

Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide-vapeur de l'eau à des températures inférieures à 0°C

By L. MERLIVAT and G. NIEF, *Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise), France*

(Manuscript received July 22, 1965)

ABSTRACT

Measurements of the hydrogen isotopic composition of water in atmospheric precipitations make possible the study of their formation and evolution, since deuterium is a natural tracer for the water molecule.

In a hydrologic cycle, each change of state is accompanied by an isotopic fractionation expressed in terms of a factor α , which is a function of temperature. This fractionation is due to differences in the physical properties of the molecules H_2O and HDO .

In the work described in this paper we have measured α between $-40^\circ C$ and $0^\circ C$ for the phase equilibrium ice-water vapor and between $-15^\circ C$ and $0^\circ C$ for the equilibrium liquid-water vapor.

The values obtained may be expressed in the relations

$$\log \alpha_{\text{solide-vapeur}} = -4.10 \cdot 10^{-2} + 7.074/T^2,$$

$$\log \alpha_{\text{liquide-vapeur}} = -4.34 \cdot 10^{-2} + 6.520/T^2.$$

Introduction

L'étude des précipitations atmosphériques au moyen de leur teneur en deuterium nécessite la connaissance des facteurs de fractionnement isotopique α lors des changements d'état de l'eau.

Ces facteurs de fractionnement n'étaient, jusqu'à ce jour, pas mesurés pour le domaine des températures inférieures à $0^\circ C$ dans lequel les précipitations solides et un grand nombre de précipitations liquides se forment.

Dans le travail présenté ici nous nous sommes proposés de mesurer les paramètres α définis par la relation

$$\alpha = \frac{(D/H)_{\text{phase condensée}}}{(D/H)_{\text{phase vapeur}}}$$

le deuterium existant uniquement à l'état de molécule HDO dans le cas de l'eau naturelle.

La méthode que nous avons mise au point nous a permis de mesurer le coefficient α relatif

au changement d'état solide-vapeur entre $0^\circ C$ et $-40^\circ C$ et celui relatif au changement d'état liquide-vapeur entre $0^\circ C$ et $-15^\circ C$.

Méthode expérimentale

1. Etude de la teneur isotopique de la phase solide

Le coefficient de diffusion des molécules HDO dans la glace étant très petit ($D = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$) [KUHN & THURKAUF, 1959], il n'est pas possible de réaliser un équilibre isotopique entre un *bloc* de solide et la vapeur l'entourant.

Cependant, dans une enceinte fermée, à une température uniforme, la phase gazeuse au contact de la glace est en équilibre isotopique avec la *surface* de celle-ci.

Ces remarques sont à la base de la méthode de régime permanent que nous allons maintenant décrire et qui a été appliquée la première fois à l'étude des pressions de vapeur de l'argon solide par BOATO et COLL., 1962.

Dans un réservoir, est stockée de la vapeur

d'eau dont on veut étudier le changement d'état (Fig. 1), soit $R_0 = D/H$ son titre isotopique. Par l'intermédiaire d'une vanne dont on peut régler le débit, ce gaz est introduit dans un volume V dont une extrémité est maintenue à une température inférieure constante T_0 ; soit P_0 la pression d'équilibre entre le solide et la vapeur à la température T_0 et N_0 , le nombre de molécules contenues dans V correspondant à cette pression.

Nous admettons du gaz dans V .

L'instant $t_0 = 0$ est choisi tel que le nombre de molécules introduites est N_0 ; à partir de cet instant, du solide se dépose sur les parois maintenues à la température T_0 .

Si dN est le nombre de molécules introduites pendant l'intervalle de temps dt (postérieur à t_0), il s'en condense un nombre égal à dN et nous devons écrire, pour respecter le bilan isotopique

$$R_0 dN = R_s dN + N_0 dR_v. \quad (1)$$

R_s est le titre du solide déposé et dR_v la variation pendant dt du titre isotopique de la vapeur en contact avec le solide.

A chaque instant nous pouvons écrire:

$$R_s/R_v = \alpha$$

D'autre part, pour $t = t_0 = 0$

$$N_s = 0, \quad N_v = N_0, \quad R_v = R_0.$$

L'intégration de l'équation (1) s'écrit :

$$R_s = R_0[1 + (\alpha - 1) \exp(-\alpha^{N_s/N_0})].$$

Si le débit du gaz introduit est constant, nous pouvons exprimer R_s en fonction du temps

$$dN/dt = N_s/t = N_0/\tau.$$

τ représente le temps nécessaire pour que N_0 molécules pénètrent dans le volume V . τ est donc une caractéristique du débit du gaz et des dimensions de V . Nous pouvons écrire :

$$R_s = R_0[1 + (\alpha - 1) \exp(-\alpha^{t/\tau})]. \quad (2)$$

Soit t_s la valeur de t dans l'équation (2) telle que, à partir du moment qu'elle représente, le titre du solide R_s puisse être confondu avec R_0 à la précision près des mesures de titre isotopique.

A partir de ce moment, nous avons atteint un régime permanent tel que la phase solide a

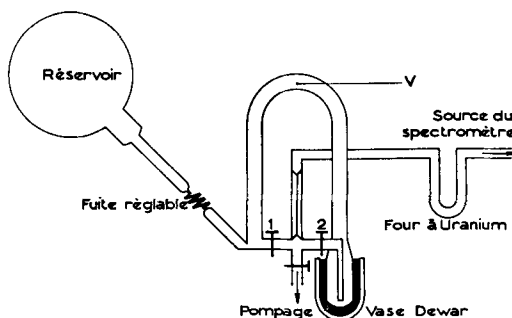


FIG. 1. Dispositif expérimental.

le titre isotopique R_0 de la vapeur admise dans V .

Remarque. Il existe à chaque instant un gradient de concentration dans le solide. Mais le calcul montre qu'il suffit d'une très faible épaisseur de glace déposée (environ 1/100 mm) pour que le mélange par diffusion dans le solide ne modifie pas les résultats établis par l'équation (2).

2. Etude de la teneur isotopique de la phase gazeuse.

Quand le régime permanent décrit ci-dessus est atteint, le gaz, au contact du solide, a le titre R_0/α . D'autre part, le titre de la vapeur admise dans l'enceinte est R_0 . Nous voyons qu'il existe un gradient de concentration dans le gaz entre les deux extrémités du volume V .

Afin de connaître le titre R_v de la vapeur en un point quelconque de l'enceinte, nous considérons un élément de volume limité par deux plans, d'abscisse x et $x+dx$, normaux à la direction d'écoulement du gaz; soit v la vitesse constante des molécules.

Pendant un intervalle de temps dt , nous pouvons écrire :

$$vR_v + D \frac{dR_v}{dx} = v(R_v + dR_v) + D \frac{d(R_v + dR_v)}{d(x+dx)}. \quad (3)$$

D est le coefficient de diffusion des molécules isotopiques à la température et à la pression de l'expérience.

Afin d'intégrer l'équation (3), nous faisons les remarques et hypothèses :

— à la surface de la glace $x = 0$, $R_v = R_0/\alpha$;

— nous supposons le réservoir de vapeur à une distance infinie, donc $R_v \rightarrow R_0$ si $x \rightarrow \infty$.

Nous obtenons alors :

$$R_v - R_0 = R_0(1/\alpha - 1) \exp(-Vx/D). \quad (4)$$

L'équation (4) représente le profil de concentration isotopique stationnaire qui s'établit dans le volume V dans une direction parallèle à l'écoulement du gaz.

Soit l la valeur de x dans (4) telle que $R_v(x=l)$ soit confondu avec R_0 à la précision près de la mesure du titre isotopique.

$$R_v(x=l) \simeq R_0.$$

Nous voyons alors que nous pouvons connaître α s'il est possible de mesurer le titre isotopique du gaz en deux endroits de l'enceinte considérée ci-dessus.

A une température donnée :

$$\alpha = R_v(x=l)/R_v(x=0).$$

3. Détermination des limites de la méthode

Les mesures isotopiques sont réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse conçu pour la détermination des faibles teneurs en deutérium ($\leq 1\%$) contenues dans l'eau [NIEF & BOTTER, 1959]. La réduction de l'eau se fait sur la ligne d'introduction du spectromètre par passage sur un four à uranium.

Afin que le prélèvement nécessaire à l'analyse ne perturbe pas le profil de concentration établi, le débit du spectromètre, environ 4 cm^3 de gaz N.T.P. par jour, devra toujours représenter une faible fraction ($\leq 1\%$) du débit du gaz pénétrant dans l'enceinte.

Ce dernier, d'autre part, devra être tel que le nombre de molécules se condensant par unité de temps et de surface reste petit devant le nombre de chocs dus à l'agitation thermique des molécules, ceci afin de réaliser l'équilibre isotopique lors du changement d'état.

Le débit du gaz introduit doit donc répondre à deux conditions de sens contraire et qui ont pour conséquence de limiter les mesures de α à des températures supérieures à -40°C .

Dispositif expérimental

L'appareil est représenté sur la figure 1.

La vapeur d'eau stockée dans le réservoir est de la vapeur sèche.

Une vanne réglable en cuivre nous permet de faire varier le débit du gaz.

Le volume V est constitué d'un tube de verre de section de l'ordre de 1 cm^2 et de longueur 70 cm.

TABLEAU 1

Bain utilisés	Proportion de sel en poids %	Température $^\circ\text{C}$	Changement d'état ^a
eau + MgCl_2	20,6	- 33,2	s-v
eau + NaBr	41,33	- 26,3	s-v
eau + NaCl	23,3	- 21,0	s-v
eau + KCl	20,03	- 10,5	s-v, l-v
eau + ZnSO_4	48,4	- 6,1	s-v, l-v
eau	—	0	l-v
C_6H_6	—	+ 5,5	l-v

^a s-v = solide-vapeur; l-v = liquide-vapeur.

La vitesse des molécules est de l'ordre de quelques centimètres par seconde. L'extrémité où a lieu la condensation a une section supérieure à celle du tuyau, ce qui entraîne dans cette partie une plus faible valeur de la tangente à l'origine de la courbe $R_v = f(x)$ (4).

Ceci nous permet de réaliser le prélèvement de la vapeur à une distance $x = \varepsilon$ de la surface de la glace, telle que le titre du gaz soit confondu avec R_0/α , à la précision près du spectromètre de masse. Ce gaz est introduit dans le spectromètre par le robinet 2. Par le robinet 1 nous introduisons le gaz de teneur R_0 .

Dans le vase Dewar, des bains constitués de mélanges eutectiques de différents sels et d'eau permettent de réaliser des températures constantes.

Du fait du dégazage soigné de l'eau utilisée pour faire les expériences, nous avons observé aux deux températures $-10,6^\circ\text{C}$ et $-6,1^\circ\text{C}$ une condensation de la vapeur à l'état liquide. Nous mesurons alors le facteur de fractionnement correspondant à cet équilibre puis faisons cesser la surfusion en mettant la surface de condensation un très court instant en contact avec un point plus froid, afin d'étudier ensuite le changement d'état solide-vapeur.

Le tableau 1 indique la nature du bain eutectique utilisé, la température obtenue, le changement d'état observé.

Resultats

1. Vérifications de la méthode et du dispositif expérimentaux

a) Nous avons étudié à 0°C et $+5,5^\circ\text{C}$ le changement d'état liquide-vapeur afin de comparer les facteurs de fractionnement obtenus

TABLEAU 2

$T^{\circ}\text{C}$	$\alpha_{\text{solide-vapeur}}$	$\alpha_{\text{liquide-vapeur}}$
-33,2	1,208	—
-33,2	1,206	—
-33,2	1,206	—
-33,2	1,208	—
-26,5 ^a	1,193	—
-26,2	1,189	—
-26,1	1,186	—
-21,1	1,175	—
-21,1	1,176	—
-20,9	1,173	—
-10,7	—	1,123
-10,7	—	1,124
-10,7	1,150	1,126
-10,6	—	1,124
-10,6	—	1,122
-10,6	1,153	1,123
-10,5	1,153	1,126
-10,5	—	1,125
-10,4	1,152	1,127
-6,1	1,144	1,118
-6,1	1,143	1,118
-6,0	1,143	1,117
0	—	1,104
0	—	1,105
0	—	1,105
0	—	1,109
0	—	1,105
+5,6	—	1,097
+5,5	—	1,099

^a La plus grande dispersion des valeurs à cette température est due à la mauvaise capacité calorifique du bain eutectique eau + NaBr.

antérieurement [L. MERLIVAT et Coll., 1963] par une méthode tout à fait indépendante. Le recouplement est très bon pour les deux températures.

L. MERLIVAT

et Coll., 1963

Ce travail

$t = 0^{\circ}\text{C}$	1,105	1,106
$t = +5,5^{\circ}\text{C}$	1,098	1,098

b) L'équation (4) pour une valeur $x=l$ devient :

$$R_v - R_0 = R_0(1/\alpha - 1)\exp(-vl/D).$$

A la température de $-21,0^{\circ}\text{C}$, nous avons étudié la variation de R_v en fonction de v . Pour cela nous avons mesuré le titre isotopique du gaz introduit par le robinet 1 pour différentes valeurs du débit du gaz.

En fonction de v , nous avons représenté la grandeur $\ln[(R_v - R_0)/R_0]$ et obtenu une rela-

tion linéaire entre ces deux grandeurs, ce qui vérifie la forme de l'équation (4).

$$\ln \frac{R_v - R_0}{R_0} = \ln \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) - \frac{vl}{D}$$

La pente de la droite $-l/D$ permet de calculer le coefficient de diffusion des molécules HDO et H₂O à la température et la pression de l'expérience, soit $D = 228 \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Cette valeur est en très bon accord avec la valeur $220 \text{ cm}^2/\text{sec}$ qu'il est possible de calculer [PETIT, 1965, et HUTCHINSON, 1949] à l'aide du coefficient de self-diffusion de l'eau à $-21,0^{\circ}\text{C}$ et des masses réduites des molécules isotopiques H₂O et HDO.

2. Résultats numériques

Nous indiquons dans le tableau 2 les valeurs mesurées de α . A chaque valeur est attachée la précision $\Delta\alpha/\alpha = 10^{-3}$ (erreur moyenne arithmétique).

3. Expression des résultats

Entre 0°C et -40°C nous avons cherché à donner une représentation analytique de la relation entre les valeurs mesurées de α et la température.

Les calculs théoriques des facteurs de fractionnement isotopique en mécanique quantique prévoient, tant dans le modèle de l'hypothèse h^2 [BOATO & CASANOVA, 1964] (molécules monoatomiques) que dans le modèle de l'approximation harmonique [BIGELEISEN, 1961] (molécules polyatomiques) une relation de la forme $\ln \alpha = f(1/T^2)$.

La plus simple forme de la fonction f , à savoir la relation linéaire, représente très bien nos résultats.

Nous avons les relations :

$$\ln \alpha_{\text{solide-vapeur}} = -9,45 \cdot 10^{-2} + \frac{16,289}{T^2}, \quad (5)$$

$$\ln \alpha_{\text{liquide-vapeur}} = -10,00 \cdot 10^{-2} + \frac{15,013}{T^2}. \quad (5)$$

ou, ce qui est plus pratique :

$$\log \alpha_{\text{solide-vapeur}} = -4,10 \cdot 10^{-2} + \frac{7,074}{T^2}$$

$$\log \alpha_{\text{liquide-vapeur}} = -4,34 \cdot 10^{-2} + \frac{6,520}{T^2}$$

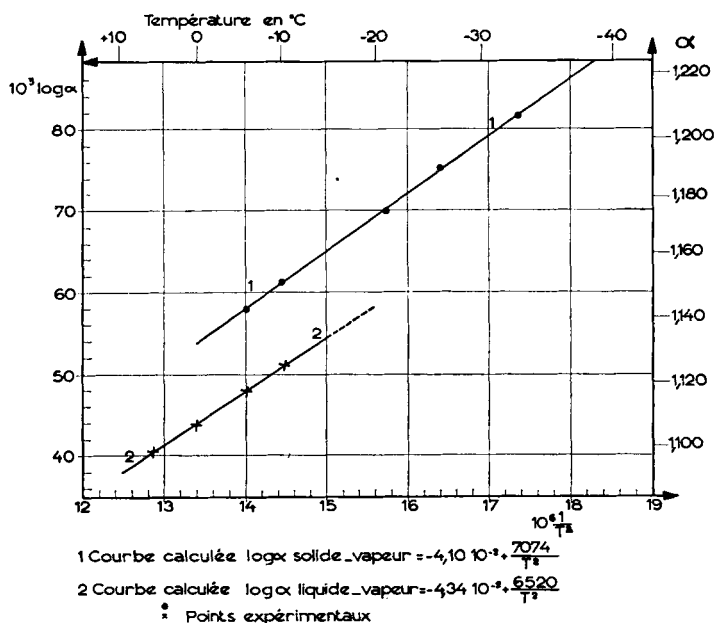


FIG. 2. $\log \alpha_{\text{solide-vapeur}} = -4,10 \cdot 10^{-2} + 7074/T^2$; $\log \alpha_{\text{liquide-vapeur}} = -4,34 \cdot 10^{-2} + 6520/T^2$.

TABLEAU 3

$T^\circ\text{K}$	$T^\circ\text{C}$	$\alpha_{\text{solide-vapeur}}$	$\alpha_{\text{liquide-vapeur}}$
233	-40	1,228	—
238	-35	1,213	—
243	-30	1,198	—
248	-25	1,185	—
253	-20	1,173	1,143
258	-15	1,162	1,133
263	-10	1,151	1,124
268	-5	1,141	1,115
273	0	1,132	1,106

Si nous considérons la déviation standard $\sigma = \sqrt{\sum d^2/n}$, d distance d'un point à la courbe $\ln \alpha = f(1/T^2)$, n nombre de points considérés, nous obtenons :

pour l'équilibre solide-vapeur : $n = 17$, $\sigma = 0,54 \cdot 10^{-3}$;

pour l'équilibre liquide-vapeur : $n = 19$; $\sigma = 0,64 \cdot 10^{-3}$.

Nous indiquons dans le tableau 3 les valeurs de α calculées à l'aide des relations (5) et (6).

Une interprétation théorique des résultats obtenus dans ce travail est en cours d'élaboration et sera publiée prochainement.

BIBLIOGRAPHIE

- BIGEISEN, J., 1961, Statistical mechanics of isotope effects on the thermodynamic properties of condensed systems. *J. Chem. Phys.*, **34**, pp. 1485.
- BOATO, G., SCOLES, G., et VALLAURI, M. E., 1962, Vapor pressure of isotopic solids by a steady flow method; argon between 72°K and triple point. *Nuovo Cimento*, **23**, pp. 1041.
- BOATO, G., et CASANOVA, G., 1964, *Isotopic and cosmic chemistry*. Amsterdam, North Holland Publishing Company, pp. 16.
- HUTCHINSON, F., 1949, Self diffusion in argon. *J. Chem. Phys.*, **17**, pp. 1081.
- KUHN, W., et THURKAUF, M., 1958, Isotopentrennung beim Gefrieren von Wasser und Diffusionskonstanten von D und ^{18}O in Eis. *Helv. Chim. Acta*, **41**, 4, pp. 938-971.
- MERLIVAT, L., BOTTER, R., et NIEF, G., 1963, Fractionnement isotopique au cours de la distillation de l'eau. *Journ. Chim. Phys.*, **60**, pp. 56.
- NIEF, G., et BOTTER, R., 1959, *Advances in Mass Spectrometry*. London, Pergamon Press, pp. 519.
- PETIT, M. C., 1965, Etude de la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air. *C.R. Ac. Sc.*, **260**, No. 5, pp. 1368.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ВОДЫ ВО ВРЕМЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ЛЕД-ВОДЯНОЙ ПАР И ВОДА-ПАР ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 0°C

Измерения дейтерия в молекулах воды атмосферных осадков позволяют изучать их образование и эволюцию, так как дейтерий является естественным «метчиком» молекул воды. При изменении состояния воды изменяется ее изотопный состав, характеризуемый параметром α . Этот параметр является функцией температуры, что связано с различными физическими свойствами молекул H_2O и HDO .

В представленной работе была измерена

величина α между -40° и 0°C для фазового равновесия лед-водяной пар и между -15° и 0°C для равновесия вода-водяной пар.

Полученные величины можно выразить в виде соотношений:

$$\log \alpha_{\text{лед-пар}} = -4.10 \cdot 10^{-2} + \frac{7.074}{t^2}$$

$$\log \alpha_{\text{вода-пар}} = -4.34 \cdot 10^{-2} + \frac{6.520}{t^2}$$