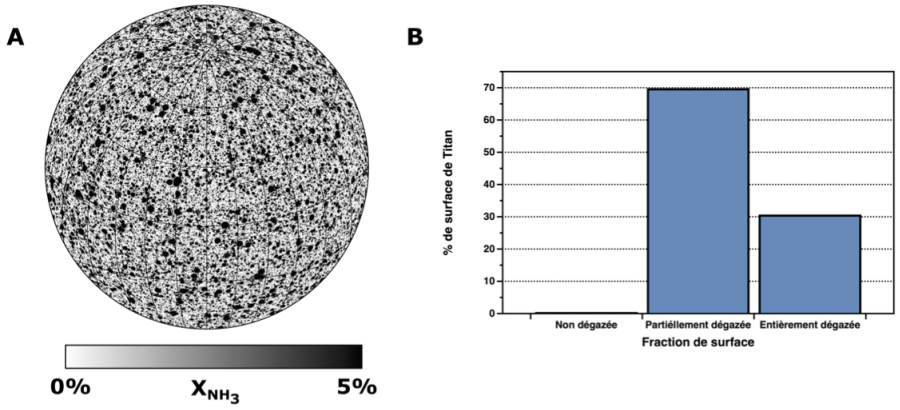

FIGURE 4.12 – Répartition de la fraction de NH_3 à la fin du LHB pour le Cas C, avec une atmosphère initiale nulle.

4.3.2 Intégration sur tout le LHB

La surface de Titan après le LHB

D'aprés les simulations, la surface de Titan est considérablement affectée par les impacts pendant le LHB. Les Figures 4.12 et 4.14 comparent la concentration de NH_3 à la fin de cet évènement. Pour des simulations sans atmosphère initiale, la quasi-intégralité de la surface a été affectée par le dégazage, soit partiellement, soit totalement (Fig. 4.12) . Moins de 1% de la surface reste intacte. En revanche, pour une atmosphère dix fois plus massive qu'actuellement, un peu plus de 40% des terrains sont préservés du dégazage à la fin de la simulation (Fig. 4.14). Cette comparaison illustre l'effet protecteur de l'atmosphère, qui dans le deuxième cas stoppe la plupart de petits impacteurs.

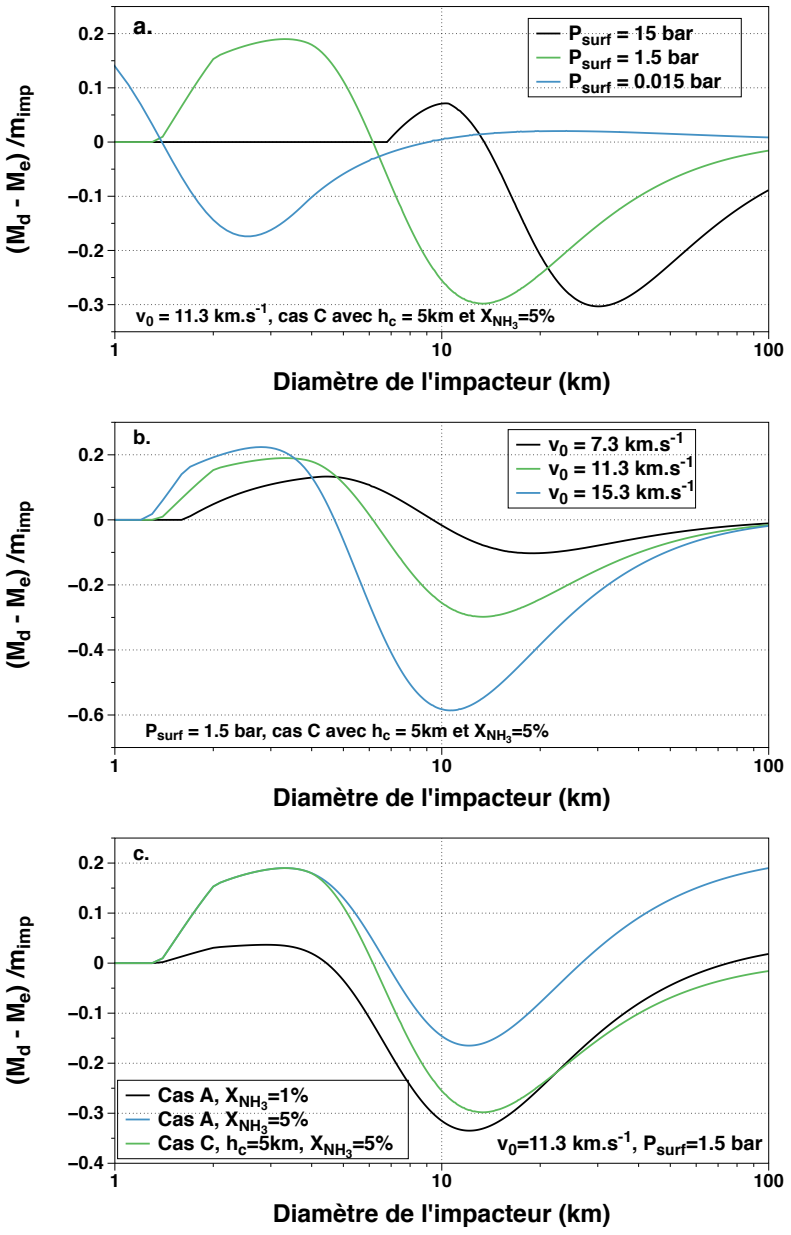

FIGURE 4.13 – Équilibres entre la masse de N_2 dégazée du réservoir crustal (M_d) et la masses d'atmosphère érodée par impact (M_e), normalisée par rapport à la masse de l'impacteur (m_{imp}), en fonction du diamètre de l'impacteur. Les figures montrent ces équilibres suivant trois (a) pressions de surface, (b) vitesses des impacteurs avant leur entrée dans l'atmosphère, (c) réservoirs initiaux de NH_3. Afin de faciliter la comparaison, la courbe verte a été obtenue pour le même jeu de paramètres pour les trois figures, qui correspondent également au jeu de paramètres de la figure 4.11 pour P=1.5bar .

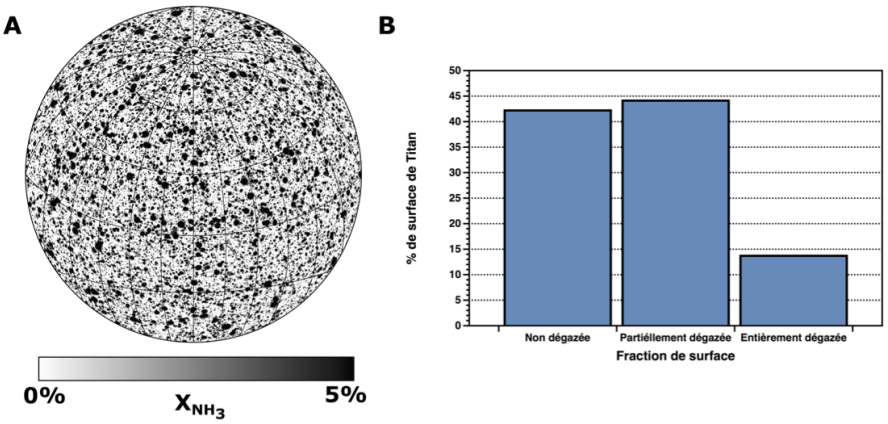

FIGURE 4.14 – Répartition de la fraction de NH_3 à la fin du LHB pour le Cas C, avec une atmosphère dix fois plus massive que l'atmosphère de Titan actuel.

L'émergence d'une atmosphère sur Titan pendant le LHB

La série de simulations présentée ici suppose qu'avant le LHB Titan n'avait pas d'atmosphère. En utilisant divers réservoirs de surface, des fractions de CH_4 dans l'impacteur de 0 ou 1% et une fraction de 1% de NH_3 dans l'impacteur, les conditions nécessaires à l'accumulation substantielle de volatils par impact à la surface de Titan sont explorées. La totalité des simulations pour un Titan initialement sans atmosphère sont présentées dans la Table 4.5.

La figure 4.15 montre l'influence de l'albédo sur l'accumulation de volatils à la surface de Titan. Pour le cas A, avec X_{NH_3}=2% (Fig. 4.15 (a), (b)) et des albédos inférieurs à 0.5, les pressions de saturation ne sont jamais atteintes et la masse totale de N_2 n'excède pas 0.4 M_{TA}. Pour une albédo de surface de 0.5, la pression de saturation est atteinte au milieu de la simulation, cependant, l'accumulation de N_2 à la surface reste limitée. En revanche, cette accumulation devient importante uniquement pour des simulations où l'albédo A_s est supérieur à 0.6, car la condensation du N_2 commence rapidement après le début de la simulation. Pour les cas les plus favorables, où il n'y a pas d'appauvrissement du réservoir de NH_3, la masse de N_2 accumulée à la fin de la simulation peut dépasser 1.5 M_{TA}. Ce résultat est comparable à celui de Sekine *et al.* (2011) pour le cas de "Titan froid", avec un réservoir de NH_3 semi-infini enrichi à 2% de sa masse et un flux d' impacteurs de rayon de 20 km.

Pour les simulations qui prennent en compte l'appauvrissement progressif de NH_3 par impact (cas B), une atmosphère de masse comparable à l'atmosphère actuelle de Titan est obtenue en considérant un enrichissement de NH_3 sur 50 km de profondeur à partir de la surface du satellite. Afin d'obtenir une atmosphère de masse équivalente à celle d'aujourd'hui à la fin des simulations, pour $A_s \sim 0.7$, un enrichissement de 2% en NH_3 de la couche de 50 km est nécessaire (simulation n° 14), alors que les simulations avec un albédo plus faible, par exemple A_s=0.2, requièrent un enrichissement de 5% (simulations n° 15 et 19).

Pour des épaisseurs de couches enrichies en NH_3 plus réalistes (h_c=5km et X_{NH_3}=5%), les masses atmosphériques finales sont considérablement plus faibles et n'excèdent pas 0.04 M_{TA}(voir Figure 4.16 et les simulations n° 20, 21, 25, 26 et 27, Table 4.5). L'ajout de méthane dans l'at-

n°	A_s	CH_4	Réservoir de NH_3	X_{NH_3}	h_c (km)	M_A/M_{TA} (% of CH_4)	M_C/M_{TA} (% of CH_4)
1	0.2	pas de CH_4	Cas A	1%	–	0.06	0
2	0.2	pas de CH_4	Cas A	1.5%	–	0.14	0
3	0.2	pas de CH_4	Cas A	2%	–	0.24	0
4	0.3	pas de CH_4	Cas A	2%	–	0.31	0
5	0.4	pas de CH_4	Cas A	2%	–	0.30	0
6	0.5	pas de CH_4	Cas A	2%	–	0.27	0.1 (liquide)
7	0.6	pas de CH_4	Cas A	2%	–	0.14	0.95 (liquide)
8	0.7	pas de CH_4	Cas A	2%	–	0.06	1.65 (solide)
9	0.2	1% dans l'impacteur	Cas B	5%	5	0.03 (26%)	0
10	0.2	pas de CH_4	Cas B	1%	50	0.03	0
11	0.2	pas de CH_4	Cas B	1.5%	50	0.06	0
12	0.2	pas de CH_4	Cas B	2%	50	0.10	0
13	0.5	pas de CH_4	Cas B	2%	50	0.14	0
14	0.7	pas de CH_4	Cas B	2%	50	0.06	0.91 (solide)
15	0.2	1% dans l'impacteur	Cas B	5%	50	0.93 (7%)	0
16	0.2	pas de CH_4	Cas B	1%	100	0.04	0
17	0.2	pas de CH_4	Cas B	1.5%	100	0.08	0
18	0.2	pas de CH_4	Cas B	2%	100	0.17	0
19	0.2	1% dans l'impacteur	Cas B	5%	100	1.43 (5%)	0
20	0.2	pas de CH_4	Cas C	5%	5	0.02	0
21	0.2	pas de CH_4	Cas C	2%	5	0.006	0
22	0.2	1% dans l'impacteur	Cas C	5%	5	0.03 (24%)	0
23	0.3	1% dans l'impacteur	Cas C	5%	5	0.04 (27%)	0
24	0.5	1% dans l'impacteur	Cas C	5%	5	0.03 (16%)	0.15 (94%, liquide)
25	0.5	pas de CH_4	Cas C	5%	5	0.02	0
26	0.7	pas de CH_4	Cas C	5%	5	0.03	0
27	0.7	pas de CH_4	Cas C	2%	5	0.01	0

TABLE 4.5 – Liste de paramètres et les résultats pour un Titan ne possédant pas d'atmosphère avant le LHB. M_A est la masse atmosphérique finale, M_C est la masse finale des volatils condensés à la surface de titan, M_{TA} est la masse atmosphérique actuelle de Titan.

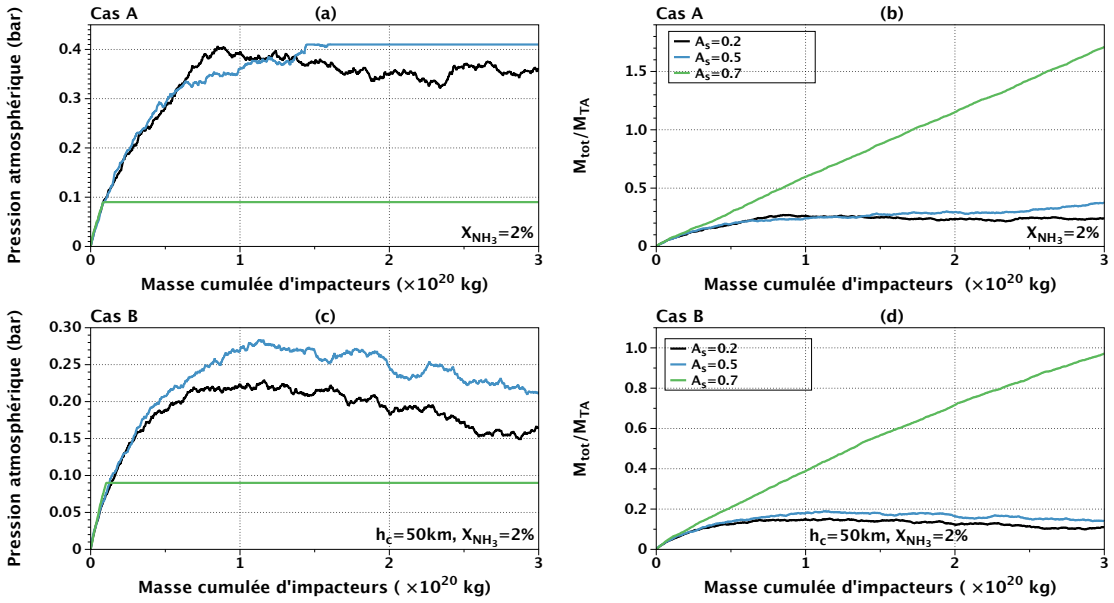

FIGURE 4.15 – Évolution de l'accumulation de volatils à la surface de Titan pendant le LHB. Pour le cas A, avec X_{NH_3}=2% (a) montre l'émergence de l'atmosphère de Titan par impact (simulations n° 3, 6 et 8) et (b) montre l'évolution du réservoir global de volatils (gaz+volatils condensés) sur Titan pour les mêmes simulations. De la même manière, pour le cas B avec h_c=50 km et X_{NH_3}=2% (c) montre l'évolution de l'atmosphère (simulations n° 12, 13 et 14), alors que (d) montre l'évolution globale du réservoir de volatils accumulés à la surface de Titan (gaz+volatils condensés) pour les mêmes simulations. Figures (a) et (c) comparent l'évolution des pressions atmosphériques pour les cas A et B, alors que les figures (b) et (d) soulignent les différences en accumulation de volatils à la surface de Titan pour ces deux réservoirs.

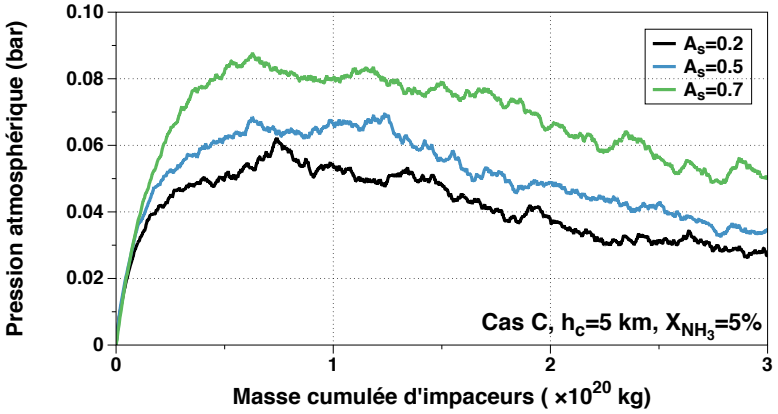

FIGURE 4.16 – Évolution de la pression atmosphérique à la surface de Titan pendant le LHB, pour le cas C, un Titan initialement sans atmosphère et pour les albédos de surface de 0.7, 0.5 et 0.2 (simulations n° 20, 25, 26 dans le Tab. 4.5).

mosphère n'a qu'un effet modéré sur l'évolution de l'atmosphère de Titan pendant les simulations (dans Table 4.5, simulations n° 22, 23 et 24).

Évolution d'une atmosphère préexistante sur Titan pendant le LHB

La série de simulations dont les résultats présentée dans la Table 4.6, suppose des atmosphères préexistantes composées de N_2 et de CH_4 ayant une masse totale comprise entre 1 et 10 fois la masse actuelle et une composition initiale en méthane variant entre 0 et 10%. La Figure 4.17 montre l'évolution d'une atmosphère dont la masse est équivalente à l'atmosphère actuelle de Titan. Cette atmosphère est fortement érodée pendant le LHB : au milieu de la simulation, environ 85% de la masse initiale est perdue par impact. Pour un albédo de surface de 0.2 ainsi qu'une température de surface de 90 K au début de la simulation, tous les volatils sont en phase gazeuse. La condensation a lieu quand la pression de surface ainsi que la température atteignent les valeurs de 1.08 bar et 87 K respectivement. A son maximum, 24% des volatils sont condensées à la surface, et le liquide est majoritairement composé de CH_4 (67%), alors que la phase vapeur est dominée par le N_2 (95%). Après ce maximum, le réservoir s'évapore progressivement, en remplaçant le gaz qui est continuellement érodé par impact.

Pour des albédos compris entre 0.1 et 0.5 et des paramètres atmosphériques similaires, des évolutions atmosphériques comparables sont obtenues (voir Fig. 4.18). La différence entre ces simulations (n° 38, 39 et 42 dans Tab. 4.6) est la masse de volatils condensée à la surface. En effet, pour des albédos plus importants, le réservoir des volatils condensés a tendance à persister plus longtemps à la surface de Titan. Par exemple, pour un albédo de surface de 0.1, une masse de 1.8×10^{20} kg d'impacteurs est suffisante pour éroder considérablement l'atmosphère et évaporer les liquides de surface. Pour un albédo de surface de 0.3, les volatils condensés sont maintenus à la surface de Titan pendant le LHB, alors que pour un albédo de surface de 0.5, la masse de volatils condensés continue à augmenter tout au long de la simulation.

Pour toutes les masses initiales testées dans cette étude, une érosion atmosphérique par impact est observée durant le LHB. Pour toutes les masses initiales d'atmosphère et A_s=0.2, quand la

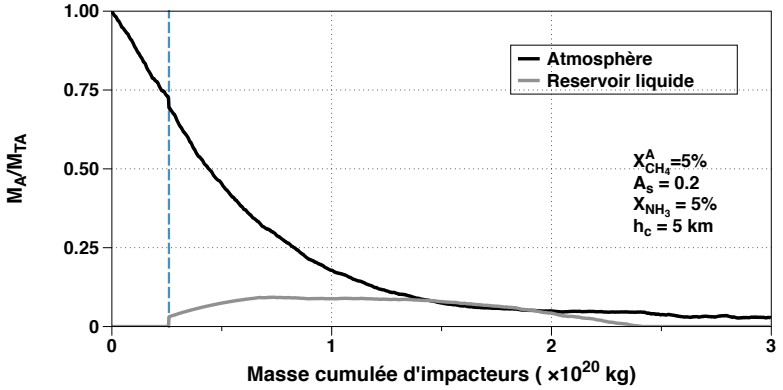

FIGURE 4.17 – Évolution de la masse de volatils qui forment l'atmosphère ainsi que la masse de volatils condensées à la surface pendant le LHB pour une masse d'atmosphère initiale équivalente à la masse actuelle de l'atmosphère de Titan (simulation n° 28 dans Tab. 4.6). La ligne verticale marque le début de condensation de volatils à la surface.

n°	A_s	M_{ini}/M_{TA}	$X^i_{CH_4}$	$X^A_{CH_4}$	M_A/M_{TA} (% of CH_4)	M_C/M_{TA} (% of CH_4)
28	0.2	1	1%	5%	0.03 (24%)	0
29	0.2	1	0%	0%	0.02	0
30	0.2	2	1%	5%	0.04 (39%)	0.05 (97%)
31	0.2	2	0%	0%	0.02	0
32	0.2	5	1%	5%	0.18 (9%)	0.17 (81%)
33	0.2	5	0%	0%	0.77	1.27
34	0.2	7	1%	5%	0.76 (5%)	0.15 (59%)
35	0.2	8	1%	5%	1.42 (11%)	0
36	0.2	10	1%	5%	2.91 (9%)	0
37	0.2	10	0%	0%	0.8	6.25
38	0.1	1	1%	5%	0.03 (25%)	0
39	0.3	1	1%	5%	0.04 (32%)	0.8 (97%)
40	0.3	5	1%	5%	0.19 (5%)	0.22 (74%)
41	0.3	1	0%	0%	0.02	0
42	0.5	1	1%	5%	0.03 (17%)	0.25 (94%)
43	0.5	5	1%	5%	0.17 (0.05%)	0.31 (67%)
44	0.5	1	0%	0%	0.03	0
45	0.7	1	0%	0%	0.06	0.8
46	0.2	1	1%	10%	0.04 (62%)	0
47	0.2	2	1%	10%	0.04 (35%)	0.09 (97%)
48	0.2	5	1%	10%	0.15 (10%)	0.23 (85%)
49	0.2	10	1%	10%	2.75 (13%)	0

TABLE 4.6 – Liste de paramètres et les résultats pour des simulations de l'évolution d'une atmosphère sur Titan pendant le LHB. $X^i_{CH_4}$ et $X^A_{CH_4}$ représentent la fraction massique de CH_4 dans l'impacteur et dans l'atmosphère initiale. Dans toutes les simulations, le réservoir de NH_3 est décrit par le cas C avec X_{NH_3}=5% et h_c=5 km. M_A est la masse atmosphérique finale, M_C est la masse finale des volatils condensés à la surface de titan, M_{TA} est la masse atmosphérique actuelle de Titan.

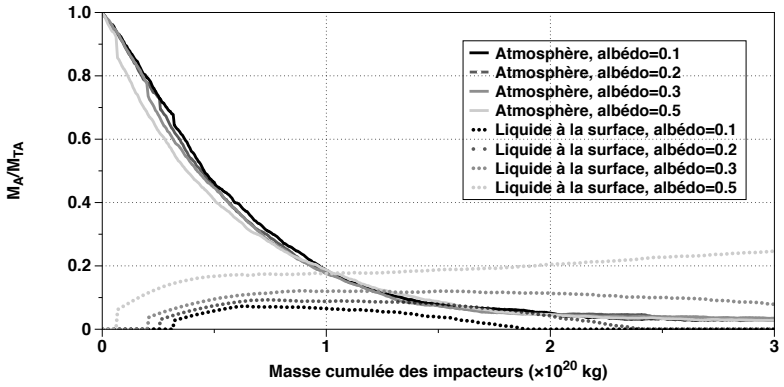

FIGURE 4.18 – Évolution des masses de volatils pendant le LHB pour des albédos de surface de 0.1, 0.2, 0.3 et 0.5.

pression atteint une valeur de ∼1.1 bar, une partie des volatils se condense et forme un réservoir liquide à la surface (Fig. 4.19). Ces réservoirs liquides sont principalement composés de CH_4, alors que la phase vapeur est dominée par le N_2. Pour la série de simulations montrée sur la Figure 4.19, une masse d'atmosphère comparable à la masse atmosphérique actuelle de Titan est conservée uniquement si la masse atmosphérique initiale est de l'ordre de 7 M_{TA}.

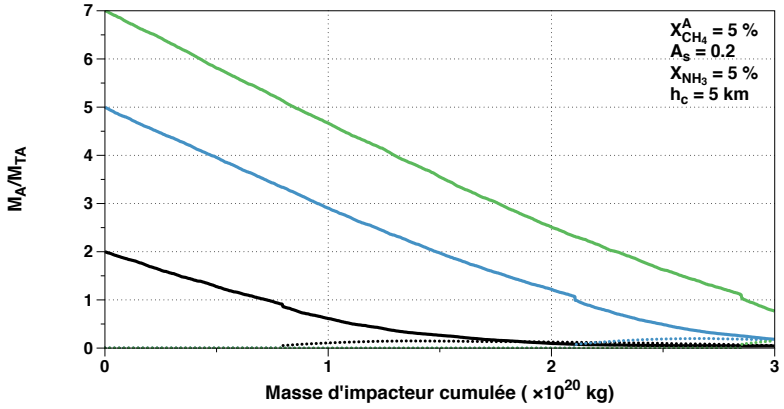

FIGURE 4.19 – Évolution des masses de volatils pendant le LHB pour plusieurs masses d'atmosphère initiales. Les lignes continues représentent l'évolution des masses atmosphériques et les lignes en pointillés l'évolution des volatils condensés à la surface.

La figure 4.20 compare l'évolution des masses des volatils pour différentes fractions initiales de CH_4. Lorsque ces fractions sont égales à 5 ou 10 % les évolutions atmosphériques sont comparables. Le moment de condensation des liquides ainsi que leur quantité sont les deux seules diffèrences entre ces simulations. Par exemple, la simulation où le CH_4 est le plus abondant a plus de liquide à la surface, puisque c'est l'espèce chimique qui condense préférentiellement. L'atmosphère composée uniquement de N_2 est moins érodée. A la différence des simulations précédentes, un réservoir liquide est maintenu à la surface pendant tout le LHB et la pression de surface demeure à la pression de saturation. En raison d'une pression de surface est plus basse que dans les simulations précédentes, l'érosion atmosphérique est moins efficace (voir Fig. 4.13 (a)), ce qui requiert initialement moins

de volatils à la surface de Titan pour conserver une atmosphère de masse d'environ 1 M_{TA}.

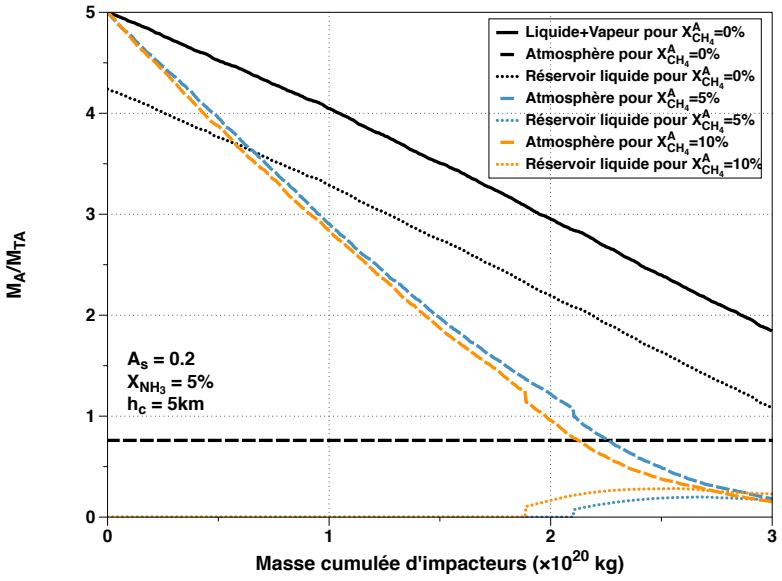

FIGURE 4.20 – Évolution des masses de volatils pendant le LHB pour des atmosphères initiales $\times 5$ M_{TA}, pour trois fractions de CH_4 initiales, un albédo de surface de 0.2 et un réservoir de surface de NH_3 du cas C, avec X_{NH_3}=5% et h_c=5 km.

La Figure. 4.21 présente un cas extrême avec un albédo de 0.7 et sans CH_4, où l'essentiel du N_2 reste gelé à la surface de Titan pendant tout le LHB. Pour ces conditions de surface, Titan reste gelé pendant toute la simulation. A cause une pression à la surface extrêmement faible, l'érosion atmosphérique est peu efficace et l'atmosphère est globalement maintenue durant le LHB.

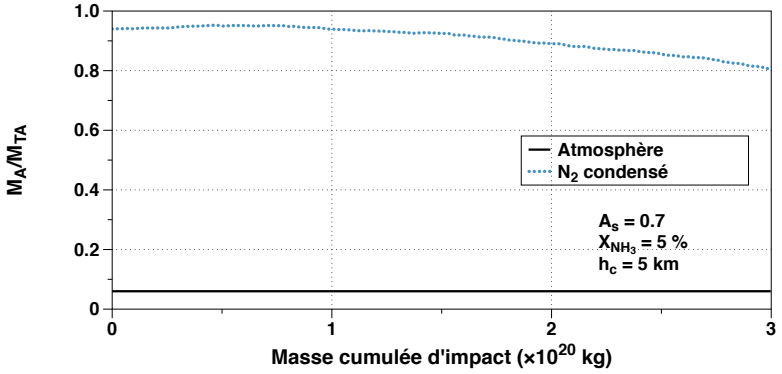

FIGURE 4.21 – Évolution des masses de volatils pendant le LHB pour un albédo de surface de 0.7 et une masse initiale de N_2 équivalente à la masse actuelle de l'atmosphère de Titan.

4.4 Discussion

Dans cette étude, nous avons élargi le scénario proposé par Sekine *et al.* (2011) afin d'inclure une distribution d'impacteurs caractéristiques de LHB et une large gamme de conditions de température et de composition à la surface de Titan au début de LHB. En implémentant une approche qui utilise les lois paramétrées pour le dégazage et l'érosion de l'atmosphère par impact, ainsi qu'en tenant compte de la variation de la température avec la pression atmosphérique ainsi que de la condensation de gaz à la surface de Titan, nous trouvons des résultats similaires à ceux de Sekine *et al.* (2011) pour des albédos de surface élevés ($A_s \geq 0.7$) et des fractions constantes de NH_3 ($\sim$2%) dans la croûte de Titan. En prenant en compte l'appauvrissement progressif par impact (cas B et C), qui n'était pas considéré dans Sekine *et al.* (2011), cette étude confirme que pour un albédo de surface élevé ($A_s \geq 0.7$), une masse de N_2 équivalente à la masse actuelle de l'atmosphère de Titan peut être générée par impact uniquement si la couche de surface présente un enrichissement supérieur à 2% en NH_3 sur une épaisseur de 50 km à partir de la surface. Pour des valeurs d'albédos plus faibles, des enrichissements plus importants en NH_3 sont nécessaires : par exemple, pour A_s=0.2, un enrichissement de X_{NH_3}=5% est indispensable pour générer une atmosphère massive de N_2.

Avoir une couche d'épaisseur de 50 à 100 km enrichie en NH_3 au début de LHB n'est possible que si Titan n'était pas différentié au moment du LHB. Si les couches supérieurs fondent au moment de l'accrétion du satellite, ce qui est suggéré par les modèles récents (e.g. Monteux *et al.*, 2014), le NH_3 qui y est initialement présent se concentrera en phase liquide. La croûte de glace qui se forme au-dessus de cet océan est par conséquent appauvrie en NH_3, mais une fraction de cet ammoniaque pourrait y être éventuellement injectée pendant la mise en place d'une activité cryovolcanique (Choukroun et Grasset, 2010). Il semble cependant improbable que ce type d'activité génère des épaisseurs de croûte enrichie supérieures à 5-10 km.

En supposant l'hypothèse d'un Titan différencié au moment du LHB, les résultats de cette étude montrent qu'à part un cas avec un albédo élevé (A_s=0.7), les atmosphères à la surface de Titan sont érodées pendant le LHB. Ce résultat ne dépend pas de la masse initiale de l'atmosphère, ni de la fraction initiale de CH_4 dans ces atmosphères. L'érosion est donc le processus clé qui contrôle l'évolution de l'atmosphère de Titan pendant cette période et a il été implémentée ici en utilisant la paramétrisation de Shuvalov (2009). La comparaison avec les résultats de Korycansky et Zahnle (2011) suggère qu'il est possible que ce modèle, initialement développé pour la Terre, surestime l'érosion atmosphérique par impact sur Titan pour les plus grands impacteurs. Afin de tester la sensibilité de notre modèle à la paramétrisation de Shuvalov (2009), des simulations où la masse érodée a été arbitrairement divisée par 2, 3 et 5 ont été effectuées. L'érosion atmosphérique est contrebalancée dans le cas où l'érosion est divisée par 3, pour le cas C le plus enrichi (X_{NH_3}=5% et h_c=5 km). Ces tests indiquent que les résultats de cette étude sont modifiés uniquement si la paramétrisation de Shuvalov (2009) surestime considérablement l'érosion atmosphérique par impact dans le cas de Titan. Un flux d'impacts plus faible que celui proposé par Charnoz *et al.* (2009) limiterait également l'érosion atmosphérique. Comme le suggère le travail de Nimmo et Korycansky (2012), la masse totale d'impacteurs délivrée pendant le LHB pourrait être $\sim$10 fois plus faible que celle estimée par le modèle de Nice (Charnoz *et al.*, 2009; Barr *et al.*, 2010). Dans ce cas, l'érosion de l'atmosphère préexistante sur Titan serait considérablement réduite. En revanche, l'émergence

d'une atmosphère massive serait compromise pour les cas les plus favorables à ce processus.

Notre modèle ne prend pas en compte l'érosion du matériel de surface par impact. Pour des simulations où la masse initiale de l'atmosphère est 7 fois plus importante que la masse actuelle de l'atmosphère de Titan, la fraction de liquide à la surface du satellite n'excède pas 16%. L'érosion de ce matériel est donc négligeable. Pour des masses atmosphériques initialement plus faibles (1-5 M_{TA}), une atmosphère massive n'est de toute manière pas préservée à la fin des simulations. Prendre en compte ce phénomène ne change donc pas les conclusions. Pour des cas d'albédos élevés (A_s=0.7), la plupart des volatils sont condensés à la surface du satellite à cause de la faible pression de saturation. Ce sont les seuls cas où l'érosion du matériel de surface par impact aurait une influence non négligeable sur les résultats. Ces simulations doivent donc être abordées avec prudence. En effet, l'étude de Nimmo et Korycansky (2012) a montré que l'érosion par impact de la surface peut être considérable pendant le LHB. Par conséquent, même dans un cas favorable au maintien d'une atmosphère, avec un albédo de surface élevé, il est possible de perdre une quantité importante de N_2 par érosion de surface.

Un autre aspect critique des simulations est la masse de volatils délivrée pour chaque impact. Dans cette étude, uniquement la masse de CH_4 délivrée par impact est considérée. Or, il est également possible qu'une quantité non négligeable de méthane soit emprisonnée dans la croûte de Titan sous forme de clathrates (Osegovic et Max, 2005; Tobie *et al.*, 2006, 2012). Les pressions et les températures atteintes pendant les impacts sont suffisantes pour déstabiliser les clathrates et libérer le méthane à la surface. Les terrains intacts représentent un peu plus de 40 % de la surface de Titan pour le cas où l'atmosphère initiale est 10 fois plus massive que l'atmosphère actuelle de Titan. Cette fraction tombe à moins de 1% si, initialement, Titan n'avait pas d'atmosphère (voir Fig. 4.14). Même si le dégazage d'un réservoir de clathrates est différent du dégazage de NH_3 implémenté dans cette étude, on s'attend à observer qu'une fraction importante de CH_4, initialement présent dans la croûte de Titan, soit dégazée vers l'atmosphère. Si une croûte de clathrates avait déjà été formée à cette époque sur Titan, la majorité de ce réservoir serait déstabilisée et un océan de méthane liquide de quelques centaines de mètres de profondeur pourrait être accumulé à la surface de Titan.

D'autres gaz présents dans les comètes ont des fractions plus élevées que le NH_3 ou le CH_4, par exemple le CO ou le CO_2, et peuvent également affecter l'équilibre radiatif de l'atmosphère. La faible teneur en CO dans l'atmosphère actuelle de Titan (Baines *et al.*, 2006; Wong, 2002) suggère que soit une faible quantité de CO a été délivrée sur Titan, soit un processus efficace, encore indéterminé, a détruit cette molécule. Le CO_2 apporté par les impacts ou bien converti à partir de CO pendant les impacts (Ishimaru *et al.*, 2011), restera dans la phase condensée et n'affectera donc pas l'équilibre radiatif de l'atmosphère. Il reste cependant nécessaire de faire des études plus approfondies sur l'influence de ces espèces chimiques et leur évolution dans l'atmosphère de Titan.

Les équilibres de masses atmosphériques entre l'apport du gaz et l'érosion de l'atmosphère par impact sont sensibles au diamètre des impacteurs (voir section 4.2.3). Par conséquent, ces résultats dépendent également de la distribution de taille d'impact choisie. Ici la distribution de Charnoz *et al.* (2009) est dérivée à partir du modèle de Nice et la cratèrisation de Japet. En considérant une

atmosphère de 1.5 bar (voir Fig. 4.13 (a)) la masse d'impacteurs pour lesquels l'équilibre entre l'apport et l'érosion atmosphérique est positif (d_i <6 km) est uniquement de 0.03% de la masse totale de LHB. Cette fraction devrait atteindre au moins 50% afin de limiter l'érosion et de générer une atmosphère, ce qui implique un changement considérable dans la distribution de la taille d'impacts. Des débris secondaires, issus d'un impact géant dans le système de Saturne (e.g. Levison *et al.*, 2011; Asphaug et Reufer, 2013) pourrait fournir une grande quantité de petits impacteurs (Nakamura et Fujiwara, 1991). Hypérion pourrait être issu de ce type d'impact (Farinella *et al.*, 1997; Dobrovolskis et Lissauer, 2004). La masse totale de débris générée à partir d'un tel impact pourrait être comprise entre $\sim 10^{19}$kg et $\sim 10^{20}$kg, ce qui est comparable à la masse d'impacteurs apportée sur Titan pendant le LHB. Ces débris auraient une vitesse d'impact plus faible (<4 km.s^{-1}), ce qui conduirait à moins d'érosion atmosphérique, mais également moins de dégazage, puisque la pression maximale à l'impact est à peine supérieure à 8 GPa (pression atteinte pour des vitesses d'impact de 3.4 km.s^{-1}).

Des impacteurs de grand diamètre pourraient également être plus nombreux que ce qui a été supposé ici. D'après Zahnle *et al.* (2014), des impacteurs dont le diamètre dépasse $\sim$ 13 km avec une vitesse d'impact de 11 km.s^{-1} peuvent traverser la croûte de glace, et potentiellement pourraient provoquer un dégazage massif de l'océan interne (Tobie *et al.*, 2012). Ce type d'événement pourrait provoquer la formation d'une atmosphère, ce qui indiquerait que quelques impacts de grand diamètre seraient plus favorables à la formation d'une atmosphère qu'un flux continu d'impacts de tailles intermédiaires. Une approche complète, qui prends en compte la dynamique de l'impact ainsi que le couplage entre l'océan interne, la croûte de glace et l'atmosphère est nécessaire pour explorer les conséquences d'un impact géant sur l'atmosphère de Titan.

4.5 Conclusion

Nous avons montré que la formation d'une atmosphère dont la masse est équivalente à l'atmosphère actuelle de Titan est peu probable pendant le LHB. Une atmosphère riche en N_2 n'est générée par impact que pour des réservoirs de NH_3 d'au moins 50 km d'épaisseur avec un enrichissement de 2%, ce qui implique un Titan indifférencié au moment du LHB. Nous montrons également qu'il est possible de générer une masse de N_2 équivalente à la masse actuelle de l'atmosphère de Titan uniquement pour des albédos de surface élevés qui conduisent à une faible pression de saturation de volatils et uniquement si la perte de matériel de surface par impact est limitée. Des études supplémentaires sont nécessaires afin de contraindre l'évolution des espèces chimiques contenant de l'azote sur Titan primitif, en couplant leur évolution chimique dans l'atmosphère et dans la croûte de Titan.

Les atmosphères préexistantes sont principalement érodés par impact pendant le LHB, sauf pour des cas où l'albédo de surface est élevé ($A_s \geq 0.6$). L'érosion dépends de la pression de surface, qui à son tour dépend principalement de l'albedo et de la fraction de méthane dans l'atmosphère. Afin de conserver une atmosphère dont la masse est comparable à l'atmosphère actuelle de Titan pour des albédos $\sim$ 0.2 et des fractions de méthane initiales entre 0% et 5%, l'atmosphère initiale

d'avant le LHB devrait être de 5 à 7 fois plus massive que celle d'aujourd'hui.

Icarus 257 (2015) 324–335

Contents lists available at ScienceDirect

Icarus

journal homepage: www.elsevier.com/locate/icarus

Evolution of Titan's atmosphere during the Late Heavy Bombardment

Nadejda Marounina [a,*], Gabriel Tobie [a], Sabrina Carpy [a], Julien Monteux [a,b], Benjamin Charnay [c], Olivier Grasset [a]

[a] Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, Université de Nantes, CNRS, UMR-6112, 2, rue de la Houssinière, 44322 Nantes cedex 03, France
[b] Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal – CNRS – IRD, OPGC, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand, France
[c] Virtual Planetary Laboratory, University of Washington, Seattle, WA 98195, USA

ARTICLE INFO

Article history:
Received 4 November 2014
Revised 20 April 2015
Accepted 11 May 2015
Available online 19 May 2015

Keywords:
Titan, atmosphere
Impact processes
Atmosphere, evolution

ABSTRACT

The mass and composition of Titan's massive atmosphere, which is dominated by N_2 and CH_4 at present, have probably varied all along its history owing to a combination of exogenous and endogenous processes. In the present study, we investigate its fate during the Late Heavy Bombardment (LHB) by modeling the competitive loss and supply of volatiles by cometary impacts and their consequences on the atmospheric balance. For surface albedos ranging between 0.1 and 0.7, we examine the emergence of an atmosphere during the LHB as well as the evolution of a primitive atmosphere with various masses and compositions prior to this event, accounting for impact-induced crustal NH_3–N_2 conversion and subsequent outgassing as well as impact-induced atmospheric erosion. By considering an impactor population characteristic of the LHB, we show that the generation of a N_2-rich atmosphere with a mass equivalent to the present-day one requires ammonia mass fraction of 2–5%, depending on surface albedos, in an icy layer of at least 50 km below the surface, implying an undifferentiated interior at the time of LHB. Except for high surface albedos ($A_S \geqslant 0.7$) where most of the released N_2 remain frozen at the surface, our calculations indicate that the high-velocity impacts led to a strong atmospheric erosion. For a differentiated Titan with a thin ammonia-enriched crust ($\leqslant$5 km) and $A_S < 0.6$, any atmosphere pre-existing before the LHB should be more than 5 times more massive than at present, in order to sustain an atmosphere equivalent to the present-day one. This implies that either a massive atmosphere was formed on Titan during its accretion or that the nitrogen-rich atmosphere was generated after the LHB.
© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Saturn's largest satellite Titan is the only satellite in the Solar System possessing a dense atmosphere. Presently, it is composed predominantly of N_2 (~98%) and CH_4 (~2%) (e.g. Griffith et al., 2013). However, this atmospheric composition has probably varied through time since the accretion of the satellite due to various external and internal processes. Owing to continuous photochemical destruction and atmospheric escape, the lifetime of atmospheric methane is currently of the order of ~20 Ma (e.g. Griffith et al., 2013). Moreover, the isotopic $^{13}C/^{12}C$ ratio in CH_4, measured by the mass spectrometer of the Huygens probe (GCMS) (Niemann et al., 2010), indicates that the present-day methane is not fractionated relative to Solar System standards, implying that it has been recently injected in the atmosphere (less than 1 Gyr ago (Mandt et al., 2012)).

The origin of N_2 is probably more ancient. The main constraint on its origin is provided by the $^{36}Ar/N_2$ ratio measured by the Huygens GCMS (~2.7×10^{-7}, Niemann et al. (2010)), which is ~3×10^5 times smaller than the solar value (Owen, 1982). As N_2 and ^{36}Ar should be trapped in similar rates either by direct condensation or clathration in the solar nebula (Owen, 1982; Mousis et al., 2002), this low value indicates that the nitrogen was not originally captured as N_2 but as easily condensible nitrogen compounds such as NH_3 (Atreya et al., 2009). Moreover, Mandt et al. (2014) showed that the $^{14}N/^{15}N$ ratio measured in Titan's N_2 (Niemann et al., 2010) is consistent with isotopic ratio recently inferred from NH_2 radicals produced by the photodissociation of NH_3 in comets (Rousselot et al., 2014; Shinnaka et al., 2014), providing additional evidence for ammonia as the main source of nitrogen on Titan. Several mechanisms have been proposed to explain the conversion of NH_3 into N_2 at Titan's conditions: photochemical conversion (Atreya et al., 1978), impact-induced conversion in the atmosphere (McKay et al., 1988; Ishimaru et al., 2011) or in a NH_3-enriched icy crust (Sekine et al., 2011), as well as endogenic processes (Glein

* Corresponding author.

http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2015.05.011
0019-1035/© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

et al., 2009; Tobie et al., 2012). Here we focus on the conversion proposed by Sekine et al. (2011).

Delivery of volatiles by impact has likely occurred all along Titan's history (Griffith and Zahnle, 1995), with more intense flux during the accretion period and the Late Heavy Bombardment (LHB). Following the Nice model (Gomes et al., 2005; Morbidelli et al., 2005; Tsiganis et al., 2005), this intense bombardment would have affected the entire Solar System, due to the destabilization of the planetesimal disk beyond Neptune's orbit. Because of the gravitational focusing of Saturn (Zahnle et al., 2003), the cumulative mass delivered on Titan during the LHB is estimated to 3×10^{20} kg (Barr et al., 2010). This intense bombardment, characterized by high impact velocities ($\gg v_{esc}$, the escape velocity of the planet or the satellite), may have supplied a huge amount of volatiles (e.g. CH_4 and NH_3) either by direct contribution from impactor volatilization or by impact-induced degassing of Titan's crust, as suggested by Sekine et al. (2011). High-velocity impactors are also expected to erode the atmosphere during the impact. Studies of impact-induced atmospheric erosion based either on analytic approaches or numerical simulations have been mostly focused on Mars and the Earth (Melosh and Vickery, 1989; Svetsov, 2000, 2007; Genda and Abe, 2005; Shuvalov, 2009). Parameterizations of impact-induced erosion were used by Pham et al. (2011) and de Niem et al. (2012) to investigate the atmospheric balance between erosion and volatile supply during the LHB on Mars, Earth and Venus. Here we follow a similar approach for Titan, combining a pressure-induced ammonia conversion from Sekine et al. (2011) and a parameterization of atmospheric erosion by impact from Shuvalov (2010).

To investigate the predominant mechanism that governs the fate of Titan's atmosphere during the LHB, we combine a stochastic approach for the impactor sampling and we monitor the atmospheric mass balance between the supply of N_2 and CH_4 by both impactor and crustal degassing and atmospheric erosion induced by impact. At pressures and temperatures expected on Titan, part of the supplied volatiles may condense at the surface. To estimate the partitioning between the volatiles in the atmosphere and those condensed at the surface, we implemented the atmospheric model developed by Lorenz et al. (1999) including radiative and gas–liquid equilibrium. In the particular case of a pure N_2 atmosphere, we use the atmospheric equilibrium constrained from 3D GCM simulations.

A detailed description of the model is provided in the following section. Simulations of the evolution of Titan's atmosphere during the LHB, considering a wide range of initial conditions, are presented in Section 3. Implications for the origin and evolution of Titan's atmosphere are discussed in Section 4 and our conclusions are summarized in Section 5.

2. Model description

2.1. Model of the atmospheric equilibrium

The composition of Titan's atmosphere may have varied throughout Titan's history. As the mass and composition of Titan's atmosphere before the LHB is uncertain, we consider various initial conditions prior to the LHB. The presence of methane in Titan's atmosphere might only be recent and/or episodic (Tobie et al., 2006; Mandt et al., 2012). It is therefore possible that the atmosphere was composed solely of nitrogen at the time of the LHB. Then we consider either pure N_2 or N_2–CH_4 atmospheres up to 10 times Titan's present-day atmospheric mass. To model the radiative balance as well as the thermodynamic equilibrium between atmospheric and surface volatile reservoirs, we adopt two different modeling approaches for pure N_2 and mixed N_2–CH_4 atmosphere model as detailed hereafter.

2.1.1. Pure N_2 atmosphere

In the case of a pure N_2 atmosphere, the greenhouse effect is limited to collision-induced absorptions of N_2–N_2, as N_2 has no absorption band in the infrared and visible (Lorenz et al., 1997; Charnay et al., 2014). Equilibrium temperatures and pressures have been evaluated for surface albedos varying between 0.2 and 0.7 (see Table 1), from full 3D GCM simulations, using the Generic LMDZ code employed and described in Charnay et al. (2014), accounting for Rayleigh scattering by N_2 and N_2 condensation and precipitation at the surface. These simulations showed that the greenhouse effect is counterbalanced by the increase of atmospheric albedo due to Rayleigh diffusion, so that the surface temperature is mostly determined by the surface albedo. Moreover, although the condensation of N_2 and the atmospheric pressure are mostly controlled by the pole temperature, the GCM simulations showed that the average surface temperature remains a good parameter to predict the average atmospheric pressure and hence the average amount of condensed N_2 at the surface. For a surface albedo A_s lower than 0.68, the surface temperature is above the freezing point and atmospheric N_2 is in equilibrium with liquid N_2 at the surface. For $A_s > 0.68$, the atmospheric N_2 is in equilibrium with solid N_2. Atmospheric pressures displayed in Table 1 correspond to saturation pressures of N_2. Any excess of N_2 is condensed at the surface. Although latitudinal variations of nitrogen condensation are expected based on GCM simulations (Charnay et al., 2014), we assume a uniform distribution of solids or liquids at the surface, and we consider the average temperature and pressure as representative of the surface conditions. When the atmospheric pressure drops below the saturation pressure, the surface temperature is maintained at the same value i.e. the value predicted and displayed in Table 1, for a given surface albedo. As the greenhouse effect is very small (~1–2 K), assuming a constant temperature once the pressure is below the saturation pressure remains a very good approximation.

2.1.2. N_2–CH_4 atmosphere

Once CH_4 is incorporated, the radiative equilibrium and the thermal structure of the atmosphere is significantly affected. In addition to the N_2–N_2 collision-induced absorption, those of CH_4–N_2 and N_2–H_2 (resulting from CH_4 dissociation) as well as absorption of sunlight by CH_4 and photochemical haze in the upper atmosphere contribute to the radiative balance (McKay et al., 1999; Lorenz et al., 1999). To determine the atmospheric radiative equilibrium, we use the parameterized model of Lorenz et al. (1999), based on a semi-empirical gray radiative formulation. It requires the presence of a small amount of methane in the atmosphere and therefore cannot be applied to the pure N_2 case. For the thermodynamical equilibrium, the vapor phase is described by an ideal gas. The liquid phase is described following the regular solution theory (Thompson, 1985; McKay et al., 1999) using the saturation

Table 1
Average surface pressure, P_S, and temperature, T_S, as a function of surface albedo, A_s, evaluated using GCM simulations for a pure N_2 atmosphere.

A_s	P_s (bar)	T_s (K)	Nitrogen condensed state
0.2	1.14	79.9	Liquid
0.3	0.89	77.5	Liquid
0.4	0.63	75.1	Liquid
0.5	0.41	72.0	Liquid
0.6	0.21	67.2	Liquid
0.7	0.09	61.7	Solid

vapor pressures from NIST Chemistry WebBook (Linstrom and Mallard, 2015).

2.2. Volatile supply by impact

During an impact, volatile compounds can be released in the atmosphere by degassing of both impactor and target materials. The amount of released volatiles depends on their compositions as well as on the impact-induced pressure increase. In the present study, we consider only the release of N_2 and CH_4. We consider an impact-induced conversion scenario of NH_3 into N_2 following Sekine et al. (2011). NH_3 is assumed to be the only source of nitrogen, as it is the main N-bearing molecule detected in comets (e.g. Bockelée-Morvan and Crovisier, 2004). In the following, we discuss the abundances and the localization of the chemical species of interest and the parametrization of the conversion of the NH_3 into N_2 in the impactor and in the Titan's icy crust.

2.2.1. Volatile content of the impactor and the target

Assuming a cometary composition for the LHB impactors, NH_3 and CH_4 concentrations vary typically between 0.5% and 1%, 0.1% and 1% relative to bulk water (Bockelée-Morvan and Crovisier, 2004), respectively. In our model, the mass fractions are fixed to 1% for NH_3 and to 0% or 1% for CH_4. Other volatiles such as CO, CO_2, HCN, and H_2S, which are also present in significant abundances in comets and might be converted upon impacts are, for simplicity, not considered in our model.

The composition of the target (i.e. Titan's crust) is determined by the composition of the primordial bricks that formed Titan as well as by chemical differentiation processes subsequent to the accretion of the satellite. Abundance of ammonia in Enceladus' plume (Waite et al., 2009), volatile enrichments in Saturn's atmosphere (Hersant et al., 2008) and models of Saturn's subnebula (e.g. Alibert and Mousis, 2007) suggest that Titan's building blocks contained typically between ~1% and 5% of NH_3. If Titan was undifferentiated at the time of the LHB, NH_3 would be rather uniformly distributed in the interior and the concentration of the outer layer would be equivalent to the primordial value. If Titan was differentiated, NH_3 would be mostly contained in the subsurface ocean owing to the high solubility of ammonia into liquid water (Grasset et al., 2000; Tobie et al., 2012). However, even in this condition, some NH_3 might have been incorporated into the crust by intrusion of ammonia-enriched liquids (Kargel, 1991; Fortes et al., 2007; Choukroun and Grasset, 2010). To encompass various differentiation states for Titan's interior at the time of the LHB, either homogeneous distribution of NH_3 or NH_3-enriched icy crust of 1-to-5-km thickness must be considered, with ammonia mass fractions ranging between 1% and 5%.

2.2.2. Degassing by impact

For a fixed ammonia content, the amount of N_2 that is degassed upon an impact depends on the pressure increase and the volume affected by the impact (see Fig. 1). During an impact, the kinetic energy of the impactor is transferred to the satellite as a shock wave that propagates downward in the target and upward in the projectile. Two domains can be considered (Croft, 1982). The first domain is a truncated spherical zone called an isobaric core. It is a zone below the target surface where the pressure is constant. The burial depth of the isobaric core depends on the impactor velocity. Beyond the isobaric core limit, the shock wave attenuates and pressure decays following a power law, where the exponent also depends on the impactor velocity. The distribution of the impact pressure also depends on the impact angle (e.g. Pierazzo, 2000; Kraus et al., 2011). Here, we consider only vertical impacts, which maximize impact-induced degassing.

The impact-induced pressure increase in the isobaric core can be expressed as (Senshu, 2002):

$$P_{ic} = \frac{\rho_t}{2} v_i \left[C_t + \frac{1}{2} S_t v_i \right], \quad \text{for } r < R_{ic}, \tag{1}$$

where ρ_t is the density of the icy crust, C_t its bulk sound wave velocity, S_t a dimensionless constant, v_i the velocity of the impactor immediately above the impact site in m s^{-1}, r the distance from the center of the isobaric core and R_{ic} is the radius of the isobaric core. Material constants for pure water ice are summarized in Table 2. To account for the deceleration of the impactor owing to the atmospheric drag, the impactor velocity is computed following Svetsov (2000):

$$v_i = v_0 \exp\left(-\frac{\rho_{atm}}{\rho_i} \left(\frac{H}{2r_i} + \frac{4H^2 \rho_{atm}^{1/2}}{3r_i^2 \rho_i^{1/2}} + \frac{2H^3 \rho_{atm}}{r_i^3 \rho_i} \right) \right), \tag{2}$$

where v_0 is the initial impactor velocity before entering Titan's atmosphere, ρ_{atm} the atmospheric density, ρ_i is the density of the impactor, hereafter considered equal to the density of pure water ice (see Table 2), and H is the atmospheric scale height $H = RT_s/(Mg_T)$ where R is the ideal gas constant, T_s is the surface temperature, M is the mean molar molecular mass of the atmosphere and g_T is Titan's surface gravity (see Table 2). When the velocity computed with Eq. (2) is equal to zero, the impactor is considered to be disintegrated into the atmosphere. Otherwise, the impactor hits the surface with the velocity v_i.

The size of the isobaric core depends on the size of the impactor, the impactor velocity and the physical properties of the compressed material, e.g. porosity or composition (Davison et al., 2010; Barr and Citron, 2011). To characterize the isobaric core radius R_{ic} and burial z_{ic}, we use scaling laws from Kraus et al. (2011), for pure water ice:

$$\log_{10}\left(\frac{R_{ic}}{r_i}\right) = 0.22 - 0.18\log_{10}(v_i/1000), \tag{3}$$

where r_i is the radius of the impactor. The depth of the burial of the isobaric core z_{ic} is described by:

$$\log_{10}\left(\frac{z_{ic}}{r_i}\right) = -0.17 - 0.09\log_{10}(v_i/1000). \tag{4}$$

Outside the isobaric core, the pressure decreases with distance (Croft, 1982; Pierazzo and Melosh, 2000):

$$P(r) = P_{ic}\left(\frac{r}{R_{ic}}\right)^{-n}, \quad \text{for } r > R_{ic}, \tag{5}$$

with n being defined as (Kraus et al., 2011):

$$n = 2.9 + 0.47\log_{10}(v_i/1000). \tag{6}$$

Finally, the total amount of N_2 produced from NH_3 dissociation is determined using the N_2 production efficiency f, taken from Sekine et al. (2011):

$$f = \begin{cases} 0\%, & \text{for } 0 < P < 8 \text{ GPa}, \\ 100 \times \frac{P-8}{23-8}\%, & \text{for } 8 < P < 23 \text{ GPa}, \\ 100\%, & \text{for } P > 23 \text{ GPa}. \end{cases} \tag{7}$$

For the impactor, we assume a uniform pressure equal to the isobaric core pressure. CH_4 contained in the impactor – if any – is assumed to be entirely released into the atmosphere.

2.3. Atmospheric erosion by impact

When entering the atmosphere, the impactor induces an atmospheric escape following two major processes: (i) Along its trajectory through the atmosphere, the impactor forms a rarefied hot

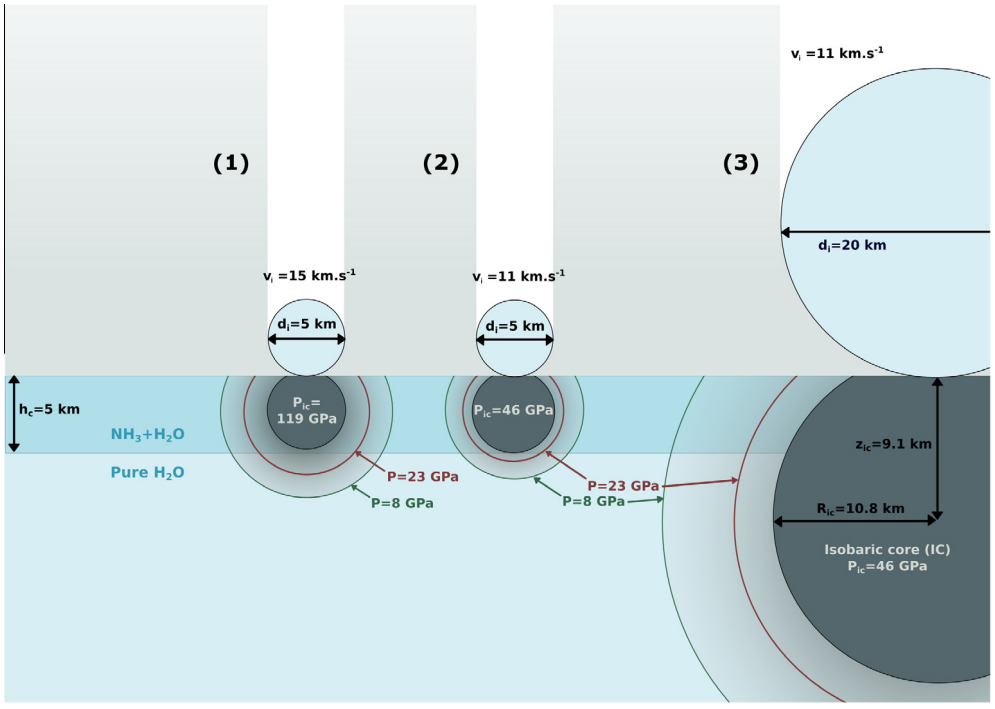

Fig. 1. Schematic representation at scale of the impact pressure field, as considered in this study, for two impactor sizes: $d_i = 5$ km and 20 km and two impactor velocities: $v_i = 11$ km s^{-1} and 15 km s^{-1}, hitting a NH_3-enriched icy layer of thickness h_c. The impact-induced pressure field remains nearly constant in a region beneath the impact site, called isobaric core, characterized by its radius R_{ic} and the depth of its center below the surface, z_{ic}. The comparison between case (1) and case (2) shows the influence of the impact velocity on the impact-induced pressure field: owing to higher impact velocity in case (1), the pressure inside the isobaric core is higher and the decay pressure zone is larger. As shown by comparing case (2) and case (3), a greater impactor increases the size of the isobaric core but does not affect the peak pressure.

Table 2
Physical constants for the numerical modelisation.

Parameter	Name	Value	Reference
R_T	Titan's radius	2575 km	
g_T	Titan's gravity	1.35 m s^{-2}	
v_{esc}	Escape velocity	2639 m s^{-2}	
M_{TA}	Titan's present day atmospheric mass	$9.2 \cdot 10^{18}$ kg	Niemann et al. (2010)
ρ_t	Density of the icy crust (target)	917 kg m^{-3}	Stewart (2005)
ρ_i	Density of the impactor	917 kg m^{-3}	Stewart (2005)
C_t	Bulk sound wave velocity in water ice	3610 m s^{-1}	Stewart (2005)
S_t	Non dimensional constant	0.92	Stewart (2005)

channel with a density that is 1–2 orders of magnitude lower than the ambient air density. The heated gas flow expands outward through this channel and is possibly ejected into space. (ii) When hitting the surface, an expanding plume develops above the impact site, where the gas molecules are also heated and can be accelerated upward to escape the gravity of Titan (see Shuvalov (2009) for more details). We describe these atmospheric erosion processes using the parameterization of Shuvalov (2009), initially built up for the Earth. This parameterization is valid for a broad range of atmospheric densities and impactor sizes compatible with LHB population and it has been adapted here to Titan.

According to hydrodynamic simulations of Shuvalov (2009), the normalized eroded mass χ_a is related to the impact erosion efficiency ξ defined respectively as:

$$\chi_a = \frac{m_a}{m_i}\frac{v_{esc}^2}{v_i^2 - v_{esc}^2}, \tag{8}$$

$$\xi = \frac{d_i^3 \rho_i}{H^3 \rho_{atm}}\frac{(v_i^2 - v_{esc}^2)}{v_{esc}^2}\frac{\rho_t}{(\rho_t + \rho_i)}, \tag{9}$$

with m_a the atmospheric mass escaped during the impact, m_i the impactor mass, d_i the impactor diameter and v_{esc} the escape velocity. By fitting simulation results obtained on a broad range of χ_a and ξ, Shuvalov (2010) proposed the following polynomial relationship:

$$\begin{aligned}\log_{10}(\chi_a) = &-6.375 + 5.239(\log_{10}(\xi)) - 2.121(\log_{10}(\xi))^2 \\ &+ 0.397(\log_{10}(\xi))^3 - 0.037(\log_{10}(\xi))^4 \\ &+ 0.0013(\log_{10}(\xi))^5.\end{aligned} \tag{10}$$

To adapt this parameterization to Titan, we compute ξ, then using Eq. (10) we find χ_a and finally m_a by replacing the parameters appropriate for Titan in each expression. The range of ξ values we encounter during the simulations is comparable to the range explored in Shuvalov (2009). In Fig. 2 we compare the atmospheric erosion obtained with the parametrization of Shuvalov (2009) to the hydrocode simulations of impact-induced erosion of Korycansky and Zahnle (2011), a study devoted to Titan. Fig. 2 presents the total amount of atmosphere that is eroded on Titan following the parameterization of Shuvalov (2009), as a function of the impactor diameter and for three different atmospheric pressures (15 bar, 1.5 bar, 0.01 bar) and an impact velocity of 10 km s^{-1}. For the case with 1.5 bar, we compare our calculations to the values obtained by Korycansky and Zahnle (2011) from hydrocode simulations. The parameterization of Shuvalov (2009) consider an eroded mass averaged over the impact angle. When compared to the simulations of Korycansky and Zahnle (2011) for fixed impact angle of 45° and 75°, and impactor diameters of 10 km, the atmospheric mass loss is comparable for the two studies. For larger impactors, there are some discrepancies between the two models, but the magnitudes remain comparable. Fig. 2 also illustrates that the erosion decreases rapidly with decreasing impactor sizes. This results in a more efficient deceleration of the smallest impactors by atmospheric drag, leading to a smaller

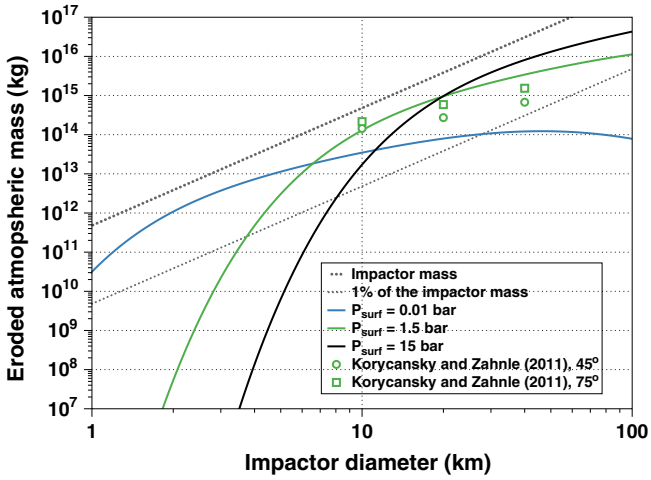

Fig. 2. Eroded atmospheric mass as a function of the impactor diameter for the model of Shuvalov (2009, 2010), for a v_0 = 10 km s^{-1}. Korycansky and Zahnle (2011) values are given for a present-day Titan's atmosphere, for a 2D plane-polar geometry calculations on a 800 × 1280 grid and v_0 = 10 km s^{-1}.

impact-induced plume. For impactors larger than ~50 km, the eroded atmospheric mass is limited by an asymptotic value corresponding to the atmospheric mass above the plane tangent to the satellite's surface.

2.4. Evolution by multi-impact

We implement the parametrizations described above into a multi-impact approach, using an impactor flux characteristic of the LHB event. Then, we integrate the evolution of the volatile reservoir throughout the LHB-era.

2.4.1. Multi-impact approach

To generate our LHB impactor population, we carried out a Monte-Carlo calculation. Sampling procedures for the impactor diameter, velocity and coordinates of the impact sites are adapted from Zahnle (2001) and Zahnle et al. (2003). Impactor diameters are chosen from a size distribution characteristic of the LHB and scaled to match the crater record on Iapetus (Charnoz et al., 2009). The velocity distribution follows a Gaussian distribution (Korycansky and Zahnle, 2011). Assuming an isotropic impact flux, the latitude and longitude of the impact site are randomly drawn. Parameters used to define the distributions are summarized in Table 3.

To limit the computation time, we assume a lower limit of 1 m for impactor diameters. We also prescribe an upper limit of 100 km. Above this value, the validity of the scaling laws used here becomes questionable because they do not include physical parameters that may influence the impact processes at large scales, such as the curvature of the satellite and its internal structure (Louzada and Stewart, 2009; Bruesch and Asphaug, 2004).

Table 3
Impactor sampling parameters. The Gaussian distribution of the impactor velocity v_0 is taken from Korycansky and Zahnle (2005).

Parameter	Distribution	Interval of sampling
d_i – impactor diameter	From Charnoz et al. (2009)	1 m to 100 km
v_0 – initial velocity of the impactor	Gaussian	11.3 km s^{-1} ± 4 km s^{-1} (1σ)
λ – longitude	Linear	0–360°
ϕ – latitude	cos(ϕ)	−90° to 90°

For each impact, we compute the velocity decrease due to atmospheric drag using Eq. (2), we determine the impact pressure field and corresponding degassing using Eqs. (1), (5) and (7) and the atmospheric mass loss using Eqs. (8)–(10). The new atmospheric equilibrium as well as the crustal NH_3 distribution are re-evaluated after each impact. The simulations are stopped when the total mass of impactors delivered to Titan reaches a value of ~3 × 10^{20} kg (Barr et al., 2010).

2.4.2. Subsurface distribution and numerical evolution of NH_3 reservoirs

The distribution of NH_3 at the time of the LHB is mostly governed by Titan's degree of differentiation, which is strongly related to its accretional history (e.g. Monteux et al., 2014). NH_3 could be either homogeneously distributed within an undifferentiated interior or mostly located in a chemically differentiated crust. To explore different possibilities, we consider different initial NH_3 distributions and simplified evolutions of NH_3 reservoirs summarized in the three following cases:

- Case A: we consider a uniform and constant distribution of NH_3 all along the simulation. This simplified case considers an infinite reservoir of NH_3.
- Case B: the reservoir is assumed initially uniform throughout a given thickness (up to 100 km), and the remaining fraction of ammonia is reevaluated after each impact as a function of depth. This one-dimensional approach allows us to take into account the averaged progressive depletion in ammonia as a function of depth during the simulation.
- Case C: a reservoir of limited depth (less than 5 km) is modeled as a spherical shell with a 0.1° spatial resolution in latitude and longitude. The spatial distribution of NH_3 is re-evaluated in each cell after an impact, assuming that the lost fraction of NH_3 is uniform over the cell volume. This two-dimensional approach allows us to record the local depletion in NH_3, but do not take into account the variations with depth. Fig. 3 shows an example of such distribution in the end of the simulation (no. 14, see Table 5). A full 3D evolution of the reservoir, including lateral and depth variation would be too much CPU time and therefore has not been considered here.

Case A considering an infinite NH_3 reservoir is used only to compare our results to those of Sekine et al. (2011). Case B can be used either for undifferentiated or differentiated interior, depending on the assumed thickness of NH_3 reservoir. Case C is valid only for relatively thin NH_3 reservoir (≤5 km), and therefore represents a differentiated interior case with a crust enriched in NH_3. For these three cases, the volume affected by impact is computed from Eqs. (1), (3), (4) and (5). The only difference between these three cases concerns the evolution of NH_3 distribution for each reservoir after an impact: no NH_3 depletion in Titan's interior for the case A, NH_3 depletion with depth for the case B and NH_3 depletion at Titan's surface, as displayed for case C in Fig. 3(a).

As the surface and atmospheric conditions on early Titan are unconstrained, we performed numerous simulations (49 in total) to cover a wide range of possible parameter values, such as the surface albedo, the size and concentration of crustal NH_3 reservoir, and the mass and composition of the pre-LHB atmosphere (see Table 4). For the surface albedo, we considered values ranging between 0.1 and 0.7. Except Enceladus and Triton, most of the icy moons has albedos comprised between 0.1 and 0.6. The present-day surface albedo on Titan is estimated between 0.1 and 0.2, its dark surface being mostly the consequences of deposition of photochemically-produced organics. In absence of methane in the past, no photochemical byproducts would accumulate, and

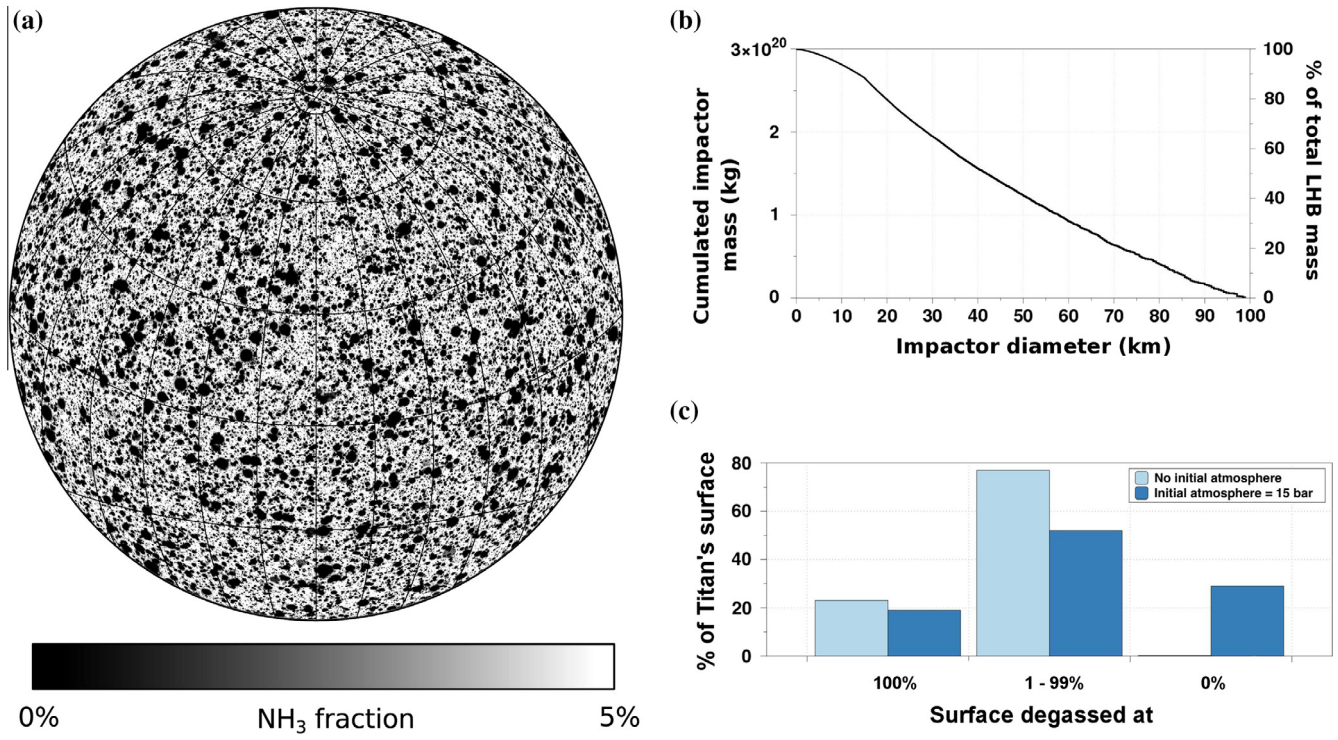

Fig. 3. (a) Distribution of the NH_3 at Titan's surface after the simulation no. 14 in Table 5: no initial atmosphere was considered here; (b) distribution of cumulated impact sizes during the LHB for the same simulation; and (c) distribution of affected terrains after the LHB for the map (a) and the simulation no. 26 in Table 5.

Table 4
List of parameters explored in this study and the corresponding range of values.

Parameter	Symbol	Range of values explored in this study
Surface albedo	A_s	0.1–0.7
Initial atmospheric mass	M^A_{ini}	0–10 M_{TA}
CH_4 fraction in the impactor	$X^i_{CH_4}$	0% or 1%
Initial CH_4 fraction in the atmosphere	$X^A_{CH_4}$	0–10%
Mass concentration of NH_3 in the icy crust	X_{NH_3}	1–5%
Mass concentration of NH_3 in the impactor	$X^i_{NH_3}$	1%
Thickness of the NH_3-enriched icy layer	h_c	∞ for case A 5–50 km for case B 1–5 km for case C

therefore its surface may have been much brighter, that's why we considered values as high as 0.7. We also investigated different scenarios for NH_3 enrichment in the outer layers corresponding to different differentiation state at the time of LHB, with ammonia mass fraction varying between 1% and 5%. As initial conditions, we considered either no atmosphere or the presence of an pre-LHB atmosphere with a mass up to 10 times present-day Titan's atmospheric mass and with methane mass fraction up to 10%. The corresponding results are presented in Table 5 for simulations with no preexisting atmosphere and in Table 6 for the simulations with pre-LHB atmospheres.

3. Results

In the following, we first present the atmospheric mass balances between atmospheric loss and supply for individual impacts. Then we investigate the possible emergence of an atmosphere from an initially air-less body and after the evolution of initially massive atmosphere for multiple impacts characteristic of the LHB.

3.1. Balance between atmospheric loss and supply

Fig. 4 presents the balance between N_2 crustal degassing and atmospheric erosion for individual impacts as a function of the impactor diameter for three different atmospheric pressures (Fig. 4a), impactor velocities (Fig. 4b) and crustal reservoirs (Fig. 4c). Our calculations show that the maximal erosion rate is obtained for impactor diameters of 2.5, 12 and 30 km for atmospheric pressures of 0.015, 1.5 and 15 bars, respectively, explaining the minima in the N_2 balance (Fig. 4a).

For impact diameters smaller than these optimal values, the efficiency of erosion rapidly decays, as the balance is mostly controlled by the degassing efficiency. Owing to both decrease in atmospheric erosion and increase in N_2 degassing relatively to the impactor mass, the balance becomes positive for diameters lower than 1.3, 6, and 13 km for atmospheric pressures of 0.015, 1.5 and 15 bars, respectively (see Fig. 4 a). However, as impactors smaller than 13 km represent only 11% of the total mass of the LHB impact flux, erosion should prevail.

For even smaller impactor diameters, the atmospheric drag significantly decelerates the impactors leading to reduced impactor velocities and hence to lower shock pressures and degassing rates. Below diameters of 1.2 and 6 km for surface pressures of 1.5 and 15 bars respectively (Fig. 4a), the atmospheric balance is zero because both degassing and impact-induced erosion become negligible. As decreasing impactor velocity leads to a lower degassing efficiency and lower atmospheric erosion, the atmospheric balance curves in Fig. 4b are more and more flattened with decreasing velocity and the minima and maxima shift toward larger impactors. Naturally, as shown in Fig. 4c the balance is positive for a wider range of diameters if larger reservoirs of NH_3 are considered.

Table 5
List of parameters and results for an initially air-less Titan simulations. M_A is the final atmospheric mass, M_C is the final mass of condensed volatiles at Titan's surface, M_{TA} is the present-day Titan's atmospheric mass.

No.	A_s	CH_4	NH_3 reservoir	X_{NH_3} (%)	h_c (km)	M_A/M_{TA} (% of CH_4)	M_C/M_{TA} (% of CH_4)
1	0.2	no CH_4	Case A	1	–	0.06	0
2	0.2	no CH_4	Case A	1.5	–	0.14	0
3	0.2	no CH_4	Case A	2	–	0.24	0
4	0.3	no CH_4	Case A	2	–	0.31	0
5	0.4	no CH_4	Case A	2	–	0.30	0
6	0.5	no CH_4	Case A	2	–	0.27	0.1 (liquid)
7	0.6	no CH_4	Case A	2	–	0.14	0.95 (liquid)
8	0.7	no CH_4	Case A	2	–	0.06	1.65 (solid)
9	0.2	1% in the impactor	Case B	5	5	0.03 (26%)	0
10	0.2	no CH_4	Case B	1	50	0.03	0
11	0.2	no CH_4	Case B	1.5	50	0.06	0
12	0.2	no CH_4	Case B	2	50	0.10	0
13	0.5	no CH_4	Case B	2	50	0.14	0
14	0.7	no CH_4	Case B	2	50	0.06	0.91 (solid)
15	0.2	1% in the impactor	Case B	5	50	0.93 (6%)	0
16	0.2	no CH_4	Case B	1	100	0.04	0
17	0.2	no CH_4	Case B	1.5	100	0.08	0
18	0.2	no CH_4	Case B	2	100	0.17	0
19	0.2	1% in the impactor	Case B	5	100	1.43 (5%)	0
20	0.2	no CH_4	Case C	5	5	0.02	0
21	0.2	no CH_4	Case C	2	5	0.006	0
22	0.2	1% in the impactor	Case C	5	5	0.03 (24%)	0
23	0.3	1% in the impactor	Case C	5	5	0.04 (27%)	0
24	0.5	1% in the impactor	Case C	5	5	0.03 (16%)	0.15 (94%, liquid)
25	0.5	no CH_4	Case C	5	5	0.02	0
26	0.7	no CH_4	Case C	5	5	0.03	0
27	0.7	no CH_4	Case C	2	5	0.01	0

Table 6
List of parameters and results for simulations with an initial atmosphere. $X^i_{CH_4}$ and $X^A_{CH_4}$ represent the bulk fraction of CH_4 in the impactor and in the initial atmosphere, respectively. In all simulations the NH_3 reservoir is the one described by the case C, with X_{NH_3} = 5% and h_c = 5 km.

No.	A_s	M_{ini}/M_{TA}	$X^i_{CH_4}$ (%)	$X^A_{CH_4}$ (%)	M_A/M_{TA} (% of CH_4)	M_C/M_{TA} (% of CH_4)
28	0.2	1	1	5	0.03 (24%)	0
29	0.2	1	0	0	0.02	0
30	0.2	2	1	5	0.04 (39%)	0.05 (97%)
31	0.2	2	0	0	0.02	0
32	0.2	5	1	5	0.18 (9%)	0.17 (81%)
33	0.2	5	0	0	0.77	1.27
34	0.2	7	1	5	0.76 (5%)	0.15 (59%)
35	0.2	8	1	5	1.42 (11%)	0
36	0.2	10	1	5	2.91 (9%)	0
37	0.2	10	0	0	0.8	6.25
38	0.1	1	1	5	0.03 (25%)	0
39	0.3	1	1	5	0.04 (32%)	0.8 (97%)
40	0.3	5	1	5	0.19 (5%)	0.22 (74%)
41	0.3	1	0	0	0.02	0
42	0.5	1	1	5	0.03 (17%)	0.25 (94%)
43	0.5	5	1	5	0.17 (0.05%)	0.31 (67%)
44	0.5	1	0	0	0.03	0
45	0.7	1	0	0	0.06	0.8
46	0.2	1	1	10	0.04 (62%)	0
47	0.2	2	1	10	0.04 (35%)	0.09 (97%)
48	0.2	5	1	10	0.15 (10%)	0.23 (85%)
49	0.2	10	1	10	2.75 (13%)	0

Nevertheless even in the most optimistic case (Case A, $X_{NH_3} = 5\%$), a negative balance is obtained for diameters from 6.5 to 27 km.

3.2. Simulations with no initial atmosphere

In the following set of simulations, we assume an initially air-less Titan with various NH_3 reservoirs and impactors containing 1% of NH_3 and either 0% or 1% of CH_4. All of the simulations with no initial atmosphere are presented in Table 5. Fig. 5 shows the influence of the albedo and NH_3 reservoir on the accumulation of volatiles on Titan's surface. For Case A with X_{NH_3} = 2% (Fig. 5a and b), the total mass of N_2 at the end of the simulations never exceed 0.4 M_{TA} as long as the albedos remains below 0.5. For $A_s = 0.5$, even if the saturation pressure is reached and N_2 starts condensing at half of the simulation (Fig. 5a), the accumulation of volatiles at Titan's surface remains limited. The effect of N_2 accumulation at the surface becomes important only for $A_s \geqslant 0.6$, as N_2 condensation starts directly at the beginning of the simulations. For this

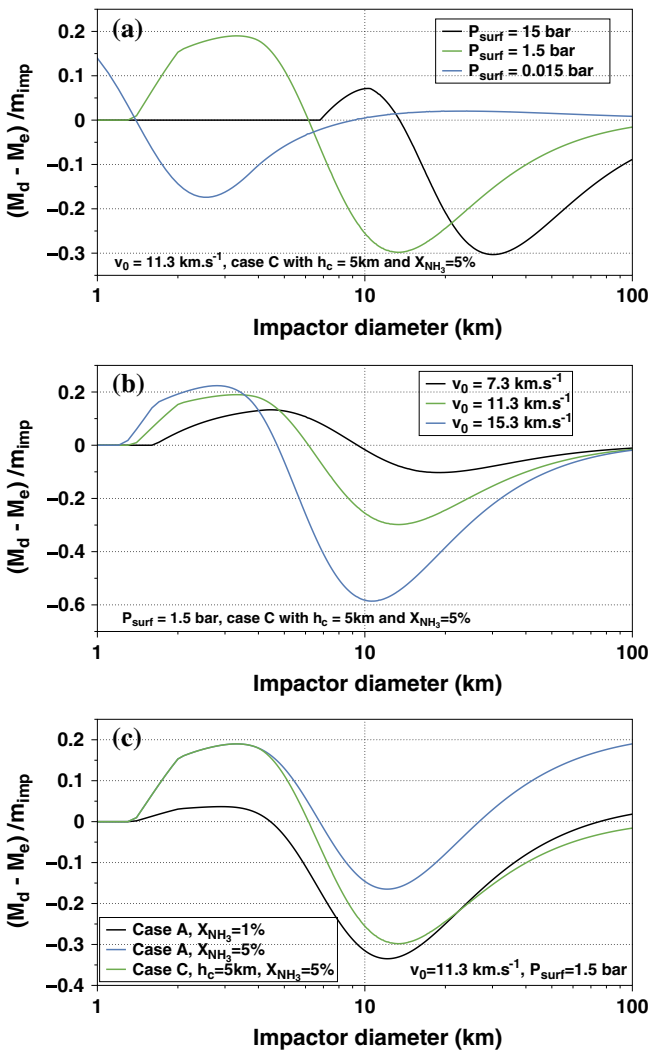

Fig. 4. Balance between the mass of N_2 degassed from NH_3 crustal reservoir by impact (M_d) and the atmospheric mass lost by impact-induced erosion (M_e), normalized by the impactor mass (m_{imp}), as a function of impactor diameters for three different values of (a) surface pressures, (b) impact velocities before entering the atmosphere, (c) initial reservoirs of NH_3. X_{NH_3} is the mass fraction of the NH_3 contained in the NH_3-enriched surface layer and h_c is the thickness of this layer. For comparison, in all three figures, the green curve has the same parameters. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

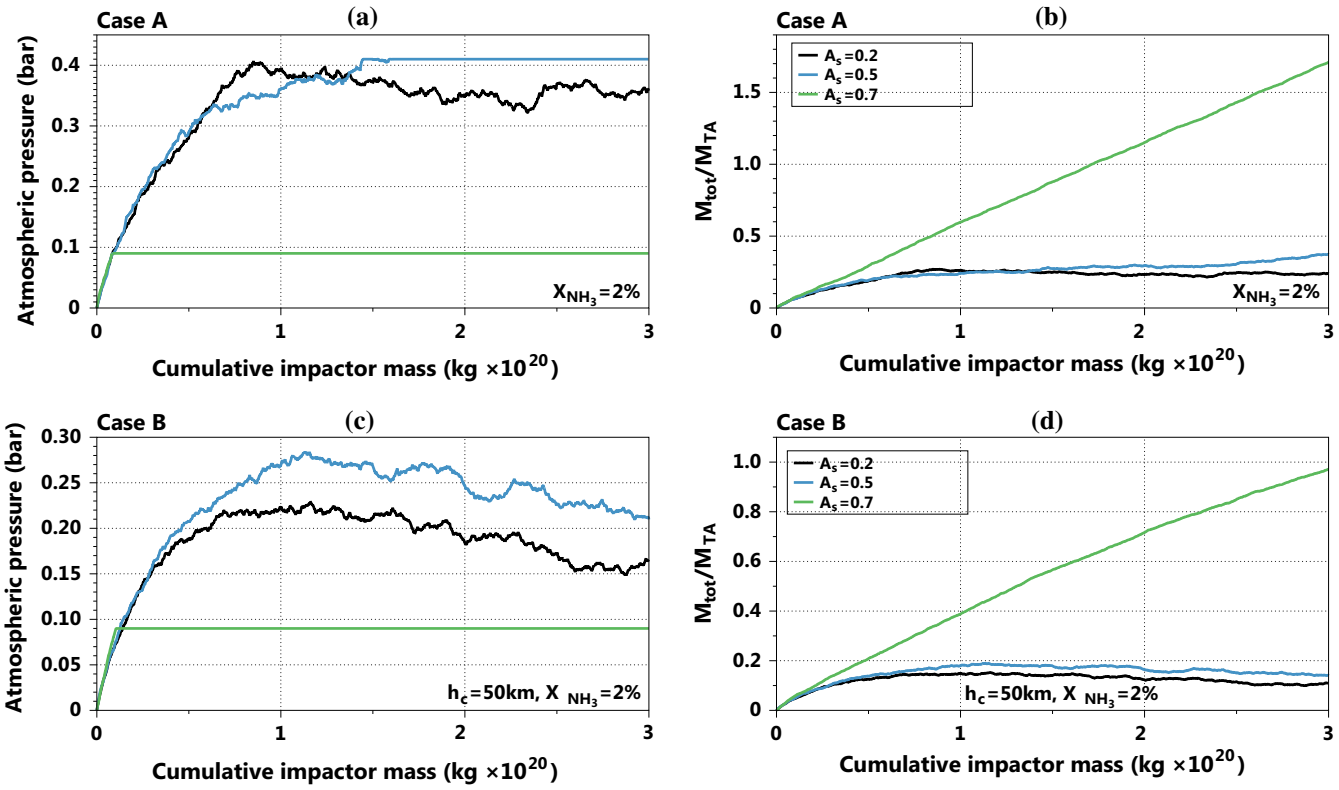

Fig. 5. Evolution of atmospheric pressure (a, c) and M_{tot}, the total mass of N_2 in the atmosphere and condensed at the surface (b, d) during the LHB for an initially air-less Titan for cases A (infinite reservoir; a–b) and B ($h_c = 50$ km, c–d) with ammonia fraction X_{NH_3} of 2%, and three different values of surface albedos ($A_S = 0.2, 0.5$ and 0.7). Simulations displayed on panels a and b correspond to simulations nos. 3, 6 and 8 in Table 5, on panels c and d to simulations nos. 12, 13 and 14, respectively.

most favorable case where no depletion of the crustal NH_3 reservoir is considered, the mass of N_2 accumulated at the end of the simulation, mostly in the form of N_2 ices, can exceed 1.5 M_{TA}. This result is comparable to the result obtained by Sekine et al. (2011) for a cold Titan, an infinite reservoir of crustal NH_3 (2%), and impactor radius of 20 km.

For simulations including a progressive depletion of NH_3 in the outer layer owing to successive impacts (Case B), an atmospheric mass comparable to the present one is obtained only if the enriched layer is at least 50 km thick. For $A_S = 0.7$, ~2% of ammonia in this layer is sufficient to generate nearly 1 M_{TA} (simulation no. 14), while for $A_S = 0.2$, 5% of ammonia is needed (simulations nos. 15 and 19).

For more realistic thicknesses of ammonia-enriched crust (h_c = 5 km and X_{NH_3} = 5%), the final atmospheric pressures are considerably lower (see Figs. 5 and 6), and the accumulated volatile mass barely exceeds 0.04 M_{TA} (see Table 5, simulation nos. 20, 21, 25, 26 and 27). Adding the contribution of methane brought by the impactors has only a moderate effect on the atmosphere evolution (simulations nos. 22, 23 and 24 in Table 5).

3.3. Simulations with an initial atmosphere

In the following set of simulations, we consider preexisting N_2–CH_4 atmospheres with composition between 0% and 10% of CH_4 and masses ranging from 1 to 10 present-day Titan's atmospheric mass (M_{TA}), at the beginning of the LHB. Fig. 7 shows that an atmosphere with an initial mass of 1 M_{TA} is severely eroded by impacts: after half of the LHB mass has accumulated, about 85% of the initial atmosphere is lost. For a surface albedo of 0.2, and initial temperature of 90 K, all volatiles are in the gaseous phase. The surface liquid condensates when the surface pressure and temperature reach

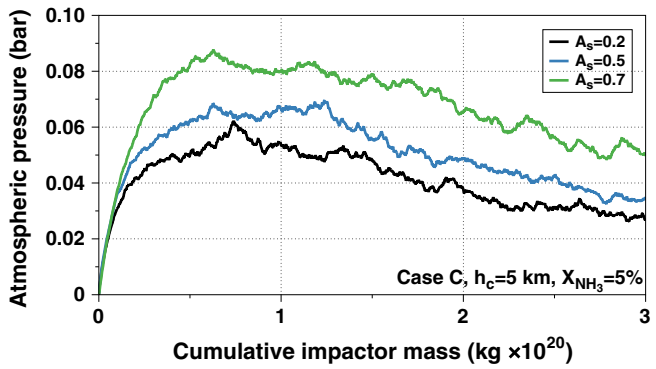

Fig. 6. Evolution of the atmospheric pressure at Titan's surface during the LHB, for an initially air-less Titan, the case C and 0.7, 0.5 and 0.2 albedos of surface (simulations nos. 20, 25, 26 from Table 5).

values of 1.08 bar and 87 K, respectively. At its maximum, 24% of the remaining volatiles are condensed at the surface. Most of the condensed liquids is composed of CH_4 (67%), while the atmosphere is dominated by N_2 (95%). After this maximum, the liquid reservoir progressively evaporates as the atmosphere is continuously eroded by impacts.

For albedos of 0.1, 0.2, 0.3 and 0.5, and similar atmospheric parameters, comparable atmospheric evolutions are obtained (see Fig. 8). The difference between these simulations (nos. 38, 39 and 42 in Table 6) is the mass of volatiles condensed at the surface. For increasing albedos, the condensed volatile reservoir tends to remain longer at the surface of the satellite. For a 0.1 surface albedo, 1.8×10^{20} kg of impactors are sufficient to erode the atmosphere and evaporate the surface liquids. For surface albedo of 0.3,

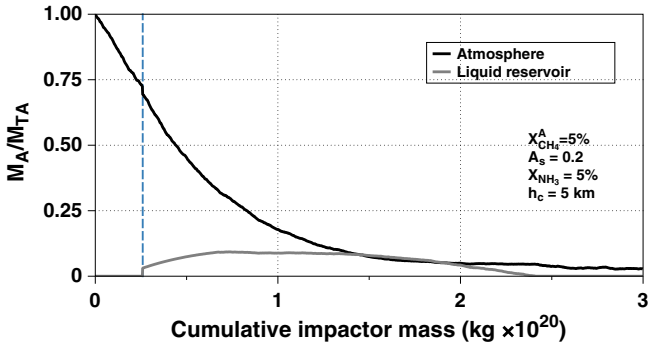

Fig. 7. Evolution of the atmospheric and condensed volatile mass during the LHB for an initial atmospheric mass equivalent to the present-day Titan's atmospheric mass (simulation no. 28 in Table 6). The vertical line marks the beginning of the condensation of volatiles at the surface.

the surface liquids are maintained during the LHB, while for the simulation with an albedo of 0.5 the surface condensed reservoir keeps increasing all along the simulation.

A strong erosion of the atmosphere during the LHB is observed for all initial atmospheric masses tested in this study. Whatever the initial atmospheric mass, when surface pressure reaches ~1.1 bar, volatiles condense at the surface in the form of a liquid layer (Fig. 9). Liquid reservoirs are mostly composed of CH_4, while the atmospheric compositions are dominated by N_2. For the set of simulations shown in Fig. 9, an atmosphere mass comparable to the present-day mass is preserved only if the initial atmospheric mass is about 7 times the present-day one.

In Fig. 10 we compare the evolution of volatile reservoirs for different initial atmospheric CH_4 fractions. Evolutions of the volatile reservoirs for initial 5% and 10% of CH_4 atmosphere are similar. They only differ in the initiation times of the volatiles condensation. Pure N_2 reservoir experiences less severe erosion. Unlike the previous cases, the liquids at the surface in the N_2 pure case are conserved and the atmospheric surface pressure remains constant all along the simulation. As the atmospheric surface pressure is lower than the atmospheric surface pressure of N_2–CH_4 cases, the erosion is less efficient (see Fig. 4(a)). As a result, a less massive initial volatile reservoir is required to lead to a volatile mass comparable to a present-day one.

Fig. 11 presents an extreme case with a very high albedo (A_s = 0.7) and without CH_4, where N_2 remains frozen during the entire LHB. In these conditions, Titan's surface remains in the frozen state during the entire simulation. Due to the low surface pressure, the impact-induced atmospheric erosion is much lower and the atmosphere is globally maintained trough the LHB.

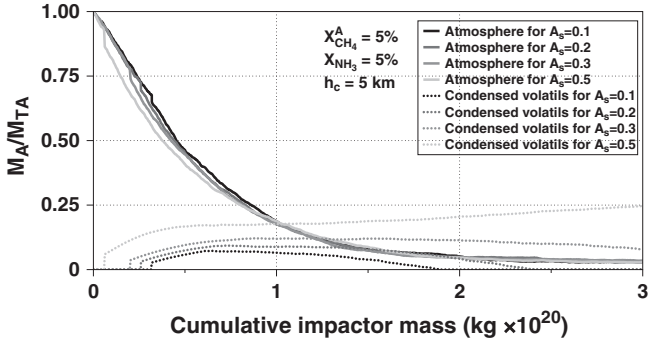

Fig. 8. Evolution of volatiles masses for 0.1, 0.2, 0.3 and 0.5 surface albedos.

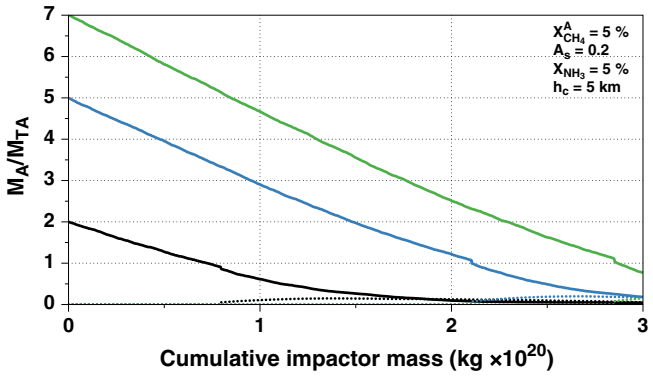

Fig. 9. Evolution of reservoirs of volatile (atmospheric + condensed masses) during the LHB for several initial atmospheric masses. Solid lines represent the evolution of atmospheric reservoirs, while dotted lines represent the evolution of the liquid surface reservoir.

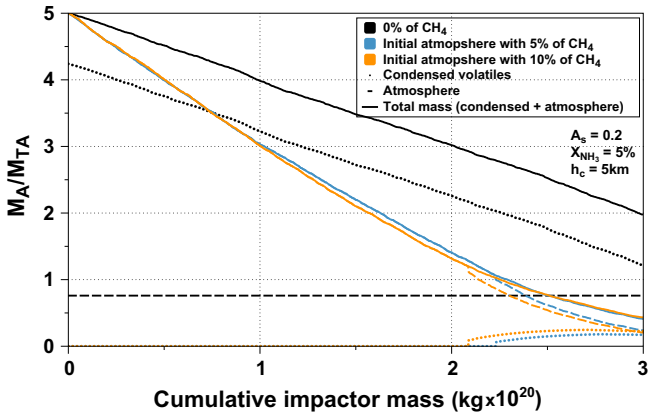

Fig. 10. Evolution of the volatile reservoirs for an initial atmosphere ×5 M_{TA}, for three different CH_4 abundances, for a surface albedo of 0.2, and a case C reservoir with X_{NH_3} = 5% and h_c = 5 km.

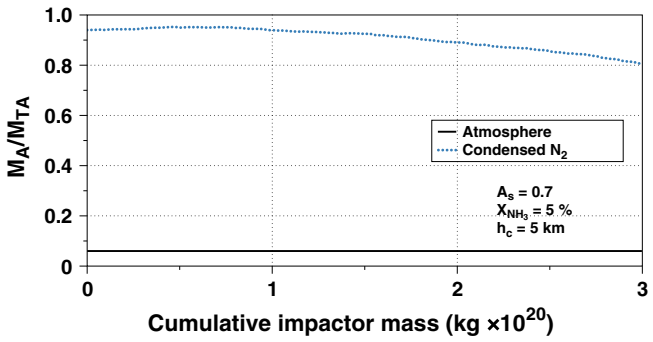

Fig. 11. Evolution of the atmospheric and condensed N_2 during the LHB for a surface albedo of 0.7, for an initial N_2 mass equivalent to a present-day Titan's atmospheric mass.

4. Discussion

Following the scenario proposed by Sekine et al. (2011), we tested the possible formation of a N_2-rich atmosphere during the LHB by impact-induced conversion and outgassing of a NH_3 crustal reservoir. To expand the study of Sekine et al. (2011) that considered constant impactor sizes equal to either 20 or 30 km, we considered in our study a distribution of impactor sizes and velocities representative of LHB. To estimate the degassed mass in the impacted crust, we used the scaling laws of Kraus et al. (2011)

derived from hydrocode simulations using a new 5-phase model equation of state for H_2O (Stewart, 2005). Using these scaling laws, we found that an impactor of 20 or 30 km in radius hitting the surface at a velocity of 11 km s^{-1} degases a crustal volume equal to about five times the impactor mass, while Sekine et al. (2011) predicted a factor of eight for similar conditions. Despite these differences, we obtained results relatively similar to those of Sekine et al. (2011) for initially airless Titan with a high surface albedo ($A_S \geqslant 0.7$) and a constant ammonia fraction (~2%) in the interior (Case A). By taking into account the progressive ammonia depletion in the outer layer owing to successive impacts (Case B), which was not considered in Sekine et al. (2011), we confirmed that, for high surface albedo ($A_S \geqslant 0.7$), a N_2 mass equivalent to the present-day mass may be generated if the outer layer contained about 2% of ammonia over a thickness of at least 50 km. For lower albedos, equivalent generated masses require higher ammonia content: for example, for $A_S = 0.2$, an ammonia content of 5% is needed. Having a few percents of ammonia over a thickness of 50–100 km might be possible only if Titan was undifferentiated at the time of LHB, which requires a cold accretion. If the outer layer melts during accretion, which is suggested by thermo-accretional modeling (Monteux et al., 2014), most of the ammonia initially incorporated in Titan would migrate in the internal ocean, leaving the outer ice shell depleted in ammonia. Ammonia might be reinjected in a secondary crust formed by cryovolcanic activity (Choukroun and Grasset, 2010), however it seems unlikely that this enriched crust exceeds 5–10 km. In case of a crust enriched in ammonia (Case C), we showed that no atmosphere can be generated and that preexisting atmospheres are severely eroded by impacts during the LHB, independently of the initial atmospheric masses or methane fractions. Our simulations showed that the impact-induced erosion appears to be a controlling process in the evolution of Titan's atmosphere. Our results rely on the parameterization of Shuvalov (2009), dedicated to Earth conditions and where the impactor diameters range between 1 and 30 km. As suggested by the comparison with the simulations of Korycansky and Zahnle (2011) dedicated to Titan's atmosphere (see Fig. 2), it is possible that the erosion efficiency predicted by Shuvalov's scaling laws is overestimated for larger impactors. To test the sensitivity of our model to the erosion parameterization, we arbitrarily divided the erosion efficiency by 2, 3 and 5, independently of impactor diameters. These tests showed that the erosion can be counterbalanced if the erosion efficiency is divided by three and if the most favorable degassing scenario (case C, $X_{NH_3} = 5\%$, $h_c = 5$ km) is considered. These tests indicate that our results may change only if there is a significant overestimation of the erosion efficiency by Shuvalov (2009). A lower impactor flux may also limit the atmospheric erosion. It was suggested by Nimmo and Korycansky (2012) that the total impactor mass delivered during the LHB could be ~10 times smaller than the value used here, estimated from the Nice model (Charnoz et al., 2009). Obviously in these conditions, the erosion will be strongly reduced for preexisting massive atmosphere, reducing the requirement on the mass for the primitive atmosphere. However, it would still be impossible to generate a massive atmosphere.

Impact-induced erosion of volatiles condensed at the surface may be another source of uncertainties. Indeed, in our approach we do not consider this process. For the simulation where the initial atmosphere is seven times more massive than the present day atmosphere, the fraction of volatiles in the liquid phase never exceeds 16%. Therefore, its influence on the surface erosion remains negligible. Surface liquid fractions may play a non negligible role in simulations with moderate initial atmospheric masses (1–5 times the present-day Titan's atmospheric mass, see Figs. 7 and 9). In these cases, we do not preserve a massive atmosphere at the end of the simulations. Including the surface erosion will only enhance the volatile loss, therefore it should not change our conclusions. In cases of a high surface albedo (>0.7), most of the atmospheric mass condenses at the surface and is preserved through the LHB, because low atmospheric pressure leads to a lower impact-induced atmospheric erosion. These are the only cases where the surface erosion could have a non-negligible influence on the volatile mass at Titan's surface and this result has to be examined with caution. Indeed, the study of Nimmo and Korycansky (2012) showed that the surface erosion by impact may eject a non negligible mass of surface material during the LHB. Therefore, even in the favorable case with a high surface albedo, a significant fraction of condensed N_2 may be still lost by successive impacts.

Another critical aspect in the evolution of the atmospheric balance is the volatile mass supplied to the atmosphere during the impact. In our study we consider only the methane supplied by the impactor, no crustal CH_4 degassing is estimated. Nevertheless, methane could be present in a significant amount in the form of clathrates hydrates (Osegovic and Max, 2005; Tobie et al., 2006, 2012). The pressures and temperatures reached during the high-velocity impacts are high enough to destabilize the methane clathrate and, hence, to release CH_4 to Titan's atmosphere. Our simulations show that Titan's surface layers are significantly affected by the impacts at the end of the LHB. An important fraction of methane that might be stored in the crust should be released during the LHB. The non-degassed terrains represent 30% of Titan's surface in the case of an initial atmosphere ten times more massive than the present-day Titan's atmosphere and only 0.02% for an initially air-less body (see Fig. 3c). Even though the destabilization of CH_4 clathrate reservoir is different from crustal degassing implemented here, we expect that a large part of CH_4 should be degassed by impact during the LHB. If a clathrate-rich crust was already formed at the time of the LHB, most of this crustal reservoir would be destabilized leading to accumulation of several hundred of meters of liquid methane at the surface. Other gas compounds present in comets or in the crust in similar or higher proportions than NH_3 and CH_4, in particular CO or CO_2, could also affect the atmospheric balance. The low CO abundance in today's atmosphere (Baines et al., 2006; de Kok et al., 2007) suggests that either a small amount of CO was brought to Titan, which seems in contradiction with cometary composition, or that a very efficient process (still to be determined) destroyed most of the primordial CO. CO_2 brought by the LHB impactors, degassed from the crust or possibly converted from CO during impacts (Ishimaru et al., 2011), will remain in the condensed phase and should therefore not affect significantly the radiative balance. However, further studies are needed to evaluate the influence of these chemical species and their fate during the LHB era.

As shown in Section 3.1, the atmospheric mass balance is also sensitive to the impactor diameter, and therefore our results depend on the assumed size distribution. Here, we have used the size distribution of Charnoz et al. (2009) relying on the Nice model and scaled to Iapetus' crater distribution. Considering the 1.5 bar atmosphere case from Fig. 4 a. and using this size distribution, only 0.03% of the total mass is brought by impactors smaller than 6 km, that is the critical impactor diameter above which the atmospheric mass balance become negative. However, this fraction should be at least 50% in order to limit erosion and generate an atmosphere. Increasing this tendency would imply a significant change in the assumed size distribution. Secondary debris resulting from a giant impact in the system of Saturn (e.g. Levison et al., 2011; Asphaug and Reufer, 2013) could possibly provide a source of small impactors (Nakamura and Fujiwara, 1991). As suggested by Farinella et al. (1997) and Dobrovolskis and Lissauer (2004), Hyperion may have resulted from such giant impacts. The total mass of debris

resulting from proto-Hyperion disruption and possibly re-accreted by Titan is evaluated ranging between $\sim 10^{19}$ and several times 10^{20} kg, which is comparable to the estimated LHB cumulative mass. These debris have a significantly lower velocity (<4 km s^{-1}) (Farinella et al., 1997) resulting in less atmospheric erosion but also limited degassing as the impact pressure barely exceeds 8 GPa (obtained for a velocity of 3.4 km s^{-1}). Large impactors might also be more numerous than assumed here, and have more complex effects than what we considered in the present model. As shown by Zahnle et al. (2014), impactors larger than $d_i > 13$ km with an impact velocity of 11 km s^{-1} may completely break the ice crust, resulting in a major water flooding event and strong degassing from volatiles contained in the ocean (Tobie et al., 2012). Such catastrophic events would strongly affect the atmospheric balance, possibly leading to the formation of the atmosphere. This suggests that a few large impact events may be more favorable to the generation of an atmosphere than a continuous flux of kilometric-size impactors. A full approach, solving consistently the impact dynamics and the coupling between the subsurface ocean, ice shell and atmosphere, is required to investigate the consequences of such large impacts on Titan's atmospheric balance.

5. Conclusion

We investigate the supply and loss of N_2 and CH_4 by impacts on Titan. We show that an atmosphere with a mass equivalent to the present-day is unlikely to form during the LHB era. We investigate the sensitivity of the emergence of Titan's atmosphere on the NH_3 crustal reservoir and on the surface conditions. We show that a N_2-rich atmosphere can be generated during the LHB only if Titan contained a few percents of ammonia over at least 50 km beneath its surface, implying an undifferentiated interior. We also show that preexisting N_2 atmospheric mass equivalent to the present-day atmosphere mass could survive to the LHB only for very high surface albedos resulting in very low atmospheric pressures and if the impact-induced loss of N_2 condensed at the surface is limited. Further modeling efforts are needed to understand the coupled evolution of crustal, surface and atmospheric reservoir of N-bearing species and the consequence for the emergence of atmosphere on early Titan.

Except for high surface albedos ($A_S \geqslant 0.7$) where most of the released volatiles are frozen at the surface, the high-velocity impacts during the LHB led to a strong atmospheric erosion. The atmospheric loss by impact is controlled by the equilibrium atmospheric pressure, which depends mostly on the surface albedo and the fraction of methane. For albedo of 0.2 and initial methane fraction between 0% and 5% in the atmosphere the pre-LHB atmosphere should be between $\sim$5 and 7 times more massive than at present to sustain an atmosphere equivalent to the present-day one.

If Titan was differentiated at the time of the LHB and had a surface albedo lower than 0.6, our results imply that either a massive atmosphere was formed on Titan during its accretion or that the nitrogen-rich atmosphere was generated after the LHB. The first hypothesis involves a warm accretion with an efficient conversion of NH_3 into N_2, due to either photochemistry (Atreya et al., 1978) or impact-induced chemistry (McKay et al., 1988; Ishimaru et al., 2011). This is likely that a massive atmosphere interacting with a water ocean formed at the end of accretion due to cumulative impact heating (Monteux et al., 2014). However it is still unclear if the conditions to produce several bars of N_2 from NH_3 or other N-bearing molecules was met. The second hypothesis implies an efficient outgassing process and an internal conversion of N-bearing compounds into N_2, as suggested by (Glein et al., 2009; Tobie et al., 2012). Here again, though outgassing is possible, the internal production of N_2 remains unconstrained. Further studies will be needed to constrain these two possible scenarios.

Acknowledgments

We thank two anonymous reviewers, whose comments improved the manuscript. The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013 Grant Agreement no. 259285). J. Monteux was funded by Agence Nationale de Recherche (Accretis decision ANR-10-PDOC-001-01). B. Charnay acknowledges support from an appointment to the NASA Postdoctoral Program at NAI Virtual Planetary Laboratory, administered by Oak Ridge Affiliated Universities.

References

Alibert, Y., Mousis, O., 2007. Formation of Titan in Saturn's subnebula: Constraints from Huygens probe measurements. Astron. Astrophys. 1060, 1051–1060.
Asphaug, E., Reufer, A., 2013. Late origin of the Saturn system. Icarus 223, 544–565.
Atreya, S.K., Donahue, T., Kuhn, W., 1978. Evolution of a nitrogen atmosphere on Titan. Science 201, 611–613.
Atreya, S.K., Lorenz, R.D., Waite, J.H., 2009. Volatile origin and cycles: Nitrogen and methane. In: Titan from Cassini-Huygens, pp. 177–199.
Baines, K. et al., 2006. On the discovery of CO nighttime emissions on Titan by Cassini/VIMS: Derived stratospheric abundances and geological implications. Planet. Space Sci. 109, 1552–1562.
Barr, A.C., Citron, R.I., 2011. Scaling of melt production in hypervelocity impacts from high-resolution numerical simulations. Icarus 211, 913–916.
Barr, A.C., Citron, R.I., Canup, R.M., 2010. Origin of a partially differentiated Titan. Icarus 209, 858–862.
Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., 2004. The composition of cometary volatiles. In: Comets II, pp. 391–424.
Bruesch, L.S., Asphaug, E.I., 2004. Modeling global impact effects on middle-sized icy bodies: Applications to Saturn's moons. Icarus 168, 457–466.
Charnay, B. et al., 2014. Titans past and future: 3D modeling of a pure nitrogen atmosphere and geological implications. Icarus 241, 269–279.
Charnoz, S. et al., 2009. Did Saturn's rings form during the Late Heavy Bombardment? Icarus 199, 413–428.
Choukroun, M., Grasset, O., 2010. Thermodynamic data and modeling of the water and ammonia–water phase diagrams up to 2.2 GPa for planetary geophysics. J. Chem. Phys. 133, 144502.
Croft, S., 1982. A first-order estimate of shock heating and vaporization in oceanic impacts. Geol. Soc. Am. 190, 143–152.
Davison, T., Collins, G., Ciesla, F., 2010. Numerical modelling of heating in porous planetesimal collisions. Icarus 208, 468–481.
de Kok, R. et al., 2007. Oxygen compounds in Titan's stratosphere as observed by Cassini CIRS. Icarus 186, 354–363.
de Niem, D. et al., 2012. Atmospheric erosion and replenishment induced by impacts upon the Earth and Mars during a heavy bombardment. Icarus 221, 495–507.
Dobrovolskis, A.R., Lissauer, J.J., 2004. The fate of ejecta from Hyperion. Icarus 169, 462–473.
Farinella, P., Marzari, F., Matteoli, S., 1997. The disruption of Hyperion and the origin of Titan's atmosphere. Astron. J. 113, 2312–2316.
Fortes, A. et al., 2007. Ammonium sulfate on Titan: Possible origin and role in cryovolcanism. Icarus 188, 139–153.
Genda, H., Abe, Y., 2005. Enhanced atmospheric loss on protoplanets at the giant impact phase in the presence of oceans. Nature 433, 842–844.
Glein, C.R., Desch, S.J., Shock, E.L., 2009. The absence of endogenic methane on Titan and its implications for the origin of atmospheric nitrogen. Icarus 204, 637–644.
Gomes, R. et al., 2005. Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. Nature 435, 466–469.
Grasset, O., Sotin, C., Deschamps, F., 2000. On the internal structure and dynamics of Titan. Planet. Space Sci. 48, 617–636.
Griffith, A., Zahnle, K.J., 1995. Influx of cometary volatiles to planetary moons: The atmospheres of 1000 possible Titans. J. Geophys. Res. 100, 16907–16922.
Griffith, C. et al., 2013. Titan's evolving climate. In: Comparative Climatology of Terrestrial Planets, pp. 1–27.
Hersant, F. et al., 2008. Interpretation of the carbon abundance in Saturn measured by Cassini. Planet. Space Sci. 56, 1103–1111.
Ishimaru, R. et al., 2011. Oxidizing proto-atmosphere on Titan: Constraint from N_2 formation by impact shock. Astrophys. J. 741, L10.
Kargel, J.S., 1991. Brine volcanism and the interior structures of asteroids and icy satellites. Icarus 94, 368–390.
Korycansky, D.G., Zahnle, K.J., 2005. Modeling crater populations on Venus and Titan. Planet. Space Sci. 53, 695–710.
Korycansky, D.G., Zahnle, K.J., 2011. Titan impacts and escape. Icarus 211, 707–721.

Kraus, R.G., Senft, L.E., Stewart, S.T., 2011. Impacts onto H2O ice: Scaling laws for melting, vaporization, excavation, and final crater size. Icarus 214, 724–738.
Levison, H. et al., 2011. Ridge formation and de-spinning of Iapetus via an impact-generated satellite. Icarus 214, 773–778.
Linstrom, P.J., Mallard, W.G. (Eds.), 2015. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, p. 20899, http://webbook.nist.gov.
Lorenz, R.D., Lunine, J.I., McKay, C.P., 1997. Titan under a red giant Sun: A new kind of habitable Moon. Geophys. Res. Lett. 24, 2905–2908.
Lorenz, R.D., McKay, C.P., Lunine, J.I., 1999. Analytic investigation of climate stability on Titan: Sensitivity to volatile inventory. Planet. Space Sci. 47, 1503–1515.
Louzada, K.L., Stewart, S.T., 2009. Effects of planet curvature and crust on the shock pressure field around impact basins. Geophys. Res. Lett. 36, L15203.
Mandt, K.E. et al., 2012. The 12C/ 13C Ratio on Titan from Cassini INMS measurements and implications for the evolution of methane. Astrophys. J., 749
Mandt, K.E. et al., 2014. Protosolar ammonia as the unique source of Titan's nitrogen. Astrophys. J. 788, L24.
McKay, C.P., Scattergood, T., Pollack, J.B., 1988. High-temperature shock formation of N_2 and organics on primordial Titan. Nature 332, 520–522.
McKay, C.P., Lorenz, R., Lunine, J., 1999. Analytic solutions for the antigreenhouse effect: Titan and the early Earth. Icarus 61, 56–61.
Melosh, H., Vickery, A., 1989. Impact erosion of the primordial atmosphere of Mars. Nature 338, 487–489.
Monteux, J. et al., 2014. Can large icy moons accrete undifferentiated? Icarus 237, 377–387.
Morbidelli, A. et al., 2005. Chaotic capture of Jupiter's Trojan asteroids in the early Solar System. Nature 435, 462–465.
Mousis, O., Gautier, D., Bockelée-Morvan, D., 2002. An evolutionary turbulent model of Saturn's subnebula: Implications for the origin of the atmosphere of Titan. Icarus 156, 162–175.
Nakamura, A., Fujiwara, A., 1991. Velocity distribution of fragments formed in a simulated collisional disruption. Icarus 92, 132–146.
Niemann, H.B. et al., 2010. Composition of Titan's lower atmosphere and simple surface volatiles as measured by the Cassini–Huygens probe gas chromatograph mass spectrometer experiment. J. Geophys. Res. 115, E12006.
Nimmo, F., Korycansky, D.G., 2012. Impact-driven ice loss in outer Solar System satellites: Consequences for the Late Heavy Bombardment. Icarus 219, 508–510.
Osegovic, J.P., Max, M.D., 2005. Compound clathrate hydrate on Titan's surface. J. Geophys. Res. 110, E08004.
Owen, T.C., 1982. The composition and origin of Titan's atmosphere. Planet. Space Sci. 30, 833–838.
Pham, L., Karatekin, O., Dehant, V., 2011. Effects of impacts on the atmospheric evolution: Comparison between Mars, Earth, and Venus. Planet. Space Sci. 59, 1087–1092.
Pierazzo, E., 2000. Melt production in oblique impacts. Icarus 145, 252–261.
Pierazzo, E., Melosh, H., 2000. Understanding oblique impacts from experiments, observations, and modeling. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 28, 141–167.
Rousselot, P. et al., 2014. Toward a unique nitrogen isotopic ratio in cometary ices. Astrophys. J. 780, L17.
Sekine, Y. et al., 2011. Replacement and late formation of atmospheric N_2 on undifferentiated Titan by impacts. Nat. Geosci. 4, 359–362.
Senshu, H., 2002. Thermal evolution of a growing Mars. J. Geophys. Res. 107, 5118.
Shinnaka, Y. et al., 2014. $^{14}NH_2/^{15}NH_2$ ratio in comet C/2012 S1 (ISON) observed during its Outburst in 2013 November. Astrophys. J. 782, L16.
Shuvalov, V., 2009. Atmospheric erosion induced by oblique impacts. Meteorit. Planet. Sci. 44, 1095–1105.
Shuvalov, V., 2010. Atmospheric erosion induced by oblique impacts. In: Lunar and Planetary Science Conference.
Stewart, S.T., 2005. Shock properties of H2O ice. J. Geophys. Res. 110, E03005.
Svetsov, V.V., 2000. On the efficiency of the impact mechanism of atmospheric erosion. Sol. Syst. Res. 34, 441–453.
Svetsov, V.V., 2007. Atmospheric erosion and replenishment induced by impacts of cosmic bodies upon the Earth and Mars. Sol. Syst. Res. 41, 28–41.
Thompson, W.R., 1985. In: Rolfe, E., Battrick, B. (Eds.), Phase Equilibria in N_2-Hydrocarbon Systems: Applications to Titan. ESA Special Publication, pp. 109–119.
Tobie, G., Lunine, J.I., Sotin, C., 2006. Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan. Nature 440, 61–64.
Tobie, G., Gautier, D., Hersant, F., 2012. Titan's bulk composition constrained by Cassini–Huygens: Implication for internal outgassing. Astrophys. J. 752, 125.
Tsiganis, K. et al., 2005. Origin of the orbital architecture of the giant planets of the Solar System. Nature 435, 459–461.
Waite, J.H. et al., 2009. Liquid water on Enceladus from observations of ammonia and 40Ar in the plume. Nature 460, 487–490.
Zahnle, K.J., 2001. Differential cratering of synchronously rotating satellites by ecliptic comets. Icarus 153, 111–129.
Zahnle, K.J. et al., 2003. Cratering rates in the outer Solar System. Icarus 163, 263–289.
Zahnle, K.J., Korycansky, D.G., Nixon, C.A., 2014. Transient climate effects of large impacts on Titan. Icarus 229, 378–391.

Conclusion

La question qui a motivé l'ensemble de travaux présentés dans cette thèse est l'origine des deux espèces chimiques principales de l'atmosphère actuelle de Titan : le N_2 et le CH_4. En premier lieu, nous avons modélisé les échanges océan-atmosphère pour des corps possédant un océan en contact avec une atmosphère, comme c'était probablement le cas pour Titan à la fin de son accrétion. Déterminer la masse et la composition atmosphérique de Titan primitif est cruciale pour évaluer les conditions dans lesquelles l'ammoniac apporté par l'accrétion a été converti en N_2. Nous avons donc implémenté un modèle d'équilibre vapeur-liquide pour le système NH_3-CO_2-H_2O et pour le système CH_4-NH_3-CO_2-H_2O afin d'estimer l'influence de ces composants chimiques sur la taille et la composition des atmosphères. Ce modèle a été appliqué à Titan primitif et aux exoplanètes riches en eau qui présentent des configurations similaires, c'est à dire un océan global d'eau liquide en contact avec une atmosphère. Ces exoplanétes dont la taille est proche de celle de la Terre ($<$ 10 $M_\oplus$, où $M_\oplus$ est la masse de la Terre) se sont probablement formés loin de leur étoile, accumulant une fraction d'espèces volatiles importante. Ensuite ils migrent dans la zone habitable de leur étoile, ce qui provoque une fusion de la glace de surface, une libération d'espèces volatiles et donc une formation de l'atmosphère. Nos résultats montrent que pour un mélange de NH_3-CO_2-H_2O, le rapport des concentrations de CO_2/NH_3 est primordial pour déterminer la taille et la composition de l'atmosphère de ces corps. En effet, la formation d'une atmosphère massive et riche en CO_2 n'est possible que si le CO_2 est l'espèce volatile dominante dans la phase liquide. Dans le cas contraire, la quasi-intégralité de ce gaz est dissoute dans la phase liquide. Les atmosphères sont alors dominées par le NH_3 et le H_2O et la pression atmosphérique ne dépasse pas 1 bar. Dans le cas contraire, c'est-à-dire si le CO_2 est l'espèce dominante dans les phases fluides (océan + atmosphère), alors le NH_3 est dissout en quasi-intégralité dans l'eau. Sa faible pression partielle dans l'atmosphère rend difficile sa conversion en N_2 par photolyse ou par les réactions chimiques ayant lieu dans le sillage de l'impacteur alors que celui-ce traverse l'atmosphère.

En prenant en compte le CH_4 en plus des espèces chimiques précédentes dans le modèle d'échanges océan-atmosphère, la principale difficulté était le manque de données expérimentales, qui excluait la prise en compte des interactions chimiques entre le CH_4 et les autres solutés dans le liquide. Cependant, en utilisant la loi de Henry pour la solubilité de CH_4, nous avons étudié les contraintes pour lesquelles une couche de clathrates peut se former à la surface du satellite. Nous avons montré que les conditions les plus favorables au stockage de CH_4 dans cette couche sont rencontrées pour les rapports $m_{CO_2}/m_{NH_3} \leq 1$ et quand la concentration moyenne de CH_4 dans l'ensemble des couches fluides (océan+ atmosphère) est supérieure à 0.25 mol.kg^{-1}, représentant près de la moitié de la concentration cométaire maximale. Dans le cas où le rapport de concentrations de CO_2/NH_3 est supérieur à 3, les clathrates sont majoritairement composés de CO_2, et deviennent plus lourds que l'eau.

Cette étude est une première approche qui montre l'influence des interactions chimiques en milieu aqueux, en particulier les interactions entre le CO_2 et le NH_3, sur la taille et la masse des atmosphères planétaires. Nous avons exposé différents états d'équilibre possibles pour une gamme de températures et de compositions où notre modèle d'équilibre vapeur-liquide est valable. Afin de contraindre les temps de formation de la croûte de clathrates, les futures études devront prendre en compte le refroidissement couplé du système océan-atmosphère. Pour estimer les temps nécessaires à la conversion de NH_3 en N_2, il serait également nécessaire d'implémenter un modèle radiatif d'atmosphère primitive de Titan.

Dans une deuxième étude complémentaire, nous avons choisi d'explorer la théorie de conversion par impact dans la croûte glacée de Titan enrichie en NH_3 pendant l'événement de *Late Heavy Bombardment* (LHB). Nous avons d'abord modélisé le dégazage du N_2 par impact. En tenant compte du champ de pression généré par impact dans l'impacteur et dans la croûte glacée de Titan, nous avons pu estimer la conversion de NH_3 en N_2, pour chaque impact cométaire d'une population d'impacteurs caractéristique de LHB. De même, nous avons utilisé une loi paramétrée d'érosion atmosphérique par impact afin de prendre en compte la perte de matériel atmosphérique pour chaque impact cométaire. En tenant compte des différents albédos possibles de la surface de Titan et de la condensation des volatils en fonction de la température à la surface du satellite, nous avons déduit qu'il était difficile de générer par impact une atmosphère de masse équivalente à la masse actuelle de Titan pendant cet événement. Si, avant le LHB, le satellite ne possédait pas d'atmosphère, il lui serait possible d'en générer une uniquement pour des réservoirs de NH_3 d'au moins 50 km d'épaisseur avec une concentration en NH_3 de 2%, impliquant un Titan indifférencié au moment du LHB. Il est également possible de générer une atmosphère massive à la surface du satellite pour des albédos élevés, qui conduisent à des températures faibles et donc à une condensation importante de volatils à la surface. Si la perte de matériel de surface par impact était limitée, il aurait été possible d'accumuler une masse de volatils équivalente à la masses d'atmosphère actuelle de Titan à la surface du satellite.

Nos principaux résultats montrent que dans le cas d'une atmosphère préexistante avant le LHB, le mécanisme d'érosion prédomine. Afin de conserver une atmosphère de masse équivalente à la masse atmosphérique actuelle de Titan, l'atmosphère initiale devrait être au moins 5 fois plus massive que l'atmosphère de Titan d'aujourd'hui.

En conséquence, l'apparition ou d'une atmosphère riche en N_2 pendant le LHB parait peu probable. Cela implique que soit cette atmosphère a été dégazée plus tardivement, soit l'atmosphère riche en N_2 ait été générée avant cet événement pendant l'histoire primitive du satellite.

Annexes

4.6 Détail de l'algorithme de Gauss-Newton avec le paramètre de Marquard

L'algorithme de Gauss-Newton est une méthode itérative de recherche des $\beta_i, i = 1, ..., m$ tels que la somme $S(\beta)$ des carrés de n fonctions $\mathrm{g}_i,\ i = 1, ..., n$ de m variables $\beta_i, i = 1, ..., m$ soit minimale. Ici, m=n :

$$S(\beta) = \sum_{i=1}^{n} g_i^2(\beta), \tag{4.13}$$

où β est le vecteur $(\beta_1, \beta_2, ..., \beta_n)$. La recherche de la solution se fait par pas $\delta\beta$ successifs, si bien que la prédiction de $\beta^{\mathbf{s+1}}$ à l'itération s est :

$$\beta^{\mathbf{k+1}} = \beta^{\mathbf{k}} + \delta\beta, \tag{4.14}$$

$\delta\beta$ est déterminé en résolvant à chaque itération :

$$(\mathbf{J}^T\mathbf{J})\delta\beta = -\mathbf{J}^T\mathbf{g}, \tag{4.15}$$

où $\mathbf{J}$ est la matrice jacobienne des fonctions $\mathbf{g}$ par rapport aux inconnues β et $\mathbf{J}^T$ est sa transposée. $\mathbf{J}^T\mathbf{J}$ constitue l'approximation de la matrice Hessienne et conditionne le pas $\delta\beta$ pour qu'il soit orienté dans la direction de la descente de S. Cette série d'équations constitue l'algorithme de Gauss-Newton. Cependant, il est possible que pour cet algorithme que la somme S ne décroisse pas à chaque pas d'itération. Pour parer à cette possibilité on utilise λ, le paramètre de Marquard , qui permet de décaler l'incrément $\delta\beta$ vers la pente la plus forte de la fonction S :

$$(\mathbf{J}^T\mathbf{J} + \lambda\mathbf{D})\delta\beta = -\mathbf{J}^T\mathbf{g}, \tag{4.16}$$

où D est une matrice diagonale positive. Les itérations commencent à partir d'un vecteur initial $\beta^{\mathbf{0}}$ suffisamment proche de la solution, et λ fixé arbitrairement à 10^{-5}. Les étapes pour itérer jusqu'à la solution du système 2.52 sont :

1. une première estimation S_0 est effectuée avec les paramètres $\beta^{\mathbf{0}}$;
2. l'équation 4.15 est résolue une première fois et on récupère une première estimation des paramètres $\beta' = \beta^{\mathbf{0}} + \delta\beta'$, ce qui permet de recalculer la somme S' ;
3. si $S' < S^0$ alors le pas est validé : $S_1 = S'$ et $\lambda = \lambda/\nu$ où ν est un nombre supérieur à 1 fixé arbitrairement à 5 dans cette étude. Puis l'étape 1 est recommencée pour l'itération suivante en remplaçant $\beta^{\mathbf{0}}$ par $\beta^{\mathbf{1}} = \beta^{\mathbf{0}} + \delta\beta'$;
4. si $S' > S^0$ alors $\lambda = \lambda * \nu$ et l'équation 4.15 est résolue une nouvelle fois en prenant en compte le nouveau paramètre λ. De nouveau, une estimation de S' est faite. En théorie, il existe obligatoirement un λ suffisamment grand pour lequel S' devient inférieur à S^0. L' étape $\lambda = \lambda * \nu$ est donc répétée jusqu'à ce que $S' < S^0$ se vérifie. A ce moment, la nouvelle valeur de λ est conservée, $S_1 = S'$ et l'étape 1 est recommencée pour l'itération suivante en remplaçant $\beta^{\mathbf{0}}$ par $\beta^{\mathbf{1}} = \beta^{\mathbf{0}} + \delta\beta'$.

Cet algorithme est répété jusqu'à ce que la somme des carrés S ou la variation $\Delta S = S^{k+1} - S^k$ devienne suffisamment petite. Le choix des paramètres λ et v n'influencent pas la solution, en revanche, ils vont varier la vitesse à laquelle l'algorithme converge vers cette solution.

4.7 Comparaison entre les données expérimentales des systèmes binaires et le modèle

TABLE 4.7: Poins expérimentaux de solubilité de CO_2 dans l'eau récupérés dans Spycher *et al.* (2003) et (*)Anderson (2002) comparés aux pressions et fractions molaires du CO_2 prédites par le modèle avec les erreurs sur la pression totale $\mathrm{Err}_P = \mid P - P_{mod} \mid / P$ et fraction molaire du CO_2 $\mathrm{Err}_{yCO_2} = \mid y_{CO_2} - y_{mod} \mid / y_{CO_2}$

T (K)	P (bar)	x_{CO_2}	y_{CO_2}	P_{mod} (bar)	$y_{CO_2,mod}$	Err_P	Err_{yCO_2}
285.15	50.7	0.028	-	43.971	0.999	1.327×10^{-01}	-
285.15	76	0.028	-	45.520	0.999	4.010×10^{-01}	-
285.15	101.3	0.029	-	46.431	0.999	5.416×10^{-01}	-
285.15	152	0.030	-	49.955	0.999	6.713×10^{-01}	-
285.15	202.7	0.031	-	53.514	0.999	7.360×10^{-01}	-
285.15	304	0.032	-	98.130	0.989	6.772×10^{-01}	-
288.15	60.8	0.027	-	46.565	0.999	2.341×10^{-01}	-
288.15	64.4	0.027	-	47.486	0.999	2.626×10^{-01}	-
288.15	70.9	0.027	-	48.253	0.999	3.194×10^{-01}	-
288.15	76	0.027	0.998	48.644	0.999	3.600×10^{-01}	1.472×10^{-03}
288.15	98.7	0.028	-	50.868	0.999	4.846×10^{-01}	-
288.15	101.3	0.028	0.998	49.501	0.999	5.113×10^{-01}	1.521×10^{-3}
288.15	121.6	0.028	-	51.796	0.999	5.740×10^{-01}	-
288.15	131.7	0.028	-	52.204	0.999	6.036×10^{-01}	-
288.15	147.7	0.030	-	80.299	0.990	4.563×10^{-01}	-
288.15	152	0.029	0.997	53.840	0.999	6.458×10^{-01}	1.636×10^{-03}
288.15	157.1	0.029	-	54.442	0.999	6.535×10^{-01}	-
288.15	177.3	0.030	0.997	80.299	0.990	5.471×10^{-01}	7.702×10^{-03}
288.15	196.8	0.031	-	101.427	0.989	4.846×10^{-01}	-
288.15	202.7	0.030	0.997	88.926	0.989	5.613×10^{-01}	7.948×10^{-03}
288.15	243.2	0.031	-	98.185	0.989	5.963×10^{-01}	-
288.15	245.8	0.032	-	117.558	0.988	5.217×10^{-01}	-
288.15	294.9	0.033	-	130.350	0.988	5.580×10^{-01}	-
288.75	50.7	0.026	0.999	45.508	0.999	1.024×10^{-01}	6.391×10^{-05}
288.75	101.4	0.024	0.997	41.281	0.999	5.929×10^{-01}	1.914×10^{-03}
288.75	202.7	0.026	0.997	46.353	0.999	7.713×10^{-01}	2.038×10^{-03}
291.15	25.3	0.015	-	24.914	0.999	1.525×10^{-02}	-
291.15	50.7	0.025	-	47.946	0.999	5.431×10^{-02}	-
291.15	76	0.026	-	52.497	0.999	3.092×10^{-01}	-
291.15	101.3	0.027	-	52.850	0.999	4.783×10^{-01}	-
291.15	152	0.028	-	58.169	0.999	6.173×10^{-01}	-
291.15	202.7	0.029	-	89.347	0.989	5.592×10^{-01}	-

T (K)	P (bar)	x_{CO_2}	y_{CO_2}	P_{mod} (bar)	$y_{CO_2,mod}$	Err_P	Err_{yCO_2}
291.15	304	0.031	-	116.092	0.988	6.181×10^{-01}	-
293.15	64.4	0.025	-	51.531	0.999	1.998×10^{-01}	-
293.15	65.9	0.025	-	52.623	0.999	2.015×10^{-01}	-
293.15	76	0.026	0.997	53.788	0.999	2.923×10^{-01}	1.564×10^{-03}
293.15	96.3	0.026	-	55.077	0.999	4.281×10^{-01}	-
293.15	98.7	0.026	-	54.426	0.999	4.486×10^{-01}	-
293.15	101.3	0.026	0.997	56.185	0.999	4.454×10^{-01}	1.674×10^{-03}
293.15	136.8	0.027	-	58.931	0.999	5.692×10^{-01}	-
293.15	146.9	0.027	-	60.816	0.998	5.860×10^{-01}	-
293.15	147.7	0.028	-	76.077	0.990	4.849×10^{-01}	-
293.15	152	0.027	0.997	74.919	0.990	5.071×10^{-01}	6.997×10^{-03}
293.15	177.3	0.028	0.997	85.546	0.989	5.175×10^{-01}	7.599×10^{-03}
293.15	196.8	0.029	-	106.081	0.988	4.610×10^{-01}	-
293.15	202.7	0.028	0.997	92.218	0.989	5.450×10^{-01}	7.813×10^{-03}
293.15	217.9	0.029	-	108.584	0.988	5.017×10^{-01}	-
293.15	245.8	0.030	-	124.397	0.988	4.939×10^{-01}	-
293.15	294.9	0.031	-	137.628	0.987	5.333×10^{-01}	-
294.15	10	0.026	-	57.132	0.999	4.287×10^{-01}	-
294.15	300	0.029	-	113.560	0.988	6.215×10^{-01}	-
294.15	600	0.034	-	182.675	0.986	6.955×10^{-01}	-
298.15	50.7	0.021	0.999	46.906	0.999	7.484×10^{-02}	1.659×10^{-04}
298.15	50.7	0.021	0.999	48.316	0.999	4.702×10^{-02}	1.602×10^{-04}
298.15	76	0.024	-	60.127	0.998	2.088×10^{-01}	-
298.15	76	0.024	0.997	60.174	0.998	2.082×10^{-01}	1.439×10^{-03}
298.15	101.3	0.025	0.997	63.401	0.998	3.741×10^{-01}	1.435×10^{-03}
298.15	101.3	0.025	0.997	62.257	0.998	3.854×10^{-01}	1.567×10^{-03}
298.15	101.4	0.025	0.997	62.358	0.998	3.850×10^{-01}	1.601×10^{-03}
298.15	136.8	0.026	-	75.149	0.990	4.507×10^{-01}	-
298.15	152	0.026	0.996	78.601	0.990	4.829×10^{-01}	6.598×10^{-03}
298.15	152	0.036	-	243.907	0.985	6.047×10^{-01}	-
298.15	177.3	0.027	0.996	90.120	0.989	4.917×10^{-01}	7.378×10^{-03}
298.15	202.7	0.026	0.996	73.193	0.990	6.389×10^{-01}	5.826×10^{-03}
298.15	202.7	0.027	0.996	100.611	0.988	5.036×10^{-01}	7.956×10^{-03}
298.15	405.3	0.030	-	147.744	0.986	6.355×10^{-01}	-
302.55	55.2	0.020	0.998	51.352	0.998	6.970×10^{-02}	2.417×10^{-04}
302.55	101.4	0.024	0.996	68.134	0.998	3.281×10^{-01}	1.511×10^{-03}
302.55	202.7	0.026	0.996	104.575	0.988	4.841×10^{-01}	7.655×10^{-03}
304.19	25.3	0.011	0.998	25.110	0.997	7.497×10^{-03}	2.431×10^{-04}
304.19	50.7	0.019	0.998	49.070	0.998	3.216×10^{-02}	3.412×10^{-04}
304.19	76	0.023	-	67.051	0.998	1.177×10^{-01}	-
304.19	101.3	0.024	0.996	71.131	0.997	2.978×10^{-01}	8.582×10^{-04}

T (K)	P (bar)	x_{CO_2}	y_{CO_2}	P_{mod} (bar)	$y_{CO_2,mod}$	Err_P	Err_{yCO_2}
304.19	152	0.025	-	86.214	0.990	4.328×10^{-01}	-
304.19	202.7	0.026	0.996	101.354	0.988	5.000×10^{-01}	7.501×10^{-03}
304.19	405.3	0.029	0.995	153.945	0.985	6.202×10^{-01}	9.925×10^{-03}
304.19	506.6	0.030	0.995	178.637	0.985	6.474×10^{-01}	1.071×10^{-02}
304.20	6.9	0.003	0.993	6.664	0.993	3.417×10^{-02}	4.696×10^{-04}
304.20	25.3	0.011	0.998	23.286	0.997	7.961×10^{-02}	2.607×10^{-04}
304.20	50.7	0.018	0.998	45.909	0.998	9.449×10^{-02}	3.280×10^{-04}
304.20	101.4	0.024	0.996	75.941	0.992	2.511×10^{-01}	4.077×10^{-03}
304.20	202.7	0.026	0.996	110.451	0.988	4.551×10^{-01}	7.930×10^{-03}
308.15	25.3	0.010	-	24.987	0.997	1.236×10^{-02}	-
308.15	50.7	0.018	-	48.786	0.998	3.775×10^{-02}	-
308.15	76	0.022	-	69.412	0.997	8.668×10^{-02}	-
308.15	101.3	0.023	0.996	76.151	0.996	2.483×10^{-01}	5.367×10^{-04}
308.15	152	0.024	0.995	89.598	0.990	4.105×10^{-01}	5.082×10^{-03}
308.15	202.7	0.025	0.995	106.097	0.988	4.766×10^{-01}	6.931×10^{-03}
308.15	405.3	0.028	-	157.736	0.985	6.108×10^{-01}	-
308.15	506.6	0.030	-	187.631	0.984	6.296×10^{-01}	-
313.15	25.3	0.009	-	24.815	0.996	1.916×10^{-02}	-
313.15	50.7	0.016	-	49.182	0.997	2.995×10^{-02}	-
313.15	76	0.020	-	70.260	0.997	7.553×10^{-02}	-
313.15	101.3	0.022	0.996	81.075	0.996	1.997×10^{-01}	4.677×10^{-05}
313.15	126.7	0.023	0.995	87.980	0.993	3.056×10^{-01}	1.927×10^{-03}
313.15	152	0.023	0.995	94.994	0.991	3.750×10^{-01}	4.070×10^{-03}
313.15	202.7	0.025	0.994	124.232	0.987	3.871×10^{-01}	7.676×10^{-03}
313.15	405.3	0.027	-	166.014	0.984	5.904×10^{-01}	-
313.15	506.6	0.029	-	191.134	0.983	6.227×10^{-01}	-
323.15	25.3	0.008	0.994	24.865	0.993	1.718×10^{-02}	4.401×10^{-04}
323.15	40.5	0.011	0.995	37.036	0.995	8.552×10^{-02}	5.956×10^{-04}
323.15	50.6	0.014	0.996	49.380	0.995	2.412×10^{-02}	1.032×10^{-03}
323.15	50.7	0.014	0.996	49.237	0.995	2.885×10^{-02}	8.048×10^{-04}
323.15	60.6	0.016	0.996	61.663	0.995	1.754×10^{-02}	8.123×10^{-04}
323.15	68.2	0.017	0.997	63.976	0.995	6.194×10^{-02}	1.140×10^{-03}
323.15	70.8	0.018	0.997	70.527	0.995	3.855×10^{-03}	1.248×10^{-03}
323.15	75.3	0.018	0.997	69.899	0.995	7.173×10^{-02}	1.182×10^{-03}
323.15	76	0.018	0.997	71.738	0.995	5.608×10^{-02}	1.182×10^{-03}
323.15	80.8	0.019	0.997	80.066	0.995	9.087×10^{-03}	1.643×10^{-03}
323.15	87.2	0.018	0.996	71.034	0.995	1.854×10^{-01}	1.021×10^{-03}
323.15	90.9	0.020	0.996	88.041	0.994	3.145×10^{-02}	1.582×10^{-03}
323.15	100.9	0.020	0.996	92.587	0.994	8.239×10^{-02}	1.752×10^{-03}
323.15	101	0.021	0.995	95.051	0.993	5.890×10^{-02}	1.176×10^{-03}
323.15	101.3	0.021	0.996	95.665	0.993	5.563×10^{-02}	2.399×10^{-03}

T (K)	P (bar)	x_{CO_2}	y_{CO_2}	P_{mod} (bar)	$y_{CO_2,mod}$	Err_P	Err_{yCO_2}	
323.15	101.3	0.020	0.996	89.626	0.994	1.152×10^{-01}	1.369×10^{-03}	
323.15	101.330	0.020	0.995	86.342	0.994	1.479×10^{-01}	6.753×10^{-06}	
323.15	111	0.021	0.995	97.671	0.993	1.201×10^{-01}	2.145×10^{-03}	
323.15	121	0.021	0.995	102.240	0.992	1.550×10^{-01}	2.679×10^{-03}	
323.15	122.1	0.021	0.995	97.241	0.993	2.036×10^{-01}	1.627×10^{-03}	
323.15	126.7	0.021	-	98.326	0.993	2.240×10^{-01}		-
323.15	141.1	0.022	0.994	106.000	0.991	2.488×10^{-01}	3.010×10^{-03}	
323.15	147.5	0.022	0.994	112.156	0.989	2.396×10^{-01}	4.490×10^{-03}	
323.15	147.5	0.022	-	111.020	0.990	2.473×10^{-01}		-
323.15	152	0.022	0.994	106.523	0.991	2.992×10^{-01}	3.139×10^{-03}	
323.15	152	0.021	0.992	97.671	0.993	3.574×10^{-01}	7.717×10^{-04}	
323.15	176.8	0.023	0.994	119.131	0.988	3.262×10^{-01}	5.552×10^{-03}	
323.15	200	0.023	0.990	125.081	0.987	3.746×10^{-01}	2.985×10^{-03}	
323.15	201	0.023	0.993	132.724	0.986	3.397×10^{-01}	7.285×10^{-03}	
323.15	202.7	0.023	0.993	123.335	0.987	3.915×10^{-01}	5.945×10^{-03}	
323.15	301	0.025	0.992	161.382	0.983	4.638×10^{-01}	9.251×10^{-03}	
323.15	304	0.025	-	151.419	0.984	5.019×10^{-01}		-
323.15	405.3	0.026	0.992	177.669	0.982	5.616×10^{-01}	1.067×10^{-02}	
323.15	500	0.028	0.990	212.279	0.980	5.754×10^{-01}	1.011×10^{-02}	
323.15	608	0.029	0.992	224.375	0.980	6.310×10^{-01}	1.266×10^{-02}	
323.15	709.3	0.030	0.992	245.750	0.979	6.535×10^{-01}	1.330×10^{-02}	
333.15	40.5	0.010	0.993	37.905	0.992	6.406×10^{-02}	1.355×10^{-03}	
333.15	50.6	0.012	0.995	50.333	0.993	5.285×10^{-03}	1.488×10^{-03}	
333.15	60.6	0.014	0.995	59.787	0.993	1.342×10^{-02}	1.185×10^{-03}	
333.15	70.8	0.016	0.995	71.668	0.993	1.226×10^{-02}	1.568×10^{-03}	
333.15	80.8	0.017	0.995	77.937	0.993	3.543×10^{-02}	1.805×10^{-03}	
333.15	90.9	0.018	0.995	87.986	0.993	3.206×10^{-02}	2.557×10^{-03}	
333.15	100.9	0.019	0.995	94.031	0.992	6.808×10^{-02}	2.793×10^{-03}	
333.15	111	0.019	0.995	102.684	0.991	7.492×10^{-02}	3.292×10^{-03}	
333.15	121	0.020	0.994	109.154	0.991	9.790×10^{-02}	3.703×10^{-03}	
333.15	141.1	0.021	0.992	117.573	0.989	1.667×10^{-01}	3.149×10^{-03}	
348.15	6.9	0.001	0.940	6.609	0.938	4.215×10^{-02}	2.091×10^{-03}	
348.15	25.3	0.005	0.982	24.504	0.980	3.147×10^{-02}	1.564×10^{-03}	
348.15	25.3	0.005	0.989	24.650	0.980	2.570×10^{-02}	9.102×10^{-03}	
348.15	50.7	0.010	0.989	49.340	0.987	2.682×10^{-02}	1.698×10^{-03}	
348.15	50.7	0.010	-	49.104	0.987	3.149×10^{-02}		-
348.15	76	0.014	-	71.746	0.989	5.598×10^{-02}		-
348.15	101.3	0.016	0.992	93.833	0.989	7.371×10^{-02}	3.206×10^{-03}	
348.15	101.330	0.016	0.993	87.849	0.989	1.330×10^{-01}	3.884×10^{-03}	
348.15	101.4	0.016	0.993	92.609	0.989	8.670×10^{-02}	4.178×10^{-03}	
348.15	103.4	0.019	0.994	121.986	0.986	1.798×10^{-01}	7.520×10^{-03}	

T (K)	P (bar)	x_{CO_2}	y_{CO_2}	P_{mod} (bar)	$y_{CO_2,mod}$	Err_P	Err_{yCO_2}
348.15	152	0.019	0.990	125.148	0.986	1.767×10^{-01}	4.644×10^{-03}
348.15	152	0.019	0.991	118.578	0.987	2.199×10^{-01}	4.421×10^{-03}
348.15	153.1	0.019	0.993	123.147	0.986	1.956×10^{-01}	6.460×10^{-03}
348.15	202.7	0.021	0.991	144.848	0.983	2.854×10^{-01}	7.627×10^{-03}
348.15	202.7	0.021	0.989	145.961	0.983	2.799×10^{-01}	5.867×10^{-03}
348.15	304	0.023	-	179.137	0.978	4.107×10^{-01}	-
348.15	405.3	0.025	0.987	209.212	0.975	4.838×10^{-01}	1.179×10^{-02}
348.15	709.3	0.029	0.986	284.311	0.970	5.992×10^{-01}	1.574×10^{-02}
353.15	40.5	0.008	0.986	39.905	0.983	1.468×10^{-02}	2.685×10^{-03}
353.15	60.6	0.011	0.989	60.859	0.986	4.267×10^{-03}	2.893×10^{-03}
353.15	70.8	0.013	0.990	70.597	0.987	2.863×10^{-03}	2.845×10^{-03}
353.15	80.8	0.014	0.990	79.609	0.987	1.474×10^{-02}	3.357×10^{-03}
353.15	90.9	0.015	0.991	88.513	0.987	2.626×10^{-02}	3.915×10^{-03}
353.15	100.9	0.016	0.991	96.338	0.987	4.521×10^{-02}	4.043×10^{-03}
353.15	111	0.017	0.991	107.676	0.986	2.994×10^{-02}	4.962×10^{-03}
353.15	121	0.018	0.990	111.719	0.986	7.670×10^{-02}	4.659×10^{-03}
353.15	131	0.018	0.990	120.254	0.985	8.203×10^{-02}	5.024×10^{-0}
366.45	6.9	0.001	0.880	5.593	0.853	1.895×10^{-01}	3.019×10^{-02}
366.45	25.3	0.004	0.965	23.422	0.960	7.422×10^{-02}	5.759×10^{-03}
366.45	50.7	0.008	0.980	48.166	0.976	4.999×10^{-02}	4.478×10^{-03}
366.45	101.4	0.014	0.986	93.762	0.981	7.532×10^{-02}	5.555×10^{-03}
366.45	202.7	0.021	0.986	160.153	0.976	2.099×10^{-01}	9.890×10^{-03}
373.15	3.250	0.000	0.712	3.320	0.692	2.145×10^{-02}	2.859×10^{-02}
373.15	6	0.001	0.845	6.084	0.828	1.392×10^{-02}	1.970×10^{-02}
373.15	9.2	0.002	0.893	9.318	0.885	1.288×10^{-02}	8.630×10^{-03}
373.15	11.910	0.002	0.923	11.960	0.909	4.231×10^{-03}	1.528×10^{-02}
373.15	14.520	0.003	0.931	14.863	0.925	2.363×10^{-02}	6.324×10^{-03}
373.15	18.160	0.003	0.946	18.602	0.938	2.437×10^{-02}	7.943×10^{-03}
373.15	23.070	0.004	0.955	23.522	0.950	1.961×10^{-02}	5.736×10^{-03}
373.15	25.3	0.004	-	24.418	0.951	3.485×10^{-02}	-
373.15	50.7	0.008	-	48.322	0.970	4.691×10^{-02}	-
373.15	76	0.011	-	71.536	0.975	5.874×10^{-02}	-
373.15	101.3	0.014	-	93.383	0.977	7.815×10^{-02}	-
373.15	152	0.018	-	132.393	0.976	1.290×10^{-01}	-
373.15	200	0.020	0.971	156.800	0.973	2.160×10^{-01}	2.566×10^{-03}
373.15	202.7	0.020	-	159.714	0.973	2.121×10^{-01}	-
373.15	304	0.023	-	200.250	0.968	3.413×10^{-01}	-
373.15	405.3	0.025	-	233.300	0.965	4.244×10^{-01}	-
373.15	500	0.028	0.970	274.717	0.962	4.506×10^{-01}	8.627×10^{-03}
373.15	709.3	0.030	-	306.962	0.960	5.672×10^{-01}	-
383.15	100	0.014	0.956	98.119	0.970	1.881×10^{-02}	1.471×10^{-02}

T (K)	P (bar)	x_{CO_2}	y_{CO_2}	P_{mod} (bar)	$y_{CO_2,mod}$	Err_P	Err_{yCO_2}
383.15	200	0.021	0.958	173.772	0.967	1.311×10^{-01}	8.941×10^{-03}
383.15	300	0.024	0.948	214.369	0.962	2.854×10^{-01}	1.504×10^{-02}
383.15	400	0.026	0.932	243.460	0.959	3.913×10^{-01}	2.940×10^{-02}
383.15	500	0.028	0.914	273.501	0.957	4.530×10^{-01}	4.696×10^{-02}
383.15	600	0.030	0.893	303.984	0.955	4.934×10^{-01}	6.934×10^{-02}
383.15	700	0.032	0.872	326.905	0.954	5.330×10^{-01}	9.373×10^{-02}
274.15*	0.755	0.001	-	0.780	0.992	3.316×10^{-02}	-
274.15*	2.506	0.003	-	2.547	0.997	1.635×10^{-02}	-
274.15*	4.716	0.006	-	4.893	0.999	3.750×10^{-02}	-
274.15*	7.750	0.010	-	7.945	0.999	2.516×10^{-02}	-
274.15*	10.560	0.013	-	10.820	0.999	2.459×10^{-02}	-
274.15*	13.620	0.016	-	13.936	0.999	2.322×10^{-02}	-
276.15*	0.790	0.001	-	0.817	0.991	3.461×10^{-02}	-
276.15*	2.623	0.003	-	2.666	0.997	1.642×10^{-02}	-
276.15*	4.954	0.006	-	5.100	0.998	2.941×10^{-02}	-
276.15*	8.094	0.009	-	8.298	0.999	2.521×10^{-02}	-
276.15*	11	0.012	-	11.334	0.999	3.038×10^{-02}	-
276.15*	14.2	0.015	-	14.548	0.999	2.452×10^{-02}	-
278.15*	0.827	0.001	-	0.852	0.990	3.051×10^{-02}	-
278.15*	2.737	0.003	-	2.786	0.997	1.792×10^{-02}	-
278.15*	5.161	0.006	-	5.330	0.998	3.283×10^{-02}	-
278.15*	8.418	0.009	-	8.665	0.999	2.928×10^{-02}	-
278.15*	11.460	0.012	-	11.813	0.999	3.079×10^{-02}	-
278.15*	14.790	0.015	-	15.143	0.999	2.389×10^{-02}	-
278.15*	18.580	0.018	-	18.388	0.999	1.031×10^{-02}	-
280.15*	0.858	0.001	-	0.892	0.989	3.995×10^{-02}	-
280.15*	2.854	0.003	-	2.902	0.997	1.675×10^{-02}	-
280.15*	5.381	0.006	-	5.542	0.998	2.998×10^{-02}	-
280.15*	8.763	0.009	-	8.997	0.999	2.675×10^{-02}	-
280.15*	11.940	0.012	-	12.258	0.999	2.664×10^{-02}	-
280.15*	15.380	0.014	-	15.706	0.999	2.119×10^{-02}	-
280.15*	19.240	0.017	-	19.108	0.999	6.848×10^{-03}	-
282.15*	0.897	0.001	-	0.925	0.988	3.135×10^{-02}	-
282.15*	2.972	0.003	-	3.013	0.996	1.395×10^{-02}	-
282.15*	5.598	0.005	-	5.752	0.998	2.756×10^{-02}	-
282.15*	9.060	0.008	-	9.378	0.999	3.513×10^{-02}	-
282.15*	12.370	0.011	-	12.738	0.999	2.976×10^{-02}	-
282.15*	15.890	0.014	-	16.349	0.999	2.890×10^{-02}	-
282.15*	19.820	0.017	-	19.925	0.999	5.289×10^{-03}	-
284.15*	0.936	0.001	-	0.955	0.986	2.076×10^{-02}	-
284.15*	3.085	0.003	-	3.126	0.996	1.325×10^{-02}	-

T (K)	P (bar)	x_{CO_2}	y_{CO_2}	P_{mod} (bar)	$y_{CO_2,mod}$	Err_P	Err_{yCO_2}
284.15*	5.795	0.005	-	5.978	0.998	3.162×10^{-02}	-
284.15*	9.397	0.008	-	9.695	0.998	3.168×10^{-02}	-
284.15*	12.890	0.011	-	13.088	0.999	1.532×10^{-02}	-
284.15*	16.410	0.014	-	16.964	0.999	3.378×10^{-02}	-
284.15*	20.510	0.016	-	20.528	0.999	8.735×10^{-04}	-
286.15*	0.969	0.001	-	0.992	0.985	2.401×10^{-02}	-
286.15*	3.199	0.003	-	3.234	0.995	1.108×10^{-02}	-
286.15*	5.995	0.005	-	6.194	0.997	3.324×10^{-02}	-
286.15*	9.708	0.008	-	10.034	0.998	3.357×10^{-02}	-
286.15*	13.360	0.010	-	13.481	0.999	9.033×10^{-03}	-
286.15*	16.960	0.013	-	17.500	0.999	3.186×10^{-02}	-
286.15*	21.130	0.016	-	21.197	0.999	3.156×10^{-03}	-
288.15*	1.005	0.001	-	1.024	0.983	1.866×10^{-02}	-
288.15*	3.316	0.003	-	3.336	0.995	6.034×10^{-03}	-
288.15*	6.198	0.005	-	6.397	0.997	3.215×10^{-02}	-
288.15*	9.977	0.008	-	10.420	0.998	4.443×10^{-02}	-
288.15*	13.760	0.010	-	13.945	0.999	1.342×10^{-02}	-
288.15*	17.480	0.013	-	18.072	0.999	3.389×10^{-02}	-

TABLE 4.8: Poins expérimentaux de solubilité de NH_3 dans l'eau récupérés dans Smolen *et al.* (1991); Müller *et al.* (1988) et Harms-Watzenberg (1995) et présentées dans ce tableau dans cet ordre, séparés par les lignes horizontales. Les pressions et compositions expérimentales de la phase vapeur sont comparés aux pressions et fractions molaires du NH_3 prédites par notre modèle avec les erreurs sur la pression totale $Err_P = \mid P - P_{mod} \mid / P$ et fraction molaire de H_2O en phase vapeur $Err_{yH_2O} = \mid y_{H_2O} - y_{mod} \mid / y_{H_2O}$

T (K)	P (bar)	x_{NH_3}	y_{H_2O}	P_{mod} (bar)	Err_P	Err_{yH_2O}
293.15	0.06	4.82×10^{-02}	3.51×10^{-01}	0.07	3.67×10^{-02}	4.22×10^{-02}
293.15	0.06	4.82×10^{-02}	3.51×10^{-01}	0.07	3.45×10^{-02}	4.22×10^{-02}
293.15	0.07	5.21×10^{-02}	3.29×10^{-01}	0.07	6.52×10^{-02}	4.35×10^{-02}
293.15	0.07	5.21×10^{-02}	3.29×10^{-01}	0.07	4.75×10^{-02}	4.35×10^{-02}
293.15	0.09	7.16×10^{-02}	2.46×10^{-01}	0.09	8.55×10^{-02}	5.76×10^{-02}
293.15	0.12	9.70×10^{-02}	1.74×10^{-01}	0.13	9.15×10^{-02}	6.31×10^{-02}
293.15	0.13	1.04×10^{-01}	1.59×10^{-01}	0.14	1.02×10^{-01}	6.57×10^{-02}
293.15	0.19	1.49×10^{-01}	9.41×10^{-02}	0.22	1.48×10^{-01}	7.48×10^{-02}
293.15	0.19	1.49×10^{-01}	9.41×10^{-02}	0.22	1.24×10^{-01}	7.48×10^{-02}
293.15	0.19	1.50×10^{-01}	9.36×10^{-02}	0.22	1.36×10^{-01}	7.50×10^{-02}
293.15	0.19	1.50×10^{-01}	9.36×10^{-02}	0.22	1.25×10^{-01}	7.50×10^{-02}
293.15	0.21	1.60×10^{-01}	8.34×10^{-02}	0.24	1.41×10^{-01}	7.44×10^{-02}

T (K)	P (bar)	x_{NH_3}	y_{H_2O}	P_{mod} (bar)	Err_P	Err_{yH_2O}
293.15	0.21	1.60×10^{-01}	8.34×10^{-02}	0.24	1.22×10^{-01}	7.44×10^{-02}
293.15	0.29	2.00×10^{-01}	5.48×10^{-02}	0.34	1.51×10^{-01}	7.08×10^{-02}
293.15	0.29	2.00×10^{-01}	5.48×10^{-02}	0.34	1.46×10^{-01}	7.08×10^{-02}
293.15	0.30	2.02×10^{-01}	5.34×10^{-02}	0.34	1.31×10^{-01}	7.04×10^{-02}
293.15	0.30	2.02×10^{-01}	5.34×10^{-02}	0.34	1.32×10^{-01}	7.04×10^{-02}
293.15	0.31	2.02×10^{-01}	5.34×10^{-02}	0.34	9.87×10^{-02}	7.04×10^{-02}
293.15	0.47	2.54×10^{-01}	3.13×10^{-02}	0.51	9.24×10^{-02}	5.42×10^{-02}
293.15	0.47	2.54×10^{-01}	3.13×10^{-02}	0.51	9.23×10^{-02}	5.42×10^{-02}
293.15	0.67	3.01×10^{-01}	1.98×10^{-02}	0.70	5.66×10^{-02}	3.84×10^{-02}
293.15	0.68	3.02×10^{-01}	1.96×10^{-02}	0.71	4.48×10^{-02}	3.86×10^{-02}
293.15	0.68	3.02×10^{-01}	1.96×10^{-02}	0.71	4.66×10^{-02}	3.86×10^{-02}
293.15	1.34	3.98×10^{-01}	7.83×10^{-03}	1.28	4.50×10^{-02}	1.98×10^{-02}
293.15	1.34	3.98×10^{-01}	7.83×10^{-03}	1.28	4.50×10^{-02}	1.98×10^{-02}
293.15	1.42	4.07×10^{-01}	7.22×10^{-03}	1.34	5.57×10^{-02}	1.92×10^{-02}
293.15	1.42	4.07×10^{-01}	7.22×10^{-03}	1.34	5.56×10^{-02}	1.92×10^{-02}
293.15	1.41	4.08×10^{-01}	7.15×10^{-03}	1.35	4.29×10^{-02}	1.98×10^{-02}
293.15	1.41	4.08×10^{-01}	7.15×10^{-03}	1.35	4.23×10^{-02}	1.98×10^{-02}
323.15	0.27	4.81×10^{-02}	4.41×10^{-01}	0.28	4.40×10^{-02}	3.30×10^{-02}
323.15	0.27	4.81×10^{-02}	4.41×10^{-01}	0.28	4.30×10^{-02}	3.30×10^{-02}
323.15	0.28	5.19×10^{-02}	4.19×10^{-01}	0.29	5.17×10^{-02}	3.64×10^{-02}
323.15	0.28	5.19×10^{-02}	4.19×10^{-01}	0.29	5.35×10^{-02}	3.64×10^{-02}
323.15	0.35	7.13×10^{-02}	3.25×10^{-01}	0.37	7.69×10^{-02}	4.42×10^{-02}
323.15	0.45	9.67×10^{-02}	2.41×10^{-01}	0.49	9.83×10^{-02}	5.46×10^{-02}
323.15	0.45	9.67×10^{-02}	2.41×10^{-01}	0.49	9.50×10^{-02}	5.46×10^{-02}
323.15	0.48	1.04×10^{-01}	2.22×10^{-01}	0.53	1.01×10^{-01}	5.40×10^{-02}
323.15	0.48	1.04×10^{-01}	2.22×10^{-01}	0.53	9.63×10^{-02}	5.40×10^{-02}
323.15	0.70	1.49×10^{-01}	1.39×10^{-01}	0.79	1.29×10^{-01}	6.27×10^{-02}
323.15	0.70	1.49×10^{-01}	1.39×10^{-01}	0.79	1.29×10^{-01}	6.27×10^{-02}
323.15	0.71	1.49×10^{-01}	1.39×10^{-01}	0.80	1.27×10^{-01}	6.64×10^{-02}
323.15	0.71	1.49×10^{-01}	1.39×10^{-01}	0.80	1.24×10^{-01}	6.64×10^{-02}
323.15	0.77	1.60×10^{-01}	1.25×10^{-01}	0.87	1.25×10^{-01}	6.46×10^{-02}
323.15	0.77	1.60×10^{-01}	1.25×10^{-01}	0.87	1.21×10^{-01}	6.46×10^{-02}
323.15	1.03	1.99×10^{-01}	8.64×10^{-02}	1.18	1.36×10^{-01}	6.84×10^{-02}
323.15	1.04	1.99×10^{-01}	8.64×10^{-02}	1.18	1.34×10^{-01}	6.84×10^{-02}
323.15	1.07	2.01×10^{-01}	8.45×10^{-02}	1.20	1.23×10^{-01}	6.82×10^{-02}
323.15	1.06	2.01×10^{-01}	8.46×10^{-02}	1.20	1.23×10^{-01}	6.84×10^{-02}
323.15	1.07	2.01×10^{-01}	8.46×10^{-02}	1.20	1.17×10^{-01}	6.84×10^{-02}
323.15	1.55	2.54×10^{-01}	5.29×10^{-02}	1.71	1.03×10^{-01}	6.81×10^{-02}
323.15	1.55	2.54×10^{-01}	5.29×10^{-02}	1.71	1.03×10^{-01}	6.81×10^{-02}
323.15	2.12	3.01×10^{-01}	3.59×10^{-02}	2.28	7.31×10^{-02}	7.12×10^{-02}
323.15	2.14	3.02×10^{-01}	3.56×10^{-02}	2.29	6.86×10^{-02}	7.19×10^{-02}
323.15	2.14	3.02×10^{-01}	3.56×10^{-02}	2.29	7.08×10^{-02}	7.19×10^{-02}

T (K)	P (bar)	x_{NH_3}	y_{H_2O}	P_{mod} (bar)	Err_P	Err_{yH_2O}
323.15	3.87	3.97×10^{-01}	1.68×10^{-02}	3.84	9.75×10^{-03}	9.60×10^{-02}
323.15	3.87	3.97×10^{-01}	1.68×10^{-02}	3.84	8.90×10^{-03}	9.60×10^{-02}
323.15	4.07	4.06×10^{-01}	1.58×10^{-02}	4.00	1.80×10^{-02}	1.02×10^{-01}
323.15	4.07	4.06×10^{-01}	1.58×10^{-02}	4.00	1.68×10^{-02}	1.02×10^{-01}
323.15	4.05	4.07×10^{-01}	1.57×10^{-02}	4.02	6.51×10^{-03}	1.04×10^{-01}
323.15	4.04	4.07×10^{-01}	1.57×10^{-02}	4.02	5.56×10^{-03}	1.04×10^{-01}
353.15	0.87	4.78×10^{-02}	5.22×10^{-01}	0.90	3.05×10^{-02}	3.27×10^{-02}
353.15	0.87	4.78×10^{-02}	5.22×10^{-01}	0.90	3.09×10^{-02}	3.27×10^{-02}
353.15	0.91	5.15×10^{-02}	5.00×10^{-01}	0.94	3.42×10^{-02}	3.50×10^{-02}
353.15	0.91	5.15×10^{-02}	5.00×10^{-01}	0.94	3.40×10^{-02}	3.50×10^{-02}
353.15	1.09	7.08×10^{-02}	4.04×10^{-01}	1.15	5.07×10^{-02}	4.67×10^{-02}
353.15	1.36	9.61×10^{-02}	3.12×10^{-01}	1.46	7.05×10^{-02}	5.92×10^{-02}
353.15	1.36	9.61×10^{-02}	3.12×10^{-01}	1.46	7.16×10^{-02}	5.92×10^{-02}
353.15	1.45	1.03×10^{-01}	2.92×10^{-01}	1.55	7.11×10^{-02}	6.29×10^{-02}
353.15	1.45	1.03×10^{-01}	2.92×10^{-01}	1.55	7.23×10^{-02}	6.29×10^{-02}
353.15	2.02	1.48×10^{-01}	1.95×10^{-01}	2.23	1.03×10^{-01}	8.38×10^{-02}
353.15	2.04	1.48×10^{-01}	1.95×10^{-01}	2.23	9.51×10^{-02}	8.38×10^{-02}
353.15	2.03	1.48×10^{-01}	1.95×10^{-01}	2.23	1.03×10^{-01}	8.38×10^{-02}
353.15	2.04	1.48×10^{-01}	1.94×10^{-01}	2.24	9.74×10^{-02}	8.08×10^{-02}
353.15	2.05	1.48×10^{-01}	1.94×10^{-01}	2.24	9.35×10^{-02}	8.08×10^{-02}
353.15	2.04	1.48×10^{-01}	1.94×10^{-01}	2.24	9.38×10^{-02}	8.08×10^{-02}
353.15	2.20	1.58×10^{-01}	1.78×10^{-01}	2.42	1.00×10^{-01}	8.78×10^{-02}
353.15	2.21	1.58×10^{-01}	1.78×10^{-01}	2.42	9.41×10^{-02}	8.78×10^{-02}
353.15	2.21	1.58×10^{-01}	1.78×10^{-01}	2.42	9.41×10^{-02}	8.78×10^{-02}
353.15	2.86	1.98×10^{-01}	1.29×10^{-01}	3.18	1.10×10^{-01}	1.00×10^{-01}
353.15	2.86	1.98×10^{-01}	1.29×10^{-01}	3.18	1.11×10^{-01}	1.00×10^{-01}
353.15	2.93	2.00×10^{-01}	1.27×10^{-01}	3.22	1.01×10^{-01}	1.02×10^{-01}
353.15	2.92	2.00×10^{-01}	1.27×10^{-01}	3.22	1.02×10^{-01}	1.01×10^{-01}
353.15	2.92	2.00×10^{-01}	1.27×10^{-01}	3.22	1.03×10^{-01}	1.01×10^{-01}
353.15	5.40	3.00×10^{-01}	6.10×10^{-02}	5.81	7.42×10^{-02}	1.41×10^{-01}
353.15	4.10	2.54×10^{-01}	8.44×10^{-02}	4.50	9.68×10^{-02}	1.22×10^{-01}
353.15	4.10	2.54×10^{-01}	8.44×10^{-02}	4.50	9.66×10^{-02}	1.22×10^{-01}
353.15	5.43	3.01×10^{-01}	6.05×10^{-02}	5.85	7.63×10^{-02}	1.42×10^{-01}
353.15	5.43	3.01×10^{-01}	6.05×10^{-02}	5.85	7.59×10^{-02}	1.42×10^{-01}
353.15	9.04	3.96×10^{-01}	3.29×10^{-02}	9.24	2.16×10^{-02}	1.96×10^{-01}
353.15	9.05	3.96×10^{-01}	3.29×10^{-02}	9.24	2.01×10^{-02}	1.96×10^{-01}
353.15	9.43	4.04×10^{-01}	3.13×10^{-02}	9.58	1.62×10^{-02}	2.02×10^{-01}
353.15	9.43	4.04×10^{-01}	3.13×10^{-02}	9.58	1.64×10^{-02}	2.02×10^{-01}
353.15	9.37	4.05×10^{-01}	3.11×10^{-02}	9.63	2.70×10^{-02}	2.03×10^{-01}
353.15	9.39	4.05×10^{-01}	3.11×10^{-02}	9.63	2.58×10^{-02}	2.03×10^{-01}
353.15	14.12	4.97×10^{-01}	1.84×10^{-02}	13.98	9.80×10^{-03}	2.81×10^{-01}
353.15	14.11	4.97×10^{-01}	1.84×10^{-02}	13.98	8.64×10^{-03}	2.81×10^{-01}

T (K)	P (bar)	x_{NH_3}	y_{H_2O}	P_{mod} (bar)	Err_P	Err_{yH_2O}
353.15	14.22	4.97×10^{-01}	1.84×10^{-02}	14.01	1.48×10^{-02}	2.83×10^{-01}
353.15	14.19	4.97×10^{-01}	1.84×10^{-02}	14.01	1.27×10^{-02}	2.83×10^{-01}
373.15	1.91	6.47×10^{-02}	4.86×10^{-01}	2.06	7.94×10^{-02}	5.81×10^{-02}
373.15	2.01	6.58×10^{-02}	4.81×10^{-01}	2.08	3.62×10^{-02}	5.92×10^{-02}
373.15	2.49	9.17×10^{-02}	3.83×10^{-01}	2.62	5.15×10^{-02}	8.74×10^{-02}
373.15	2.57	1.03×10^{-01}	3.33×10^{-01}	2.88	1.21×10^{-01}	5.91×10^{-02}
373.15	2.96	1.17×10^{-01}	3.10×10^{-01}	3.20	8.06×10^{-02}	1.05×10^{-01}
373.15	3.75	1.47×10^{-01}	2.44×10^{-01}	4.01	7.05×10^{-02}	1.30×10^{-01}
373.15	4.60	1.85×10^{-01}	1.80×10^{-01}	5.16	1.21×10^{-01}	1.29×10^{-01}
373.15	6.72	2.48×10^{-01}	1.16×10^{-01}	7.48	1.13×10^{-01}	1.56×10^{-01}
373.15	9.85	3.18×10^{-01}	7.00×10^{-02}	10.72	8.82×10^{-02}	1.39×10^{-01}
308.15	8.46	7.09×10^{-01}	1.02×10^{-02}	8.76	3.64×10^{-02}	9.41×10^{-01}
308.15	11.92	8.76×10^{-01}	6.00×10^{-03}	14.31	2.00×10^{-01}	9.89×10^{-01}
313.15	2.69	3.60×10^{-01}	1.02×10^{-02}	2.24	1.69×10^{-01}	6.53×10^{-01}
323.15	3.75	3.68×10^{-01}	1.56×10^{-02}	3.31	1.16×10^{-01}	2.29×10^{-01}
323.15	12.72	7.08×10^{-01}	3.40×10^{-03}	13.24	4.10×10^{-02}	6.73×10^{-01}
323.15	17.86	9.05×10^{-01}	1.90×10^{-03}	21.63	2.11×10^{-01}	9.40×10^{-01}
348.15	22.91	6.96×10^{-01}	4.30×10^{-03}	23.68	3.40×10^{-02}	3.28×10^{-01}
348.15	32.14	8.96×10^{-01}	2.20×10^{-03}	36.11	1.24×10^{-01}	7.56×10^{-01}
373.15	2.63	9.87×10^{-02}	4.76×10^{-01}	2.77	5.49×10^{-02}	3.13×10^{-01}
373.15	14.37	3.99×10^{-01}	5.30×10^{-02}	15.40	7.18×10^{-02}	3.29×10^{-01}
373.15	21.20	4.90×10^{-01}	2.38×10^{-02}	21.80	2.82×10^{-02}	1.46×10^{-01}
373.15	53.03	8.93×10^{-01}	6.90×10^{-03}	57.43	8.29×10^{-02}	7.48×10^{-01}

TABLE 4.9: Poins expérimentaux de solubilité de CH_4 dans l'eau extraits de Crovetto (1982); Kim *et al.* (2003); Lekvam et Bishnoi (1997); Servio et Englezos (2002); Wang *et al.* (1995, 2003) et Yang *et al.* (2001) et présentées dans ce tableau dans cet ordre, séparés par les lignes horizontales. Les pressions expérimentales de la phase vapeur sont comparés aux pressions prédites par notre modèle avec $Err_P = \mid P - P_{mod} \mid / P$.

T (K)	P (bar)	x_{CH_4}	P_{mod} (bar)	$y_{CH_4,mod}$	Err_P
297.50	18.610	4.351×10^{-04}	19.784	0.998	6.311×10^{-02}
333.70	13.270	2.124×10^{-04}	13.964	0.983	5.231×10^{-02}
385.30	20.920	2.985×10^{-04}	21.909	0.923	4.727×10^{-02}
388.40	21.560	3.085×10^{-04}	22.561	0.917	4.644×10^{-02}
430.60	21.310	3.025×10^{-04}	21.684	0.725	1.757×10^{-02}
473.20	32.100	4.146×10^{-04}	29.680	0.474	7.539×10^{-02}
518.30	64.510	1.034×10^{-03}	59.321	0.364	8.043×10^{-02}
298.15	23.000	5.310×10^{-04}	24.647	0.998	7.161×10^{-02}
298.15	49.000	1.062×10^{-03}	52.108	0.999	6.343×10^{-02}

T (K)	P (bar)	x_{CH_4}	P_{mod} (bar)	$y_{CH_4,mod}$	Err_P
298.15	49.000	1.062×10^{-03}	52.108	0.999	6.343×10^{-02}
298.15	69.000	1.592×10^{-03}	82.764	0.999	1.995×10^{-01}
298.15	110.000	2.123×10^{-03}	116.898	0.999	6.271×10^{-02}
298.15	166.000	2.654×10^{-03}	154.107	0.999	7.164×10^{-02}
274.29	25.320	9.600×10^{-04}	25.476	1.000	6.181×10^{-03}
274.19	24.810	9.660×10^{-04}	25.553	1.000	2.996×10^{-02}
274.29	25.150	9.780×10^{-04}	25.991	1.000	3.346×10^{-02}
274.28	17.650	7.350×10^{-04}	19.157	1.000	8.541×10^{-02}
274.38	28.060	1.142×10^{-03}	30.857	1.000	9.968×10^{-02}
274.40	5.670	2.580×10^{-04}	6.519	0.999	1.497×10^{-01}
274.48	10.050	3.990×10^{-04}	10.213	0.999	1.623×10^{-02}
274.48	15.050	5.920×10^{-04}	15.373	0.999	2.147×10^{-02}
285.68	90.820	2.002×10^{-03}	83.580	1.000	7.971×10^{-02}
285.67	87.890	1.881×10^{-03}	77.503	1.000	1.182×10^{-01}
285.37	70.580	1.639×10^{-03}	65.319	1.000	7.454×10^{-02}
285.65	27.980	7.780×10^{-04}	28.645	0.999	2.377×10^{-02}
285.67	23.310	6.560×10^{-04}	23.889	0.999	2.482×10^{-02}
279.38	46.300	1.378×10^{-03}	45.090	1.000	2.614×10^{-02}
283.37	70.460	1.851×10^{-03}	71.456	1.000	1.414×10^{-02}
283.37	45.990	1.123×10^{-03}	40.290	1.000	1.239×10^{-01}
283.37	27.990	8.320×10^{-04}	29.037	0.999	3.739×10^{-02}
283.37	17.650	5.620×10^{-04}	19.136	0.999	8.421×10^{-02}
278.65	35.000	1.190×10^{-03}	37.397	1.000	6.848×10^{-02}
280.45	35.000	1.102×10^{-03}	36.315	1.000	3.758×10^{-02}
281.55	50.000	1.524×10^{-03}	54.018	1.000	8.035×10^{-02}
282.65	50.000	1.357×10^{-03}	48.831	1.000	2.337×10^{-02}
283.25	65.000	1.720×10^{-03}	65.287	1.000	4.408×10^{-03}
284.35	65.000	1.681×10^{-03}	65.497	1.000	7.644×10^{-03}
283.15	11.500	3.439×10^{-04}	11.423	0.999	6.682×10^{-03}
283.15	21.090	6.702×10^{-04}	22.910	0.999	8.629×10^{-02}
283.15	31.130	9.658×10^{-04}	33.931	0.999	8.997×10^{-02}
283.15	41.630	1.280×10^{-03}	46.352	1.000	1.134×10^{-01}
283.15	51.820	1.533×10^{-03}	56.931	1.000	9.864×10^{-02}
288.15	11.290	3.247×10^{-04}	12.158	0.998	7.693×10^{-02}
288.15	21.980	6.256×10^{-04}	24.089	0.999	9.593×10^{-02}
288.15	31.080	8.431×10^{-04}	33.157	0.999	6.684×10^{-02}
288.15	41.130	1.104×10^{-03}	44.571	0.999	8.365×10^{-02}
288.15	50.870	1.304×10^{-03}	53.742	0.999	5.646×10^{-02}
293.15	12.170	2.764×10^{-04}	11.438	0.998	6.013×10^{-02}
293.15	22.790	5.085×10^{-04}	21.509	0.999	5.622×10^{-02}
293.15	31.260	8.038×10^{-04}	35.020	0.999	1.203×10^{-01}
293.15	41.420	1.085×10^{-03}	48.675	0.999	1.752×10^{-01}

T (K)	P (bar)	x_{CH_4}	P_{mod} (bar)	$y_{CH_4,mod}$	Err_P
293.15	50.860	1.216×10^{-03}	55.317	0.999	8.763×10^{-02}
298.15	11.730	2.955×10^{-04}	13.406	0.997	1.429×10^{-01}
298.15	18.650	4.633×10^{-04}	21.360	0.998	1.453×10^{-01}
298.15	25.760	6.330×10^{-04}	29.687	0.999	1.525×10^{-01}
298.15	33.890	7.816×10^{-04}	37.225	0.999	9.841×10^{-02}
298.15	43.410	9.866×10^{-04}	48.019	0.999	1.062×10^{-01}
298.15	50.160	1.119×10^{-03}	55.244	0.999	1.013×10^{-01}
283.20	60.500	1.585×10^{-03}	59.256	1.000	2.057×10^{-02}
283.20	40.400	1.096×10^{-03}	39.039	0.999	3.369×10^{-02}
283.20	20.000	5.630×10^{-04}	19.086	0.999	4.569×10^{-02}
293.20	210.000	3.111×10^{-03}	172.409	0.999	1.790×10^{-01}
293.20	180.000	2.988×10^{-03}	163.809	0.999	8.995×10^{-02}
293.20	150.000	2.757×10^{-03}	147.920	0.999	1.387×10^{-02}
293.20	120.000	2.421×10^{-03}	125.582	0.999	4.651×10^{-02}
293.20	90.000	2.009×10^{-03}	99.728	0.999	1.081×10^{-01}
293.20	60.000	1.526×10^{-03}	71.856	0.999	1.976×10^{-01}
293.20	30.000	7.550×10^{-04}	32.762	0.999	9.208×10^{-02}
303.20	400.300	4.049×10^{-03}	276.304	0.998	3.098×10^{-01}
303.20	350.800	3.659×10^{-03}	245.450	0.998	3.003×10^{-01}
303.20	301.100	3.381×10^{-03}	223.337	0.998	2.583×10^{-01}
303.20	251.500	3.082×10^{-03}	199.613	0.998	2.063×10^{-01}
303.20	201.600	2.783×10^{-03}	176.149	0.999	1.262×10^{-01}
303.20	151.800	2.411×10^{-03}	147.663	0.999	2.725×10^{-02}
303.20	102.200	1.995×10^{-03}	117.234	0.999	1.471×10^{-01}
298.10	23.300	6.840×10^{-04}	32.221	0.999	3.829×10^{-01}
298.10	41.100	8.940×10^{-04}	43.048	0.999	4.741×10^{-02}
298.10	44.000	1.160×10^{-03}	57.473	0.999	3.062×10^{-01}
298.10	48.800	9.880×10^{-04}	48.053	0.999	1.530×10^{-02}
298.10	56.500	1.300×10^{-03}	65.398	0.999	1.575×10^{-01}
298.10	60.100	1.260×10^{-03}	63.110	0.999	5.008×10^{-02}
298.10	66.100	1.460×10^{-03}	74.745	0.999	1.308×10^{-01}
298.10	67.200	1.310×10^{-03}	65.973	0.999	1.825×10^{-02}
298.10	73.900	1.430×10^{-03}	72.969	0.999	1.260×10^{-02}
298.20	76.700	1.620×10^{-03}	84.550	0.999	1.024×10^{-01}
298.10	78.200	1.490×10^{-03}	76.533	0.999	2.132×10^{-02}
298.10	80.000	1.660×10^{-03}	86.870	0.999	8.588×10^{-02}
298.10	81.800	1.450×10^{-03}	74.152	0.999	9.350×10^{-02}
298.20	84.000	1.740×10^{-03}	92.015	0.999	9.542×10^{-02}
298.10	87.500	1.530×10^{-03}	78.933	0.999	9.791×10^{-02}
298.10	95.600	1.930×10^{-03}	104.015	0.999	8.802×10^{-02}
298.10	116.800	2.100×10^{-03}	115.253	0.999	1.324×10^{-02}
298.10	118.400	2.030×10^{-03}	110.585	0.999	6.600×10^{-02}

T (K)	P (bar)	x_{CH_4}	P_{mod} (bar)	$y_{CH_4,mod}$	Err_P
298.10	126.800	2.060×10^{-03}	112.579	0.999	1.122×10^{-01}

Bibliographie

Bibliographie

Adams, E. (2006). *Titan's Thermal Structure and the Formation of a Nitrogen Atmosphere*. Thèse de doctorat, Univrsity of Michigan.

Adisasmito, S., III, R. J. F. et Jr., E. D. S. (1991). Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 36(1):68–71.

Ahrens, T. J. (1993). Impact erosion of terrestrial planetary atmospheres. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, pages 525–555.

Al Ghafri, S. Z., Forte, E., Maitland, G. C., Rodriguez-Henriquez, J. J. et Trusler, J. M. (2014). Experimental and modeling study of the phase behavior of synthetic crude oil+CO2. *The journal of physical chemistry. B*, 118:14461–14478.

Alibert, Y. (2015). A Maximum Radius for Habitable Planets. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 45(3):319–325.

Alibert, Y. et Mousis, O. (2007). Formation of Titan in Saturn's subnebula : constraints from Huygens probe measurements. *Astronomy and Astrophysics*, 1060:1051–1060.

Anderson, G. (2002). Solubility of carbon dioxide in water under incipient clathrate formation conditions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47:219–222.

Anderson, T. F. et Prausnitz, J. M. (1978). Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase equilibria. 1. Vapor-liquid equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry ...*, 17(4):552–561.

Asphaug, E. et Reufer, A. (2013). Late origin of the Saturn system. *Icarus*, 223(1):544–565.

Atreya, S. K., Donahue, T. et Kuhn, W. (1978). Evolution of a nitrogen atmosphere on Titan. *Science*, 201(4356):611–613.

Baines, K., Drossart, P., Lopez-Valverde, M. A., Atreya, S. K., Sotin, C., Momary, T. W., Brown, R. H., Buratti, B. J., Clark, R. N. et Nicholson, P. (2006). On the discovery of CO nighttime emissions on Titan by Cassini/VIMS : Derived stratospheric abundances and geological implications. *Planetary and Space ...*, 109(E6):1552–1562.

Bamberger, a., Sieder, G. et Maurer, G. (2000). High-pressure (vapor + liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide + water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. *Journal of Supercritical Fluids*, 17(2):97–110.

Barr, A. C. et Canup, R. M. (2010). Origin of the Ganymede–Callisto dichotomy by impacts during the late heavy bombardment. *Nature Geoscience*, 3(3):164–167.

Barr, A. C. et Citron, R. I. (2011). Scaling of melt production in hypervelocity impacts from high-resolution numerical simulations. *Icarus*, 211(1):913–916.

Barr, A. C., Citron, R. I. et Canup, R. M. (2010). Origin of a partially differentiated Titan. *Icarus*, 209(2):858–862.

Batalha, N. M. (2014). Exploring exoplanet populations with NASA's Kepler Mission. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(35):12647–12654.

Bezard, B., Yelle, R. V. et Nixon, C. A. (2014). The composition of titan's atmosphere. *In Titan : Interior, Surface, Atmosphere and Space Environment*, Cambridge Planetary Science. Cambridge University Press.

Bieling, V., Rumpf, B., Strepp, F. et Maurer, G. (1989). An evolutionary optimization method for modeling the solubility of amonia and carbon dioxide in aqueous solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 53:251–259.

Bockelée-Morvan, D. et Crovisier, J. (2004). The composition of cometary volatiles. *In* Festou, M., Keller, H. U. et Weaver, H. A., éditeurs : *Comets II*, pages 391–424. University of Arizona Press.

Bollengier, O., Choukroun, M., Grasset, O., Le Menn, E. L., Bellino, G., Morizet, Y., Bezacier, L., Oancea, A., Taffin, C. et Tobie, G. (2013). Phase equilibria in the H2O-CO2 system between 250-330 K and 0-1.7 GPa : Stability of the CO2 hydrates and H2O-ice VI at CO2 saturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 119:322–329.

Brož, M., Vokrouhlický, D., Morbidelli, A., Nesvorný, D. et Bottke, W. F. (2011). Did the Hilda collisional family form during the late heavy bombardment ? *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 414:2716–2727.

Bruesch, L. S. et Asphaug, E. I. (2004). Modeling global impact effects on middle-sized icy bodies : applications to Saturn's moons. *Icarus*, 168(2):457–466.

Burchell, M., Leliwa-Kopystyński, J. et Arakawa, M. (2005). Cratering of icy targets by different impactors : Laboratory experiments and implications for cratering in the Solar System. *Icarus*, 179(1):274–288.

Cameron, A. G. W. (1983). Origin of the atmospheres of the terrestrial planets. 201:195–201.

Canup, R. M. et Ward, W. R. (2009). Origin of europa and the galilean satellites. *In Europa*, The university of Arizona spave science series. The University of Arizona press.

Carroll, J., Slupsky, J. et Mather, A. (1991). The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*

Chameides, W. L., Walker, J. C. G. et Nagy, A. F. (1979). Possible chemical impact of planetary lightning in the atmospheres of Venus and Mars.

Chapman, C. R., Cohen, B. A. et Grinspoon, D. H. (2007). What are the real constraints on the existence and magnitude of the late heavy bombardment ? *Icarus*, 189:233–245.

Chapoy, a., Coquelet, C. et Richon, D. (2005). Corrigendum to "Revised solubility data and modeling of water in the gas phase of the methane/water binary system at temperatures from 283.08 to 318.12K and pressures up to 34.5MPa". *Fluid Phase Equilibria*, 230(1-2):210–214.

Charnay, B., Forget, F., Tobie, G., Sotin, C. et Wordsworth, R. (2014). Titan's past and future : 3D modeling of a pure nitrogen atmosphere and geological implications. *Icarus*, 241:269–279.

Charnoz, S. et Morbidelli, A. (2003). Coupling dynamical and collisional evolution of small bodies : An application to the early ejection of planetesimals from the Jupiter-Saturn region. *Icarus*, 166(1):141–156.

Charnoz, S., Morbidelli, A., Dones, L. et Salmon, J. (2009). Did Saturn's rings form during the Late Heavy Bombardment ? *Icarus*, 199(2):413–428.

Chen, G. Q. et Ahrens, T. J. (1997). Erosion of terrestrial planet atmosphere by surface motion after a large impact. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 100(1-4):21–26.

Choukroun, M. et Grasset, O. (2007). Thermodynamic model for water and high-pressure ices up to 2.2 GPa and down to the metastable domain. *Journal of Chemical Physics*, 127:1–11.

Choukroun, M. et Grasset, O. (2010). Thermodynamic data and modeling of the water and ammonia-water phase diagrams up to 2.2 GPa for planetary geophysics. *The Journal of chemical physics*, 133(14):144502.

Choukroun, M., Kieffer, S. W., Lu, X. et Tobie, G. (2013). Clathrate Hydrates : Implications for Exchange Processes in the outer Solar System. *In* Gudipati, M. S. et Castillo-Rogez, J., éditeurs : *The Science of Solar System Ices*.

Coan, C. R. et King, A. D. (1971). Solubility of water in compressed carbon dioxide, nitrous oxide, and ethane. evidence for hydration of carbon dioxide and nitrous oxide in the gas phase. *J. Am. Chem. Soc.*, 93:1857–1862.

Courtin, R. et Gautier, D. (1995). Titans Thermal Emission-Spectrum - Reanalysis of the Voyager Infrared Measurements. *Icarus*, 114:144–162.

Cramer, S. D. (1984). Solubility of methane in brines from 0 to 300C. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 23(3):533–538.

Croft, S. (1982). A first-order estimate of shock heating and vaporization in oceanic impacts. *Geological Society of America*, 190:143–152.

Crovetto, R. (1982). Solubilities of inert gases and methane in H2O and in D2O in the temperature range of 300 to 600 K. *The Journal of Chemical Physics*, 76(2):1077.

Crovisier, J. (2006). New trends in cometary chemistry. *Faraday discussions*, 133:375–385 ; discussion 427–452.

Daranlot, J., Hincelin, U., Bergeat, a., Costes, M., Loison, J.-C., Wakelam, V. et Hickson, K. M. (2012). Elemental nitrogen partitioning in dense interstellar clouds. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(26):10233–10238.

Darde, V., Maribo-Mogensen, B. r., van Well, W. J., Stenby, E. H. et Thomsen, K. (2012). Process simulation of CO2 capture with aqueous ammonia using the Extended UNIQUAC model. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10:74–87.

Darde, V., van Well, W. J., Stenby, E. H. et Thomsen, K. (2010). Modeling of carbon dioxide absorption by aqueous ammonia solutions using the Extended UNIQUAC model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(24):12663–12674.

de Kok, R., Irwin, P., Teanby, N., Lellouch, E., Bézard, B., Vinatier, S., Nixon, C., Fletcher, L., Howett, C., Calcutt, S., Bowles, N., Flasar, F. et Taylor, F. (2007). Oxygen compounds in Titan's stratosphere as observed by Cassini CIRS. *Icarus*, 186(2):354–363.

De Niem, D., Kührt, E., Morbidelli, a. et Motschmann, U. (2012). Atmospheric erosion and replenishment induced by impacts upon the earth and mars during a heavy bombardment. *Icarus*, 221(2):495–507.

Dhima, A., Hemptinne, J. D. et Jose, J. (1999). Solubility of hydrocarbons and CO2 mixtures in water under high pressure. *Industrial & engineering . . .*, 38:3144–3161.

Diamond, L. W. et Akinfiev, N. N. (2003). Solubility of co2 in water from 1.5 to 100 c and from 0.1 to 100 mpa : evaluation of literature data and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilibria*, 208(1-2):265–290.

Dobrovolskis, A. R. et Lissauer, J. J. (2004). The fate of ejecta from Hyperion. *Icarus*, 169(2):462–473.

Duan (1992). An equation of state for the ch4-co2-h2o system : I. pure systems from 0 to 1000 c and 0 to 8000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56:2605–2617.

Edwards, T. J., Maurer, G., Newman, J. et Prausnitz, J. M. (1978). Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. *AIChe Journal*, 24:966–976.

Edwards, T. J., Newman, J. et Prausnitz, J. M. (1975). Thermodynamics of aqueous solutions containing volatile weak electrolytes. *AIChe Journal*, 21:248–259.

Emel'yanenko, V. V., Popova, O. P., Chugai, N. N., Shelyakov, M. A., Pakhomov, Y. V., Shustov, B. M., Shuvalov, V. V., Biryukov, E. E., Rybnov, Y. S., Marov, M. Y., Rykhlova, L. V., Naroenkov, S. A., Kartashova, A. P., Kharlamov, V. A. et Trubetskaya, I. A. (2013). Astronomical and physical aspects of the Chelyabinsk event (February 15, 2013). *Solar System Research*, 47(4):240–254.

Englezos, P. (1993). The clathrate hydrates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32:1251–1274.

Estrada, P. R., Mosqueira, I., Lissauer, J. J., D'Angelo, G. et Cruikshank, D. P. (2009). Formation of jupiter and conditions for accretion of the galilean satellites. *In Europa*, The university of Arizona spave science series. The University of Arizona press.

Farinella, P., Marzari, F. et Matteoli, S. (1997). The disruption of Hyperion and the origin of Titan's atmosphere. *The Astronomical Journal*, 113(6):2312–2316.

Fortes, A., Grindrod, P., Trickett, S. et Vocadlo, L. (2007). Ammonium sulfate on Titan : Possible origin and role in cryovolcanism. *Icarus*, 188(1):139–153.

Fortes, a. D. (2012). Titan's internal structure and the evolutionary consequences. *Planetary and Space Science*, 60(1):10–17.

Fukuzaki, S., Sekine, Y., Genda, H., Sugita, S., Kadono, T. et Matsui, T. (2010). Impact-induced N2 production from ammonium sulfate : Implications for the origin and evolution of N2 in Titan's atmosphere. *Icarus*, 209(2):715–722.

Genda, H. et Abe, Y. (2003). Survival of a proto-atmosphere through the stage of giant impacts : the mechanical aspects. *Icarus*, 164(1):149–162.

Genda, H. et Abe, Y. (2005). Enhanced atmospheric loss on protoplanets at the giant impact phase in the presence of oceans. *Nature*, 433(7028):842–4.

Gillepsie, P. C. et Wilson, G. M. (1982). Vapor-liquid and liquid- liquid equilibria : Water-methane, water-carbon dioxide, water- hydrogen sulfide, water-npentane, water-methane-npentane.

Gladman, B. et Duncan, M. (1990). On the fates of minor bodies in the outer solar system. *The Astronomical Journal*, 100:1680–1693.

Glein, C., Zolotov, M. et Shock, E. (2008). The oxidation state of hydrothermal systems on early Enceladus. *Icarus*, 197(1):157–163.

Glein, C. R., Desch, S. J. et Shock, E. L. (2009). The absence of endogenic methane on Titan and its implications for the origin of atmospheric nitrogen. *Icarus*, 204(2):637–644.

Gomes, R., Levison, H. F., Tsiganis, K. et Morbidelli, a. (2005). Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature*, 435(7041):466–9.

Göppert, U. et Maurer, G. (1988). Vapor-liquid equilibria in aqueous solutions of ammonia and carbon dioxide at temperatures between 333 and 393 K and pressures up to 7 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 41:153–185.

Grasset, O. et Sotin, C. (1996). The cooling rate of a liquid shell in Titan's interior. *Icarus*, 112:101–112.

Grey, I. et Burchell, M. (2004). Hypervelocity impact craters in ammonia rich ice. *Icarus*, 168(2):467–474.

Griffith, C. A. et Zahnle, K. J. (1995). Influx of cometary volatiles to planetary moons : The atmospheres of 1000 possible Titans. *Journal of Geophysical Research*, 100(95):16907 – 16922.

Harms-Watzenberg, F. (1995). Messung und korrelation der thermodynamischen eigenschaften von wasser-ammoniak-gemischen. Rapport technique, VDI, Dusseldorf.

Hersant, F., Gautier, D., Tobie, G. et Lunine, J. I. (2008). Interpretation of the carbon abundance in Saturn measured by Cassini. *Planetary and Space Science*, 56(8):1103–1111.

Hirai, H., Tanaka, T., Kawamura, T., Yamamoto, Y. et Yagi, T. (2003). Retention of filled ice structure of methane hydrate up to 42 GPa. *Physical Review B*, 68(17).

Hörst, S. M., Vuitton, V. et Yelle, R. V. (2008). Origin of oxygen species in Titan's atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 113(E10):E10006.

Hu, J., Duan, Z., Zhu, C. et Chou, I. (2007). PVTx properties of the CO2–H2O and CO2–H2O–NaCl systems below 647 K : Assessment of experimental data and thermodynamic models. *Chemical Geology*, 238(3-4):249–267.

Ishimaru, R., Sekine, Y., Matsui, T. et Mousis, O. (2011). Oxidizing Proto-Atmosphere on Titan : Constraint From N 2 Formation By Impact Shock. *The Astrophysical Journal*, 741(1):L10.

Jacobson, R. a., Antresian, P. G., Bordi, J. J., Criddle, K. E., Ionasescu, R., Jones, J. B., Mackenzie, R. a., Meek, M. C., Parcher, D., Pelletier, F. J., Owen, W. M., Roth, D. C., Roundhill, I. M. et Stauch, J. R. (2006). The gravity field of the Saturnian system from staellites observations and spacecraft tracking data. *The Astrophysical Journal*, 132(2003):2520–2526.

Jacovi, R. et Bar-Nun, A. (2008). Removal of Titan's noble gases by their trapping in its haze. *Icarus*, 196(1):302–304.

Jarne, C., Blanco, S. T., Gallardo, M. A., Rauzy, E., Otín, S. et Velasco, I. (2004). Dew points of ternary methane + water + methanol. Measurement and correlation.

Jilvero, H., Jens, K.-J., Normann, F., Andersson, K., Halstensen, M., Eimer, D. et Johnsson, F. (2015). Equilibrium measurements of the NH3–CO2–H2O system – measurement and evaluation of vapor–liquid equilibrium data at low temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 385:237–247.

Kamath, R. S., Biegler, L. T. et Grossmann, I. E. (2010). An equation-oriented approach for handling thermodynamics based on cubic equation of state in process optimization. *Computers and Chemical Engineering*, 34(12):2085–2096.

Kasting, J. F. et Catling, D. (2003). Evolution of a Habitable Planet. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 41(1):429–463.

Kawazuishi, K. et Prausnitz, J. M. (1987). Correlation of vapor-liquid equilibria for the system ammonia-carbon dioxide-water. *Industrial & engineering chemistry ...*, (1):1482–1485.

Keshtkar, a., Jalali, F. et Moshfeghian, M. (1998). Development and extension of PSRK/UNIQUAC model to methane and nitrogen gases. *Fluid Phase Equilibria*, 145(2):225–237.

Kim, Y. S., Ryu, S. K., Yang, S. O. et Lee, C. S. (2003). Liquid water-hydrate equilibriun predictions of hydrate-containing measurements and unified phase equilibria for methane, ethane, propane, and their mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(11):2409–2414.

King, M., Mubarak, a., Kim, J. et Bott, T. (1992). The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxides. *The Journal of Supercritical Fluids*, 5(4):296–302.

Kitzmann, D., Alibert, Y., Godolt, M., Grenfell, J. L., Heng, K., Patzer, a. B. C., Rauer, H., Stracke, B. et von Paris, P. (2015). The unstable CO2 feedback cycle on ocean planets. 000(July).

Kopparapu, R. K., Ramirez, R. M., SchottelKotte, J., Kasting, J. F., Domagal-Goldman, S. et Eymet, V. (2014a). Habitable Zones Around Main-Sequence Stars : Dependence on Planetary Mass. *The Astrophysical Journal*, 787(2):L29.

Kopparapu, R. K., Ramirez, R. M., SchottelKotte, J., Kasting, J. F., Domagal-Goldman, S. et Eymet, V. (2014b). Habitable Zones Around Main-Sequence Stars : Dependence on Planetary Mass. *The Astrophysical Journal*, 787(2):L29.

Korycansky, D. G. et Zahnle, K. J. (2003). High-resolution simulations of the impacts of asteroids into the venusian atmosphere III : further 3D models. *Icarus*, 161(2):244–261.

Korycansky, D. G. et Zahnle, K. J. (2005). Modeling crater populations on Venus and Titan. *Planetary and Space Science*, 53(7):695–710.

Korycansky, D. G. et Zahnle, K. J. (2011). Titan impacts and escape. *Icarus*, 211(1):707–721.

Koschny, D. (2001). Impacts into Ice–Silicate Mixtures : Crater Morphologies, Volumes, Depth-to-Diameter Ratios, and Yield. *Icarus*, 154(2):391–401.

Kossacki, K. J. et Lorenz, R. D. (1996). Hiding Titan's ocean : Densification and hydrocarbon storage in an icy regolith. *Planetary and Space Science*, 44(9):1029–1037.

Krasnopolsky, V. a. (2010). The photochemical model of Titan's atmosphere and ionosphere : A version without hydrodynamic escape. *Planetary and Space Science*, 58(1):1507–1515.

Kraus, R. G., Senft, L. E. et Stewart, S. T. (2011). Impacts onto H2O ice : Scaling laws for melting, vaporization, excavation, and final crater size. *Icarus*, 214(2):724–738.

Krop, J. (1999). New approach to simplify the equation for the excess Gibs free energy of aqueous solutions of electrolytes applied to the modelling of the NH3-CO2-H2O vapour-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, 163(2):209–229.

Kuramoto, K. et Matsui, T. (1994). Formation of a hot proto-atmosphere on the accreting giant icy satellite : Implications for the origin and evolution of Titan, Ganymede, and Callisto. *Journal of Geophysical Research : . . .*, 99(E10):21183–21200.

Kurz, F., Rumpf, B. et Maurer, G. (1995). Vapor-liquid-solid equilibria in the system NH3-CO2-H2O from around 310 to 470 K : New experimental data and modeling. 104:261–275.

Lammer, H., Stumptner, W., Molina-Cuberos, G., Bauer, S. et Owen, T. (2000). Nitrogen isotope fractionation and its consequence for Titan's atmospheric evolution. *Planetary and Space Science*, 48(6):529–543.

Léger, A., Selsis, F., Sotin, C., Guillot, T., Despois, D., Mawet, D., Ollivier, M., Labèque, A., Valette, C., Brachet, F., Chazelas, B. et Lammer, H. (2004). A new family of planets ? "Ocean-Planets". *Icarus*, 169(2):499–504.

Lekvam, K. et Bishnoi, P. (1997). Dissolution of methane in water at low temperatures and intermediate pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 131(1-2):297–309.

Leliwa-Kopystynski, J., Brooke-Thomas, W., Burchell, M. et Zarnecki, J. (1997). Hypervelocity impact cratering of CO2 ice and implications for planetary sciences. *Advances in Space Research*, 20(8):2–5.

Levison, H., Walsh, K., Barr, A. et Dones, L. (2011). Ridge formation and de-spinning of Iapetus via an impact-generated satellite. *Icarus*, 214(2):773–778.

Lide, D. R. (2004-2005). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 85th Edition. CRC Press.

Lin, Y., Kate, A. t., Mooijer, M., Delgado, J., Fosbol, P. L. et Thomsen, K. (2010). Comparison of activity coefficient models for electrolyte systems. *AIChE Journal*, 56(5):1334–1351.

Linstrom, P. et Mallard, W. (2015). *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69,*. Gaithersburg MD, 20899. National Institute of Standards and Technology,http ://webbook.nist.gov.

Lipenkov, V. Y. et Istomin, V. A. (2001). On the stability of air clathrate-hydrate crystals in subglacial Lake Vostok, Antarctica. *Mater Glyatsiol Issled*, 91:1–30.

Liu, J., Wang, S., Qi, G., Zhao, B. et Chen, C. (2011). Kinetics and mass transfer of carbon dioxide absorption into aqueous ammonia. *Energy Procedia*, 4:525–532.

Lopes, R. M. C., Kirk, R. L., Mitchell, K. L., Legall, A., Barnes, J. W., Hayes, A., Kargel, J., Wye, L., Radebaugh, J., Stofan, E. R., Janssen, M. a., Neish, C. D., Wall, S. D., Wood, C. A., Lunine, J. I. et Malaska, M. J. (2013). Cryovolcanism on Titan : New results from Cassini RADAR and VIMS. *Journal of Geophysical Research E : Planets*, 118:416–435.

Lorenz, R., McKay, C. P. et Lunine, J. I. (1997). Photochemically driven collapse of Titan's atmosphere. *Science*, 275(January):642–644.

Lorenz, R. D., McKay, C. P. et Lunine, J. I. (1999). Analytic investigation of climate stability on Titan : sensitivity to volatile inventory. *Planetary and space science*, 47(12):1503–15.

Louzada, K. L. et Stewart, S. T. (2009). Effects of planet curvature and crust on the shock pressure field around impact basins. *Geophysical Research Letters*, 36(15).

Lunine, J. I. et Stevenson, D. J. (1987). Clathrate and ammonia hydrates at high pressure : Application to the origin of methane on Titan. *Icarus*, 70:61–77.

Lunine, J. I., Stevenson, D. J. et Yung, Y. L. (1983). Ethane ocean on titan. *Science (New York, N.Y.)*, 222:1229–1230.

Lunine, J. I., Yung, Y. L. et Lorenz, R. D. (1999). On the volatile inventory of Titan from isotopic abundances in nitrogen and methane. *Planetary and space science*, 47(10-11):1291–303.

Managadze, G. G. (2003). The synthesis of organic molecules in a laser plasma similar to the plasma that emerges in hypervelocity collisions of matter at the early evolutionary stage of the Earth and in interstellar clouds.

Mandt, K. E., Mousis, O., Lunine, J. et Gautier, D. (2014). PROTOSOLAR AMMONIA AS THE UNIQUE SOURCE OF TITAN's NITROGEN. *The Astrophysical Journal*, 788(2):L24.

Mandt, K. E., Waite, J. H., Teolis, B., Magee, B. a., Bell, J., Westlake, J. H., Nixon, C. a., Mousis, O. et Lunine, J. I. (2012). the 12 C/ 13 C Ratio on Titan From Cassini Inms Measurements and Implications for the Evolution of Methane. *The Astrophysical Journal*, 749(2).

Mane, M. B. et Shinde, S. N. (2012). Vapor Liquid Equilibria : a Review. 2(2):158–171.

Marboeuf, U., Thiabaud, A., Alibert, Y., Cabral, N. et Benz, W. (2014). From planetesimals to planets : volatile molecules. *Astronomy & Astrophysics*, 570:A36.

Matson, D. L., Castillo, J. C., Lunine, J. et Johnson, T. V. (2007). Enceladus' plume : Compositional evidence for a hot interior. *Icarus*, 187(2):569–573.

Maurer, G. et Prausnitz, J. M. (1978). On the derivation and extension of the uniquac equation. *Fluid Phase Equilibria*, 2(2):91–99.

McCord, T. B., Hayne, P., Combe, J. P., Hansen, G. B., Barnes, J. W., Rodriguez, S., Le Mouélic, S., Baines, E. K. H., Buratti, B. J., Sotin, C., Nicholson, P., Jaumann, R., Nelson, R. et the Cassini VIMS Team (2008). *Titan's surface : Search for spectral diversity and composition using the Cassini VIMS investigation*, volume 194.

McKay, C. P., Lorenz, R. et Lunine, J. I. (1999). Analytic solutions for the antigreenhouse effect : Titan and the early Earth. *Icarus*, 61:56–61.

McKay, C. P., Pollack, J. B. et Courtin, R. (1989). The thermal structure of Titan's atmosphere. *Icarus*, 80(1):23–53.

McKay, C. P., Pollack, J. B., Lunine, J. I. et Courtin, R. (1993). Coupled atmosphere-ocean models of Titan's past. *Icarus*, 102:88–98.

McKay, C. P., Scattergood, T. et Pollack, J. B. (1988). High-temperature shock formation of N2 and organics on primordial Titan. *Nature*, 332:520–522.

Melosh, H. J. (1989). *Impact cratering : A geologic process*, volume 49 de *Oxford monographs on geology and geophysics*. Oxford University Press.

Melosh, J. H. et Vickery, A. M. (1989). Impact erosion of the primordial atmopshere of mars. *Letters to Nature*, 338:487–489.

Melott, A. L., Thomas, B. C., Dreschhoff, G. et Johnson, C. K. (2010). Cometary airbursts and atmospheric chemistry : Tunguska and a candidate Younger Dryas event. *Geology*, 38(4):355–358.

Mitri, G. et Showman, A. P. (2008). Thermal convection in ice-I shells of Titan and Enceladus. *Icarus*, 193(2):387–396.

Mitri, G., Showman, A. P., Lunine, J. I. et Lopes, R. M. C. (2008). Resurfacing of Titan by ammonia-water cryomagma. *Icarus*, 196:216–224.

Monroy-Loperena, R. (2012). A note on the analytical solution of cubic equations of state in process simulation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(19):6972–6976.

Monteux, J., Coltice, N., Dubuffet, F. et Ricard, Y. (2007). Thermo-mechanical adjustment after impacts during planetary growth. *Geophysical Research Letters*, 34(24):L24201.

Monteux, J., Tobie, G., Choblet, G. et Le Feuvre, M. (2014). Can large icy moons accrete undifferentiated ? *Icarus*, 237:377–387.

Morbidelli, a., Levison, H. F., Tsiganis, K. et Gomes, R. (2005). Chaotic capture of Jupiter's Trojan asteroids in the early Solar System. *Nature*, 435(7041):462–5.

Morbidelli, a., Marchi, S., Bottke, W. F. et Kring, D. a. (2012). A sawtooth-like timeline for the first billion years of lunar bombardment. *Earth and Planetary Science Letters*, 355-356:144–151.

Mousis, O., Gautier, D. et Bockelée-Morvan, D. (2002). An Evolutionary Turbulent Model of Saturn's Subnebula : Implications for the Origin of the Atmosphere of Titan. *Icarus*, 156(1):162–175.

Mousis, O., Lunine, J. I., Pasek, M., Cordier, D., Hunter Waite, J., Mandt, K. E., Lewis, W. S. et Nguyen, M.-J. (2009a). A primordial origin for the atmospheric methane of Saturn's moon Titan. *Icarus*, 204(2):749–751.

Mousis, O., Lunine, J. I., Pasek, M., Cordier, D., Hunter Waite, J., Mandt, K. E., Lewis, W. S. et Nguyen, M.-J. (2009b). A primordial origin for the atmospheric methane of Saturn's moon Titan. *Icarus*, 204(2):749–751.

Müller, G., Bender, E. et Maurer, G. (1988). Das Dampf-Flüssigkeitsgleichgenwicht des ternären Systems Ammoniak-Kohlendioxid-Wasser bei hohen Wassergehalten im Bereich zwischen 373 un 474 Kelvin. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 92:148–160.

Mumma, M. J. et Charnley, S. B. (2011). The Chemical Composition of Comets—Emerging Taxonomies and Natal Heritage. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 49(1):471–524.

Nakamura, A. et Fujiwara, A. (1991). Velocity distribution of fragments formed in a simulated collisional disruption. *Icarus*, 92(1):132–146.

Nelson, R. M., Kamp, L. W., Matson, D. L., Irwin, P. G. J., Baines, K. H., Boryta, M. D., Leader, F. E., Jaumann, R., Smythe, W. D., Sotin, C., Clark, R. N., Cruikshank, D. P.,

Drossart, P., Pearl, J., Hapke, B. W., Lunine, J. I., Combes, M., Bellucci, G., Bibring, J.-P., Capaccioni, F., Cerroni, P., Coradini, A., Formisano, V., Filacchione, G., Langevin, R. Y., McCord, T. B., Mennella, V., Nicholson, P. et Sicardy, B. (2009). Saturn's Titan : Surface change, ammonia, and implications for atmospheric and tectonic activity. *Icarus*, 199(2):429–441.

Newman, W. I., Ahrens, T. J. et Jones, E. M. (1999). Impact Erosion of Planetary Atmospheres : Some Surprising Results. *Icarus*, 138:224–240.

Niemann, H. B., Atreya, S. K., Bauer, S. J., Carignan, G. R., Demick, J. E., Frost, R. L., Gautier, D., Haberman, J. a., Harpold, D. N., Hunten, D. M., Israel, G., Lunine, J. I., Kasprzak, W. T., Owen, T. C., Paulkovich, M., Raulin, F., Raaen, E. et Way, S. H. (2005). The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. *Nature*, 438(7069):779–84.

Niemann, H. B., Atreya, S. K., Demick, J. E., Gautier, D., Haberman, J. a., Harpold, D. N., Kasprzak, W. T., Lunine, J. I., Owen, T. C. et Raulin, F. (2010). Composition of Titan's lower atmosphere and simple surface volatiles as measured by the Cassini-Huygens probe gas chromatograph mass spectrometer experiment. *Journal of Geophysical Research*, 115(E12): E12006.

Nimmo, F. et Korycansky, D. G. (2012). Impact-driven ice loss in outer Solar System satellites : Consequences for the Late Heavy Bombardment. *Icarus*, 219(1):508–510.

Ohgaki, K., Takano, K., Sangawa, H., Matsubara, T. et Nakano, S. (1996). Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates, phase equilibria for co2-ch4 mixed hydrate system. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, 29(3):478–483.

Osegovic, J. P. et Max, M. D. (2005). Compound clathrate hydrate on Titan's surface. *Journal of Geophysical Research*, 110(E8):E08004.

Owen, T. C. (1982). The composition and origin of Titan's atmosphere. *Planetary and Space Science*, 30(8):833–838.

Owen, T. C. et Bar-Nun, A. (1995). Comets, impacts, and atmospheres. *Icarus*.

Parrish, W. R. et Hiza, M. J. (1995). Liquid - Vapor equilibria in the nitrogen - methane system between 95 and 120 K. *In* Timmerhaus, K. D., éditeur : *Advances in Cryogenic Engineering*, pages 300–308. Springer.

Pazuki, G., Pahlevanzadeh, H. et Ahooei, a. M. (2006). Prediction of phase behavior of CO2–NH3–H2O system by using the UNIQUAC-Non Random Factor (NRF) model. *Fluid Phase Equilibria*, 242(1):57–64.

Peng, D.-Y. et Robinson, D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1):59–64.

Pham, L., Karatekin, O. et Dehant, V. (2011). Effects of impacts on the atmospheric evolution : Comparison between Mars, Earth, and Venus. *Planetary and Space Science*, 59(10):1087–1092.

Pham, L. B. S., Karatekin, O. et Dehant, V. (2009). Effects of Meteorite Impacts on the Atmospheric Evolution of Mars. *ASTROBIOLOGY*, 9(1):45–54.

Pierazzo, E. (2002). Cometary Delivery of Biogenic Elements to Europa. *Icarus*, 157(1):120–127.

Pierazzo, E. et Artemieva, N. (2008). Validation of numerical codes for impact and explosion cratering : Impacts on strengthless and metal targets. *... & Planetary Science*, 9(34).

Pierazzo, E. et Melosh, H. (2000a). Hydrocode modeling of oblique impacts : The fate of the projectile. *Meteoritics & Planetary Science*.

Pierazzo, E. et Melosh, H. (2000b). Understanding oblique impacts from experiments, observations, and modeling. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 28(1):141–167.

Pierazzo, E., Vickery, A. et Melosh, H. (1997). A reevaluation of impact melt production. *Icarus*, 423:408–423.

Pierrehumbert, R. T. (2011). *Principles of Planetary Climate*. Cambridge University Press.

Poling, B., Prausnitz, J. et Connell, J. (2000). *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw Hill professional. McGraw-Hill Education.

Prausnitz, J., Lichtenthaler, R. et de Azevedo, E. (1998). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. Pearson Education.

Prausnitz, J. M. (1963). Thermodynamic representation of high-pressure vapour-liquid equilibria. *Chemical Engineering Science*, 18:613–630.

Press, W. H., Teukolsky, S., Vetterling, W. et Flannery, B. (1986). *Numerical Recipies*. Cambridge University Press.

Prinn, R. G. et Fegley, B. (1981). Kinetic inhibition of CO and N2 reduction in circumplanetary nebulae - Implications for satellite composition.

Qin, J., Rosenbauer, R. J. et Duan, Z. (2008). Thermodynamic properties and phase transitions in the H 2 O / CO 2 / CH 4 system. *J. Chem. Eng. Data*, 53:1246–1249.

Rodgers, S. D. et Charnley, S. B. (2008). Nitrogen superfractionation in dense cloud cores. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society : Letters*, 385(1):48–52.

Rousselot, P., Pirali, O., Jehin, E., Vervloet, M., Hutsemékers, D., Manfroid, J., Cordier, D., Martin-Drumel, M.-A., Gruet, S., Arpigny, C., Decock, A. et Mousis, O. (2014). Toward a Unique Nitrogen Isotopic Ratio in Cometary Ices. *The Astrophysical Journal*, 780(2):L17.

Rumpf, B. et Maurer, G. (1993a). An experimental and theoretical investigation on the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of strong electrolytes. *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, 97:85–97.

Rumpf, B. et Maurer, G. (1993b). Solubility of Ammonia in Aqueous Solutions of Sodium Sulfate and Ammonium Sulfate at Temperatures from 333.15. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(8):1780–1789.

Sagan, C. (1969). Gray and nongray planetary atmospheres - Structure, convective instability, and greenhouse effect. *Icarus*, 300(10):290–300.

Sander, B., Rasmussen, P. et Fredenslund, A. (1986). Calculation of vapour-liquid equilibria in nitric acid-water-nitrate salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chemical engineering science*, 4(5).

Sanderson, R. V. et Chien, H. H. Y. (1973). Simultaneous chemical and phase equilibrium calculation. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 12:81–85.

Schaller, E. L. et Brown, M. E. (2007). Volatile loss and retention on Kuiper belt objects. *The Astrophysical Journal*, 659:L61–L64.

Schubert, G., Stevenson, D. et Ellsworth, K. (1981). Internal structures of the Galilean satellites. *Icarus*, 47(1):46–59.

Schwarz, K. R. et Bergin, E. a. (2014). the Effects of Initial Abundances on Nitrogen in Protoplanetary Disks. *The Astrophysical Journal*, 797(2):113.

Seider, W. (1996). Multiphase equilibria of reactive systems. *Fluid Phase Equilibria*, 123(1-2):283–303.

Sekine, Y., Genda, H., Sugita, S., Kadono, T. et Matsui, T. (2011). Replacement and late formation of atmospheric N2 on undifferentiated Titan by impacts. *Nature Geoscience*, 4(May): 359–362.

Sekine, Y., Sugita, S., Shido, T. et Yamamoto, T. (2006). An experimental study on Fischer-Tropsch catalysis : implications for impact phenomena and nebular chemistry. *Meteoritics and Planetary Science*, 41(5):715–729.

Senshu, H. (2002). Thermal evolution of a growing Mars. *Journal of Geophysical Research*, 107(E12):5118.

Servio, P. et Englezos, P. (2002). Measurement of dissolved methane in water in equilibrium with its hydrate. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47(1):87–90.

Shinnaka, Y., Kawakita, H., Kobayashi, H., Nagashima, M. et Boice, D. C. (2014). 14Nh2/15Nh2 Ratio in Comet C/2012 S1 (Ison) Observed During Its Outburst in 2013 November. *The Astrophysical Journal*, 782:L16.

Shuvalov, V. (2009). Atmospheric erosion induced by oblique impacts. *Meteoritics & Planetary Science*, 44(8):1095–1105.

Shuvalov, V. (2010). Atmospheric erosion induced by oblique impacts. *In Lunar and Planetary Science Conference*.

Shuvalov, V., Kührt, E., De Niem, D. et Wünnemann, K. (2014). Impact induced erosion of hot and dense atmospheres. *Planetary and Space Science*, 98:120–127.

Shuvalov, V. V., Artemieva, N. et Kosarev, I. B. (1999). Impact 3D Hydrodynamic Flows , Application Code SOVA for Multimaterial to Shoemaker-Levy 9 Comet Impact Problem. *International Journal of Impact Engineering*, 23(99):847–858.

Sloan, D. et Koh, C. A. (2008). *Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd edition.* CRC Press.

Smolen, T. M., Manley, D. B. et Poling, B. E. (1991). Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Ammonia-water System and Its Description with a Modified Cubic Equation of State. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 36(2):202–208.

Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6):1197–1203.

Song, K., Feneyrou, G., Fleyfel, F., Martin, R., Lievois, J. et Kobayashi, R. (1997). Solubility measurements of methane and ethane in water at and near hydrate conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 128(1-2):249–259.

Song, K. Y. et Kobayashi, R. (1990). The Water Content of a CO2-Rich Gas Mixture Containing 5.31-Mol-Percent Methane Along the 3-Phase and Supercritical Conditions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 35(3):320–322.

Sotin, C., Grasset, O. et Mocquet, a. (2007). Mass-radius curve for extrasolar Earth-like planets and ocean planets. *Icarus*, 191(1):337–351.

Spycher, N., Pruess, K. et Ennis-King, J. (2003). Co2-h2o mixtures in the geological sequestration of co2. i. assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100c and up to 600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16):3015–3031.

Spycher, N. et Reed, M. H. (1988). Fugacity coefficients of H2, CO2, CH4, H2O and of H2O- CO2-CH4 mixtures : A virial equation treatment for moderate pressures and temperatures applicable to calculations of hydrothermal boiling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(3):739–749.

Stevenson, D. J. (1992). Interior fo Titan. *In Proceedings Symposium on Titan*, volume 338, pages 29–33.

Stevenson, D. J. (1993). Volatile loss from accreting icy protoplanets. *In Lunar and Planetary Science Conference*, page 1355.

Stewart, S. T. (2005). Shock properties of H 2 O ice. *Journal of Geophysical Research*, 110(E3): E03005.

Strobel, D. F. (2008). Titan's hydrodynamically escaping atmosphere. *Icarus*, 193(2):588–594.

Svetsov, V. V. (2000). On the Efficiency of the Impact Mechanism of Atmospheric Erosion. *Solar System Research*, 34(5):441–453.

Svetsov, V. V. (2007). Atmospheric erosion and replenishment induced by impacts of cosmic bodies upon the Earth and Mars. *Solar System Research*, 41(1):28–41.

Tan, S. P., Kargel, J. S. et Marion, G. M. (2013). Titan's atmosphere and surface liquid : New calculation using Statistical Associating Fluid Theory. *Icarus*, 222(1):53–72.

Thomsen, K. (2005). Modeling electrolyte solutions with the extended universal quasichemical (UNIQUAC) model. *Pure and Applied Chemistry*, 77(3):531–542.

Thomsen, K. et Rasmussen, P. (1999). Modeling of vapor–liquid–solid equilibrium in gas–aqueous electrolyte systems. *Chemical Engineering Science*, 54(12):1787–1802.

Thomsen, K., Rasmussen, P. et Gani, R. (1996). Correlation and prediction of thermal properties and phase behaviour for a class of aqueous electrolyte systems. *Chemical Engineering Science*, 51(14):3675–3683.

Tillner-Roth, R. et Friend, D. (1998). Survey and Assessment of available measurements on thermodynamic properties of the mixture {Water+Ammonia}. *Journal of physical and chemical reference data*.

Tobie, G., Gautier, D. et Hersant, F. (2012). Titan'S Bulk Composition Constrained By Cassini-Huygens : Implication for Internal Outgassing. *The Astrophysical Journal*, 752(2):125.

Tobie, G., Lunine, J. I., Monteux, J., Mousis, O. et Nimmo, F. (2014a). The origin and evolution of titan. *In Titan : Interior, Surface, Atmosphere and Space Environment*, Cambridge Planetary Science. Cambridge University Press.

Tobie, G., Lunine, J. I., Monteux, J., Mousis, O. et Nimmo, F. (2014b). The origin and evolution of titan. *In Titan : Interior, Surface, Atmosphere and Space Environment*, Cambridge Planetary Science. Cambridge University Press.

Tobie, G., Lunine, J. I. et Sotin, C. (2006). Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan. *Nature*, 440(7080):61–4.

Tobie, G., Mocquet, a. et Sotin, C. (2005). Tidal dissipation within large icy satellites : Applications to Europa and Titan. *Icarus*, 177(2):534–549.

Tsiganis, K., Gomes, R., Morbidelli, a. et Levison, H. F. (2005). Origin of the orbital architecture of the giant planets of the Solar System. *Nature*, 435(7041):459–61.

Vangvichith, M. (2013). *Modélisation des atmosphères et des glaces de Pluton et Triton.* Thèse de doctorat.

Verbrugge, P. (1973). *Vapour-liquid equilibria of the ammonia-carbon dioxide-water system.* Thèse de doctorat.

Vickery, A. M. et Melosh, J. H. (1990). Atmospheric erosion and impactor retention in large impacts, with application to mass extinctions. *Global catastrophes in Earth history ; Geological Society of America Special Paper 274*.

Waite, J. H., Young, D. T., Cravens, T. E., Coates, a. J., Crary, F. J., Magee, B. et Westlake, J. (2007). The process of tholin formation in Titan's upper atmosphere. *Science (New York, N.Y.)*, 316(5826):870–5.

Waite Jr, J. H., Lewis, W. S., Magee, B. a., Lunine, J. I., McKinnon, W. B., Glein, C. R., Mousis, O., Young, D. T., Brockwell, T., Westlake, J., Nguyen, M.-J., Teolis, B. D., Niemann, H. B., McNutt, R. L., Perry, M. et Ip, W.-H. (2009). Liquid water on Enceladus from observations of ammonia and 40Ar in the plume. *Nature*, 460(7254):487–490.

Wang, L. K., Chen, G. J., Han, G. H., Guo, X. Q. et Guo, T. M. (2003). Experimental study on the solubility of natural gas components in water with or without hydrate inhibitor. *Fluid Phase Equilibria*, 207(1-2):143–154.

Wang, Y., Han, B., Yan, H. et Liu, R. (1995). Solubility of CH4 in the mixed solvent t-butyl alcohol and water. *Thermochimica Acta*, 253(June 1994):327–334.

Wiebe, R. et Gaddy, V. (1939). The solubility in water of carbon dioxide at 50, 75 and 100, at pressures to 700 atmospheres. *Journal of the American Chemical Society*, 947(4):1933–1936.

Wiebe, R. et Gaddy, V. (1940). The solubility of carbon dioxide in water at various temperatures from 12 to 40 and at pressures to 500 atmospheres. critical phenomena*. *Journal of the American Chemical Society*, 315(1):61–63.

Wiebe, R. et Gaddy, V. L. (1941). Vapor Phase Composition of Carbon Dioxide-Water Mixtures at Various Temperatures and at Pressures to 700 Atmospheres. *Journal of the American Chemical Society*, 63(2):475–477.

Wilson, E. H. et Atreya, S. K. (2004). Current state of modeling the photochemistry of Titan's mutually dependent atmosphere and ionosphere. *Journal of Geophysical Research*, 109(E6): E06002.

Wilson, E. H. et Atreya, S. K. (2009). Titan's carbon budget and the case of the missing ethane. *The journal of physical chemistry. A*, 113(42):11221–6.

Wong, a. (2002). Evolution of CO on Titan. *Icarus*, 155(2):382–392.

Wucherer, J. (1932). *Z. Ges. Kälte-Ind.*, 39:97.

Yang, S. O., Cho, S. H., Lee, H. et Lee, C. S. (2001). Measurement and prediction of phase equilibria for water + methane in hydrate forming conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 185(1-2):53–63.

Zahnle, K. J. (1998). Origins of Atmospheres. *ASP conference series*, 148:364–391.

Zahnle, K. J. (2001). Differential cratering of synchronously rotating satellites by ecliptic comets. *Icarus*, 153(1):111–129.

Zahnle, K. J., Korycansky, D. G. et Nixon, C. a. (2014). Transient climate effects of large impacts on Titan. *Icarus*, 229:378–391.

Zahnle, K. J., Pollack, J. B., Grinspoon, D. et Dones, L. (1992). Impact-generated atmospheres over Titan, Ganymede, and Callisto. *Icarus*, 95(1):1–23.

Zahnle, K. J., Schenk, P., Levison, H. et Dones, L. (2003). Cratering rates in the outer Solar System. *Icarus*, 163(2):263–289.

Zarnecki, J. C., Leese, M. R., Hathi, B., Ball, A. J., Hagermann, A., Towner, M. C., Lorenz, R. D., McDonnell, J. A. M., Green, S. F., Patel, M. R., Ringrose, T. J., Rosenberg, P. D., Atkinson, K. R., Paton, M. D., Banaszkiewicz, M., Clark, B. C., Ferri, F., Fulchignoni, M., Ghafoor, N. a. L., Kargl, G., Svedhem, H. k., Delderfield, J., Grande, M., Parker, D. J., Challenor, P. G. et Geake, J. E. (2005). A soft solid surface on Titan as revealed by the Huygens Surface Science Package. *Nature*, 438(7069):792–795.

Zel'dovich, Y. B. et Raizer, Y. P. (1967). *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*.

Zhu, X., Strobel, D. F. et Erwin, J. T. (2014). The density and thermal structure of Pluto's atmosphere and associated escape processes and rates. *Icarus*, 228:301–314.

l'université nantes angers le mans

PÔLE DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

UNIVERSITÉ DE NANTES

Thèse de Doctorat

Nadejda MAROUNINA

Rôle d'un océan global et des impacts cométaires sur la formation et l'évolution d'une atmosphère sur Titan primitif

Role of a global ocean and cometary impacts on the formation and evolution of an atmosphere on early Titan

Résumé

Les processus ayant eu lieu pendant l'histoire primitive de Titan ont joué un rôle déterminant sur l'évolution de la taille et de la composition de son atmosphère jusqu'à son état actuel. Dans cette thèse, nous nous intéressons plus précisément à la formation de son atmosphère à la fin de l'accrétion, lorsque la surface de Titan était fondue, et à son évolution pendant le Grand Bombardement Tardif (le Late Heavy Bombardment ou LHB). En modélisant l'apport et la perte de l'atmosphère par impacts, nous montrons qu'il est difficile de générer une atmosphère par impact sur Titan au cours du LHB. En outre, l'érosion atmosphérique provoquée par les impacts successifs lors du LHB implique que l'atmosphère devait être au moins 5 fois plus massive que celle d'aujourd'hui avant le LHB pour conserver une masse équivalente à la masse actuelle de l'atmosphère de Titan à la fin de cet évènement. Pour comprendre comment une atmosphère massive aurait pu se former par le dégazage et la fusion de la glace lors de la phase finale de l'accrétion, nous avons modélisé les équilibres vapeur-liquide pour les systèmes CO_2-NH_3-H_2O et CH_4-CO_2-NH_3-H_2O, représentatifs de la composition primordiale de Titan. Le modèle des échanges océan - atmosphère a également été appliqué aux exoplanètes riches en eau ayant une masse allant jusqu'à 5 fois la masse terrestre. Nous montrons que la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère est principalement déterminée par le rapport de concentrations de CO_2/NH_3 pour un rapport de concentrations de $CO_2/NH_3 < 1$, la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère restant faible.

Mots clés

Titan, atmosphère, impact, Grand Bombardement Tardif, équilibre vapeur-liquide, échanges océan - atmosphère, planètes océans

Abstract

Events occurred during Titan's primitive history constrained the later evolution of its atmosphere, leading to its present-day mass and a N_2-rich composition. The purpose of this thesis is to investigate the fate of Titan's atmosphere during two specific epochs of Titan's primitive history: the formation of a primitive atmosphere at the end of the accretion and its the evolution by impact during the Late Heavy Bombardment (LHB) event. Firstly, we show that the emergence by impact of a N_2-dominated atmosphere during the LHB is improbable. Indeed, the atmospheric erosion by impact is a dominating mechanism during the LHB and pre-LHB atmospheres should be at least 5 times more massive than at present, in order to sustain an atmosphere equivalent to the present-day one. In a second time, we investigate the emergence of the primitive atmosphere on Titan after the formation of the satellite, when the impact heating was strong enough to melt the icy surface of the satellite and form a global ocean in contact with the atmosphere. In order to estimate the size and chemical composition of this atmosphere, we model the vapor-liquid equilibrium for the CO_2-NH_3-H_2O and CH_4-CO_2-NH_3-H_2O systems that are representative of Titan's primordial composition. This model is also applied to the water-rich exoplanets up to 5 terrestrial masses, where similar configuration are likely to be found. Our calculations show that if the ratio of concentrations $NH_3/CO_2 > 1$ in the ocean, CO_2 partial pressures in the atmospheres remain low.

Key Words

Titan, atmosphere, impact, Late Heavy Bombardment, vapor-liquid equilibrium, ocean atmosphere exchanges, water-rich exoplanets

L'Université Nantes Angers Le Mans