



HAL
open science

Etude infrarouge et isotopique de l'eau adsorbée et confinée

Thierry Richard

► **To cite this version:**

Thierry Richard. Etude infrarouge et isotopique de l'eau adsorbée et confinée. Sciences de la Terre. Université Paris Sud - Paris XI, 2006. Français. NNT: . tel-00399544

HAL Id: tel-00399544

<https://theses.hal.science/tel-00399544>

Submitted on 26 Jun 2009

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.

Université de Paris-Sud

Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur en sciences de l'université de Paris-Sud XI

Etude infrarouge et isotopique de l'eau adsorbée et confinée

Thierry RICHARD

Soutenue le 5 décembre 2006 devant le jury composé de:

Président du jury :

d'Hendecourt Louis, DR CNRS, Institut d'Astrophysique Spatiale, Orsay.

Rapporteurs :

José Teixeira, DR CNRS, Lab. Léon Brillouin, CEA Saclay.

Jacques Yvon, Professeur, Lab. Environnement et Minéralurgie, Nancy.

Examineurs :

Dumas Paul, DR CNRS, Synchrotron Soleil, Gif-sur-Yvette.

Michelot Jean-Luc, CR CNRS, Lab. Interactions et Dynamique des Environnements de Surface (IDES), Orsay.

Directeur de thèse :

Mercury Lionel, MC, directeur de thèse, Lab. IDES, Orsay.

Remerciement.

Un grand merci à tous ceux qui m'ont soutenu au cours de cette thèse, tout particulièrement à Mr Saoperman, prince du rock'n roll, guitariste solo officiel de satan. Un ami de faculté sans qui j'aurais certainement obtenu tous mes diplômes universitaires avec mention. Je pense aussi à Vincent Schneider "Mr 100000 volts", mon partenaire de VTT, technicien informatique perso et fournisseur de papier, trombone et article de bureau en tout genre. Et donc, sans qui la moitié de mes documents n'auraient jamais été reliés. J'en profite aussi pour remercier "Mamour" (l'amie de Vincent) pour son hospitalité, même si j'ai dû subir de nombreuses nuits les assauts répétés de son infernal félin, le terrible "Bique et Bouc".

Une pensée pour Hélène, "p'ti pimousse au cassis" pour m'avoir accompagné toutes ces années...

A tous les camarades du labo, Bernard mon professeur de "couper décaler", la charmante (et un peu chipie) Manu, Marie pour son sens de l'humour. Spécial dédicace à Alban pour cette nuit folle que l'on a passé à rédiger les dernières pages de nos manuscrits, les partis de foot improvisés dans le couloir et l'overdose de café. À Marc, le faux grognon, qui m'a plus qu'aider à monter ma manip, il m'a aussi appris à monter une prise électrique (ça fait plus mal aux fesses que de monter à cheval). Pardon à ceux que j'oublie...

Plus sérieusement!

Merci à Lionel pour sa patience à mon égard et pour toutes ces discussions qui m'ont enrichi scientifiquement. Désolé de t'avoir fait subir une première expérience d'encadrement un peu difficile. J'ai même l'impression que c'est à cause de moi que tu as repris la cigarette, je me sens un peu coupable.

Merci aussi au rapporteur de ma thèse: José Teixeira et Jacques Yvon pour avoir eu la patience de lire la première version de mon rapport écrit très rapidement et donc un peu confus.

Merci aux membres du Jury: Paul Dumas, Louis d'Hendecourt, et Jean Luc Michelot d'avoir répondu présent. Un remerciement spécial pour Louis et Jean Luc sans qui ce travail de thèse n'aurait simplement pas été possible. Pour l'anecdote j'ai eu le plaisir de rencontrer Paul Dumas à une conférence sur les sciences de surface à Paris dans laquelle je présentais mes résultats sur un poster. Il a compris l'ensemble de mes résultats en 2 minutes chrono, en anticipant même parfois les explications que j'allais lui donner. Cette fois-ci la présentation va durer 45 minutes et vous allez être obligé de la suivre jusqu'au bout!

Remerciements collectifs à l'ensemble des membres du jury composé de personnalités scientifiques de haut niveau, très occupés par leurs fonctions et qui ont accepté de se libérer tout une après-midi pour assister à ma soutenance.

Pour finir, je ne remercie pas ceux qui ont inventé la grammaire et qui ont décidé qu'il fallait accorder les participes passés différemment avec être et avoir et toutes ces règles qui ont tellement d'exception qu'on se demande si on peut encore appeler ça des règles. Je m'accorde le droit d'appliquer mes propres règles grammaticales sur cette page et je vous assure avoir fait de mon mieux pour le reste de l'ouvrage.

Sommaire

Remerciements.....	1
Sommaire	3
Résumé et Abstract	8
Introduction générale.....	9
Chapitre I : Notions de physiques utiles à l'intelligence de ce qui va suivre	17
Introduction	17
I] La molécule d'eau	18
I-1) Géométrie de la molécule	18
I-2) Polarité de la molécule	18
II] La liaison hydrogène dans l'eau	20
II-1) Définition	20
II-3) Propriétés de la liaison hydrogène	21
II-3-1) Directivité	21
II-3-2) Coopérativité.....	22
II-3-3) Durée de vie de la liaison hydrogène dans l'eau.....	23
II-4) Lien entre la liaison hydrogène et la liaison covalente OH.....	24
III] Structure de l'eau liquide	26
III-1) Conséquences sur quelques propriétés.....	28
III-2) Effets de surface et transport de l'information dans l'eau	29
III-3) Que signifie le terme de structure dans le cas de l'eau?.....	30
III-4) Apport des techniques expérimentales dans l'étude de la structure et des propriétés de l'eau.....	32
IV] Liens entre la structure, les propriétés thermodynamiques et la spectroscopie de l'eau.....	33
IV-1) Explications à l'échelle moléculaire de la capacité calorifique	33
IV-2) Calculs de C_v et de l'énergie interne.....	35
IV-3) Fonctions de partition et thermodynamique de l'eau	37
IV-4) Modèles permettant le calcul des fonctions thermodynamiques de l'eau liquide.....	38
IV-5) Thermodynamique de l'eau interfaciale.....	39
Chapitre II : Adsorption et confinement : cadre générale et revue bibliographique.....	41

I]	Influence d'un champ électromagnétique sur la structure de l'eau...	41
II]	Notion de champ de force de surface, pression de disjonction. Formation et stabilité des films d'eau	42
II-1)	Définition du champ de force de surface.....	42
II-2)	Adsorption et confinement	43
II-3)	Pression de disjonction.....	44
II-3-1)	Définition de la pression de disjonction	44
II-3-2)	Pression de disjonction dans un film d'eau confinée	45
II-3-3)	Formation et stabilité d'un film mince d'adsorption	46
II-3-4)	Cas du confinement.....	47
II-4)	Composantes de la pression de disjonction.....	47
II-4-1)	Composante électrostatique	47
II-4-2)	Composante moléculaire	48
II-4-3)	Composante structurale.....	48
II-5)	Stabilité des films d'adsorption	49
II-6)	Conclusion.....	49
III]	Effets du solide sur la structure de l'eau interfaciale	50
III-1)	Effets spécifiques des surfaces.....	50
III-2)	Caractère hydrophile	52
III-3)	Adsorption.....	53
III-4)	Confinement.....	54
IV]	Effets de l'eau sur le solide	55
V]	Dynamique de l'eau adsorbée et confinée.....	56
VI]	Une explication théorique de la dynamique et de la structure de l'eau interfaciale : Modèle de percolation	59
VII]	Conséquences sur les interactions solides-solutions.....	61
VII-1)	Épaisseur ou taux de recouvrement d'eau adsorbée	61
VII-2)	Réactivité de l'interface	63
VIII]	Les points particuliers que développe la thèse	65
	Chapitre III : Etude des variations du stretching OH de l'eau adsorbée sur des poudres d'oxyde et confinée dans une matrice silicatée mésoporeuse de type MCM-41	67
I]	Généralités sur l'IR	68
I-1)	Intérêt de l'IR	68
I-2)	Modèle de l'oscillateur harmonique	68

I-2-1) anharmonicité	70
I-3) Règle d'absorption-modèle classique de la spectroscopie	70
I-4) Mode normaux	72
I-5) Bandes harmoniques et de combinaisons	73
I-6) Résonance de Fermi.....	74
II] Reflectance diffuse.....	74
II-1) Spécificités de la technique	75
II-1-1) non linéarité.....	77
II-1-2) Avantage de la méthode	77
II-2) Paramètres importants	78
II-3) Reflectance absolue	79
II-4) Interprétation des spectres en reflectance diffuse.....	80
III] Spectroscopie IR de l'eau liquide	82
III-1) Caractéristique IR de l'eau et du groupement hydroxyle	82
III-1-1) Propriétés IR de l'eau	82
III-1-2) Propriétés IR des hydroxyles de surfaces	84
III-2) Forme des bandes d'absorption	85
III-3) Spectroscopie isotopique	87
IV] Etude expérimentale	87
IV-1) Protocole	88
IV-2) Article publié dans JCIS	88
IV-3) Discussion.....	101
IV-3-1) Lien entre la quantité d'eau et l'absorbance	101
IV-3-2) Courbes de variations d'absorbance en fonction du temps de désorption.....	101
IV-3-3) Condition du transfert radiatif	102
IV-3-4) Spectre brut des références "sèche" utilisées	103
Chapitre IV : Etude expérimentale du fractionnement isotopique en deutérium de l'eau adsorbée dans des tubes de silices poreux.....	105
I] Introduction	105
II] Approche quantitative de l'origine du fractionnement-rôle de la masse dans une liaison chimique.	106
II-1) Distribution sélective des isotopes	106
III] Lien entre le fractionnement isotopique et les fonctions de partitions.....	107
III-1) Lien entre K et les fonctions de partition des réactifs et produits.....	108

IV] Etude expérimentale	109
IV-1) Détail du procédé expérimental	109
IV-1-1) Matériel	109
IV-1-2) Protocole.....	111
IV-1-3) Mesures	112
IV-2) Résultats.....	115
IV-2-1) Validité des mesures	115
IV-2-2) Isotherme d'adsorption.....	120
IV-2-3) Fraction d'eau adsorbée	121
IV-2-4) Evolution du facteur de fractionnement avec l'humidité relative	122
IV-2-5) Variations d' α avec la masse d'eau adsorbée	123
V] Discussion.....	124
V-1) Compatibilité du signal isotopique avec les résultats IR	124
V-2) Effets du champ de surface. Analogie entre l'adsorption et l'hydratation des ions en solution aqueuse.	129
V-3) "Dynamique" de l'adsorption. Passage 2D-3D	130
VI] Conclusion	132
Chapitre V : Théorie du fractionnement isotopique et estimation quantitative du stretching OH de l'eau porale à partir des mesures du coefficient de fractionnement isotopique	135
I] Théorie du fractionnement isotopique de Bigeleisen du point de vue de la mécanique statistique.....	135
I-1) Relation entre le coefficient de fractionnement isotopique (α) et K	136
I-2) Fonction de partition réduite.....	137
I-3) Modèle de Bigeleisen-Stern-Van Hook-Wolfsberg (BSVHW)	140
I-4) Méthode approchée- équation A-B.....	141
I-5) Critique de ces 2 modèles	143
II] Choix des données spectroscopiques.....	143
II-1) Données spectroscopiques de l'eau vapeur et liquide.....	144
II-1-1) Fréquences de vibrations de la phase vapeur	144
II-1-2) Fréquences de vibration dans la phase liquide	144
III] Calcul de fréquences de vibrations harmonique du stretching de l'eau ν_{OH} à l'aide du modèle BSVHW	146
III-1) Application à l'équilibre liquide-vapeur à 20°C.....	146
III-2) Estimation de la fréquence du stretching ν_{OH} dans le film	148

III-2-1) Hypothèse du rapport de fréquences constant.....	148
III-2-2) ν_{OH} seul variable responsable du fractionnement isotopique, tous les autres modes étant considérées comme invariants	149
III-2-3) Estimation des couples (ν_{OH} ; ν_{OH}') à 20°C.....	149
III-2-4) Conclusions.....	151
IV] Limites du calcul de fréquence.....	151
IV-1) Choix d'un domaine de variation de Q_L	151
IV-2) Effets de la variation de Q_L sur la fréquence ν_{OH}	152
IV-2-1) Conclusions	154
V] Application de la méthode A-B au calcul de fréquence du stretching de l'eau	154
V-I) Application à l'équilibre liquide-vapeur à 20°C	154
V-1-1) Calcul des coefficients A et B.....	155
V-1-2) Détermination des couples (ν_{OH} ; ν_{OH}') avec la droite expérimentale	156
V-1-3) Calcul des fréquences à partir des coefficients calculées.....	157
V-1-4) Calcul de ν_{Lmoyen} et ν'_{Lmoyen}	158
VI] Conclusions.	159
Conclusions et perspectives	161
I] Conclusions	161
I-1) Sur l'IR.....	162
I-2) Fractionnement isotopique	163
II] Perspectives.....	165
II-1) Infrarouge	165
II-1-1) Dans la continuité de ce travail	165
II-1-2) Autres Projets.....	166
II-2) Méthode isotopique	166
III] Le mot de la fin.....	167
Bibliographie.....	169
Annexe : Article publié dans Geochimica et Cosmochimica Acta	183

Résumé

A des humidités relatives (HR) inférieures à 100% l'eau liquide s'évapore sauf deux types d'eau : l'eau adsorbée et l'eau capillaire dans les poreux. Deux techniques ont été utilisées pour les étudier. D'abord, une étude infrarouge (IR) en réflectance diffuse de l'eau adsorbée sur des poudres d'oxydes et confinée dans une matrice silicatée à porosité contrôlée (MCM-41, $\phi = 4,7\text{nm}$). Adsorption et confinement sont caractérisés par un décalage vers les hautes fréquences IR du pic principal d'absorption de la bande OH de l'eau interfaciale relativement à l'eau liquide (*red-shift*). Ceci indique que les liaisons hydrogène de l'eau sont renforcées à proximité d'une surface hydrophile. Une interprétation s'appuyant sur la cinétique de désorption nous a permis de séparer le signal de l'eau adsorbée de celui de l'eau confinée. Ensuite, nous avons étudié le fractionnement isotopique (α) en deutérium de l'eau adsorbée/confinée par rapport à sa vapeur à l'équilibre isotopique. L'évolution de α avec l'HR montre trois régimes quasi-linéaire, avec une première transition nette à 60% d'humidité relative. A $HR < 60\%$ α ne varie pratiquement pas, ce que nous interprétons en qualifiant le film correspondant de bi-dimensionnel (interactions eau-solide prédominantes). Au-dessus de 60% d'humidité relative α varie sensiblement avec l'HR ce que nous interprétons par la mise en place d'un réseau de liaisons intermoléculaires (3D). La deuxième transition se fait à 80% d'HR qui correspond à l'humidité de condensation capillaire dans les nano-pores du substrat utilisé ($\approx 10\text{ nm}$). Le coefficient de fractionnement α y est encore inférieur à celui de l'eau liquide volumique, ce qui tend à indiquer que l'eau confinée a des propriétés nettement différentes de l'eau liquide. Un couplage semi-quantitatif a été ensuite élaboré entre ces deux séries d'expériences, pour en montrer l'homogénéité.

Abstract.

At relative humidity (RH) lower than 100%, liquid water evaporates, except if adsorbed on solid or "capillarized" inside porous medium. Two techniques were used to study them. Diffuse Reflectance Infrared spectroscopy made clear that adsorption and confinement (on oxides powders) imply a red-shift of the OH-stretching band of water. It means that water hydrogen bonds strengthened close to a hydrophilic surface. The two situations have been further distinguished using their desorption kinetics behaviour. Second, the liquid-vapor isotopic fractionation factor (α), recorded as a function of RH, showed three main domains. The first ($RH < 60\%$) is characterized by an almost constant α , which was interpreted as defining a bi-dimensional film inside whom solid-liquid interactions predominate. From 60% to 80%, water-water intermolecular interactions made α sensitive to RH. At 80% RH, capillary condensation in thinner pores (10 nm) showed that this type of water has properties different from the bulk which has a greater α value. Semi-quantitative coupling between the results of the two techniques have been tentatively realized, and points to their good consistency.

Introduction générale

Nous pouvons commencer par constater la présence d'eau dans la nature, dans des conditions extrêmes de températures et d'humidités dans lesquelles elle devrait être absente. Sur terre dans des régions à priori aride il est possible de trouver des lacs souterrain de plusieurs milliers de km², c'est le cas dans le désert de kartoum [Chubarov 1972]. Sur Mars dans des conditions d'humidités très faible ($P_{H_2O} \sim 10^{-3}$ mbar) les spectres OMEGA relèvent quand même la présence d'une bande d'absorption IR d'eau centrée à 3,1μm, due à l'absorption de la liaison OH de l'eau (Fig. 0-1). Des variations d'intensité de cette bande ont été observées aux basses latitudes entre le printemps et l'été ce qui montre qu'il y a des échanges d'eau adsorbée entre le sol et l'atmosphère (Fig.0-1).

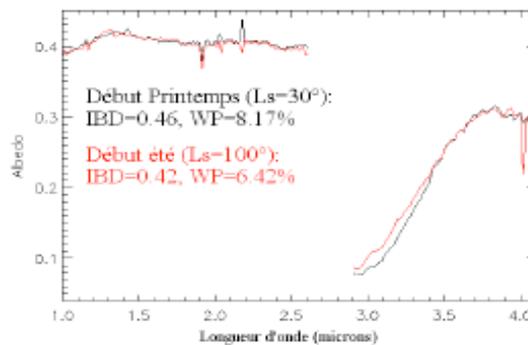


Figure 0-1 Présence d'une bande à 3,1μm à la surface du sol martien a basse latitude et variation saisonnières de cette bande [Jouglet et al. 2006] (Communication personnelle).

En laboratoire, il est possible de reproduire cette bande avec 0,5% d'eau en masse dans du sable (Fig.0-2).

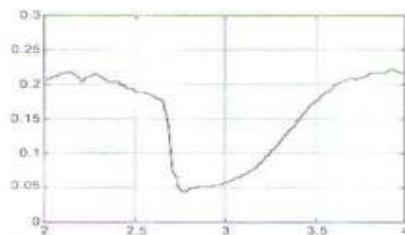


Figure 1: Reflectance versus wavelength in micrometers showing 3 micron absorption for less than 0.5 weight percent water on dune sands.

Figure 0-2 Bande de reflectance obtenu en laboratoire avec 0,5% d'eau en masse dans du sable (Lunar and planetary science XXX).

Les matériaux poreux contiennent eux aussi de l'eau même à de très faible HR. Certaines zéolites comme la chabazite peuvent contenir une quantité d'eau relativement importante (Fig.0-3).

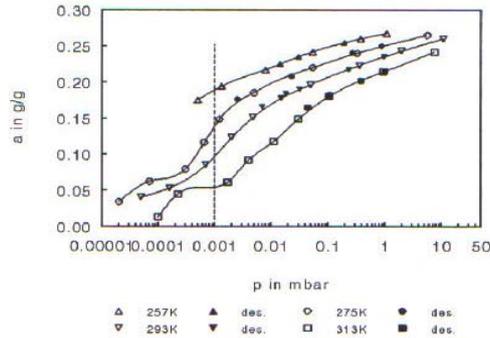


Figure 0-3 Teneur en eau dans la chabazite (zéolite) en fonction de la pression de vapeur et de la température. Le trait vertical représente les conditions martiennes. (Lunar and planetary science XXXVI 2005).

D'après ce graphe une chabazite peut contenir dans les conditions martiennes de 5 à 20% en masse d'eau selon la température. Les argiles, roches poreuses, peuvent également contenir de l'eau comme le montre l'isotherme d'adsorption-désorption faite sur un échantillon prélevé dans le tunnel du Mont Terri (Fig 0-4).

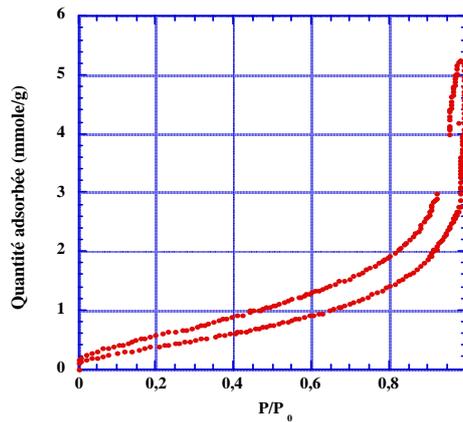


Figure 0-4 Isotherme d'adsorption-désorption sur un échantillon d'argile du Mont Terri. Les isothermes sont un moyen simple de montrer la présence d'eau sur et dans les solides même à très basse humidité relative.

La porosité des systèmes argileux est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, dans ces systèmes, les propriétés physico-chimiques de l'eau confinée sont d'un grand intérêt car les argiles sont un candidat possible pour le stockage des déchets nucléaire.

On rencontre encore de l'eau dans des milieux qui intéressent d'autres domaines que celui des sciences de la terre. Dans les systèmes biologiques, l'eau est confinée dans les cellules. C'est à dire que son état ne peut être décrit en terme d'eau volumique libre (bien que ce soit de l'eau liquide) du fait de la très forte densité d'organites, de macro-molécules et de solutés dissous présents dans les limites membranaires [Mentré 1995]. Il est admis que l'eau d'hydratation joue un rôle prédominant dans la relation entre la structure, la dynamique et la fonction des systèmes biologiques. Par exemple, la surface des macromolécules se compose

essentiellement de domaines hydrophiles attracteurs pour les molécules d'eau [Rose et al 1985] [Rupley et al 1983]. Cependant les domaines apolaires provoquent des perturbations de la structure de l'eau qui prend généralement une forme « clathrate-like » [Wiggins 1987]. Une quantité significative d'eau est retenue sous cette forme structurée et désignée sous le nom d'eau interfaciale ou d'eau vicinale [Drost Hansen 1982]. D'un point de vue pratique, les relations entre la structure, la dynamique et la fonction des molécules biologiques dans l'eau peuvent aider à mettre au point de nouveaux médicaments servant à inhiber ou à améliorer des mécanismes biologiques spécifiques. Cette approche présente un intérêt pratique même pour des systèmes complexes. Les propriétés de cette eau ont aussi été étudiées dans [Bellissent-Funel 1993] [Mentré 1995] [Wiggins 1988]. En science des matériaux, l'influence de l'eau adsorbée à de très faibles valeurs d'HR, modifie les propriétés de synthèse et d'échange des solides et son étude présente donc un intérêt tout particulier pour les sciences de surface.

Nous avons fait l'inventaire de la présence d'eau dans des conditions "extrêmes" permettant difficilement sa présence et nous nous interrogeons sur l'état de cette eau et sur ses caractéristiques particulières. Pour comprendre pourquoi cette eau est si particulière nous pouvons aborder le problème d'un point de vue thermodynamique. Les domaines de stabilité des 3 états principaux de l'eau peuvent être représentés sur des diagrammes de phase dépendant de trois variables (P,T,V) (pression de vapeur, température, volume molaire), ou plus communément par des diagrammes divariants, (P,V) ou (P,T) (Figs. 0-5 et 0-6).

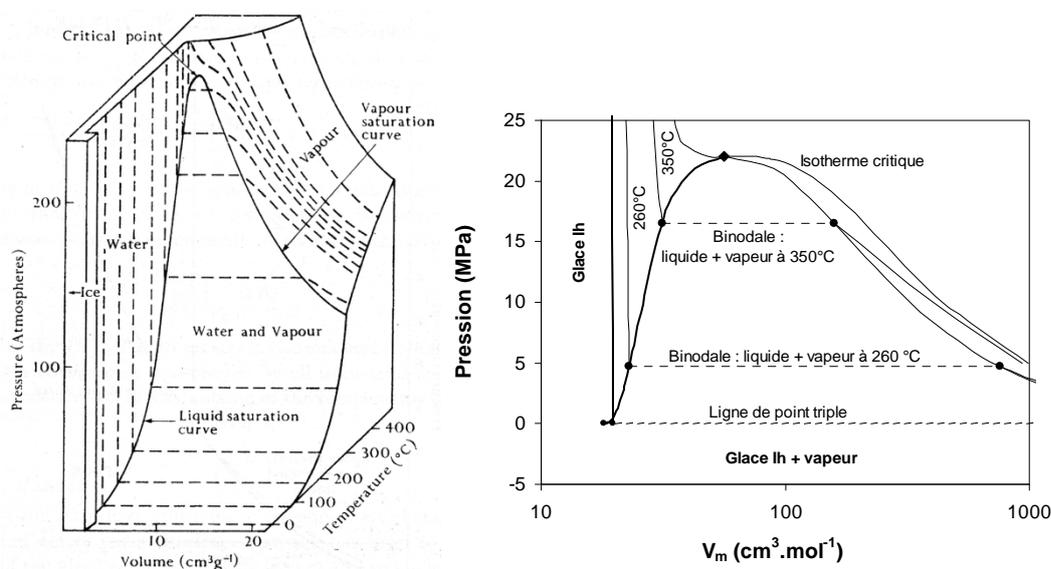


Fig.0-5. Diagrammes de phase PVT pour l'eau liquide (Eisenberg et Kauzmann, 1969) et diagramme à 2 variables PV.

Les domaines d'existence de l'eau liquide et de l'eau vapeur sont séparés par une courbe de saturation réunissant les couples de température et de pression pour lesquels les 2

phases coexistent à l'équilibre thermodynamique. On peut passer d'un domaine à l'autre en faisant varier la température ou la pression de vapeur saturante. Par exemple, si on s'éloigne des conditions d'équilibre (de la courbe de saturation) et que l'on se place dans le domaine de stabilité de la vapeur, le liquide s'évapore jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli. Il existe une autre façon de rétablir l'équilibre, le liquide peut diminuer sa pression interne de façon mécanique en s'étirant de part et d'autre de parois solides suffisamment proche : c'est la capillarité. L'introduction d'une courbure dans le système définit de nouvelles conditions d'équilibre, on peut avoir de l'eau liquide dans des conditions de sous saturation (capillaire) ou de sur saturation (goutte d'eau) vis à vis d'une interface plane. Plus un capillaire est fin et plus la pression interne du liquide est faible et donc plus la pression d'équilibre est basse, c'est ce que traduit l'équation de Kelvin. On peut faire baisser la courbe de saturation jusqu'à une certaine limite théorique délimitée par la courbe spinodale (Fig. 0-6).

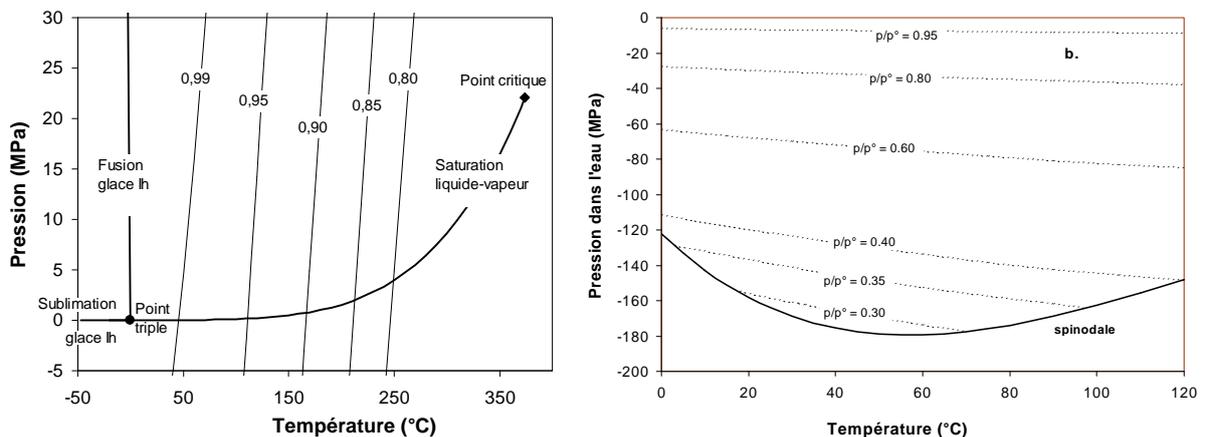


Fig.0-6. a) Diagramme P,T de l'eau (les lignes qui traversent le diagramme sont les isochores) b) Décalage des courbes de saturation ($P_{LIQUIDE}$ seulement) avec la diminution de la pression de vapeur.

En dessous de cette limite, l'eau liquide ne peut plus exister. Or on sait, notamment grâce aux isothermes d'adsorption, que de l'eau peut exister à la surface des solides sous forme adsorbée à des humidités bien inférieures.

L'adsorption est due aux insaturations des atomes en surfaces comparativement aux atomes du volume. Lorsqu'un solide est en contact avec un gaz atmosphérique, les atomes ou molécules gazeuses se lient à la surface en formant des liaisons chimiques ou physiques qui compensent ces insaturations (Fig. 0-7). Si des groupements polaires sont présents à la surface, l'adsorption d'eau est favorisée par la possibilité de former des liaisons hydrogène. Cette eau adsorbée est sous l'influence du champ de surface et, dans une représentation idéale, l'eau peut former un film sur la surface dont l'épaisseur dépend de la nature de la surface solide et de l'humidité relative.

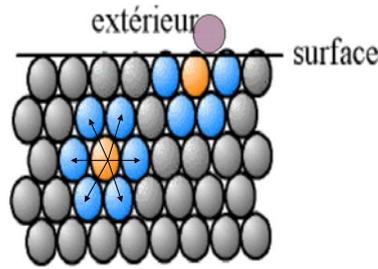


Figure 0-7 Insaturations des molécules à la surface d'un solide, compensées par l'adsorption de molécules gazeuse ou liquide.

Du coup, les phénomènes d'adsorption ou de capillarité dans les milieux granulaires ou les phénomènes de confinement¹ dans les milieux poreux nanométriques, se font avec des modifications de propriétés, de structure et de dynamique de l'eau qui restent mal comprises, même si l'eau peut y être qualifiée d'eau liquide. L'eau liquide possède alors des capacités physico-chimiques qui échappent à notre capacité de description quantitative. Ce sont pourtant des situations où l'eau se trouve quotidiennement et en quantités parfois très importantes. Le problème n'est pas simple, la physique de l'eau liquide dans ses aspects les plus classiques soulève encore de nombreuses questions car on ne sait pas bien décrire les potentiels microscopiques qui règlent son comportement. Au-delà de la physique de l'eau liquide, classique ou exotique, peu de recherches ont cherché à connaître et décrire les capacités de l'eau en terme d'altérabilité des supports ou de transferts d'éléments dissous, quand elle est liquide mais dispersé en films d'adsorptions, en ponts capillaires, ou confinée dans un poreux extrêmement étroit.

Nous n'avons pas cherché à étudier le problème de l'altération chimique directement, mais plutôt à décrire le film d'adsorption par des méthodes macroscopiques se distinguant des données obtenues par des méthodes d'analyse très locale (SFG, diffusion de neutrons ...). Le choix d'une approche empirique se justifie par la difficulté à modéliser les propriétés de l'eau, même dans son état classique volumique. Mais aussi par le fait qu'un modèle résulte de l'abstraction et de la simplification d'un ensemble de faits, et pour l'instant la quantité de données sur l'interface est insuffisante pour prétendre la modéliser.

L'objectif premier que nous nous sommes fixé est d'obtenir des outils pour évaluer l'écart de comportement macroscopique quand on passe d'un état liquide classiquement volumique, à un état exotiquement volumique. Macroscopique, car c'est l'échelle qui a une influence sur le monde naturel. Les questions ultimes concernent les capacités d'altération et

¹ Dans un pore suffisamment petit l'eau peut condenser et subir l'influence des 2 parois solides en vis à vis, ce qui décrit une situation de confinement. L'adsorption et le confinement feront l'objet du chapitre II.

de transport de ces types d'eaux. Mais nous tenons ici à obtenir expérimentalement une réponse moyenne qui permettent d'abord de montrer que l'eau d'adsorption est une entité à part entière dont nous devons tenir compte à grande échelle. Pour cela nous utilisons des méthodes de mesures qui explorent la qualité de la liaison H et son état de réticulation moléculaire. Les résultats traitent de l'état de l'eau et nous permettent de parler même qualitativement de l'écart à l'état liquide dans les configurations choisies pour l'étude. Nous avons choisi d'utiliser l'IR pour suivre l'état thermodynamique de l'eau dans différentes configurations. L'infrarouge est une méthode suffisamment sensible pour repérer des modifications d'interactions intermoléculaires dans l'eau lorsque celle-ci est à proximité d'un solide. Nous avons également réalisé une étude du signal isotopique de l'eau porale, dans laquelle se pose d'abord le problème de la compréhension des échanges isotopiques H/D dans des milieux naturels. Pour rappel, H/D est un géothermomètre ou encore un traceur de l'origine des fluides. Mais tous les phénomènes qui font varier ce rapport ne sont pas, à mon avis, bien compris. Cette méthode est aussi très efficace pour observer l'évolution de l'état dynamique de l'eau au cours de la formation du film d'adsorption ou de la condensation dans un pore.

Ce mémoire est donc consacrée à une étude expérimentale et macroscopique de l'eau liquide dans deux situations particulières : 1) l'adsorption et la formation d'un film mince près des surfaces solides. En effet, toute surface solide dans l'environnement est recouverte d'un film plus ou moins mince d'eau adsorbée. La première question est plutôt physique : à partir de quelle quantité/épaisseur de film peut-on parler d'eau liquide? Le second est d'intérêt environnemental : ces films peuvent-ils avoir un rôle dans l'altération? 2) le confinement dans des solides (méso) poreux. Là encore, on s'intéresse à la fois à l'aspect physique : quel est le diamètre critique entre confinement et comportement volumique ? Et environnemental : quelle réactivité accompagne ces propriétés particulières?

Même si nous ne travaillons pas en physique de l'eau, l'ensemble des résultats fait appel à la dynamique intra- et intermoléculaire de l'eau interfaciale. Dans notre approche, il est important de comparer l'eau interfaciale à l'eau dans son état volumique pour dégager les différences de structures et de dynamiques sus-jacentes aux différences de propriétés thermodynamiques. Egalement, pour comprendre les liens entre ce qui se passe au niveau moléculaire et les propriétés macroscopique il est nécessaire de bien connaître la structure de la molécule d'eau et ses spécificités dans son état volumique liquide (bulk). Nous

commencerons donc au chapitre I par faire le point sur les connaissances en physique de l'eau en insistant sur les liens entre nos observables et les propriétés de la liaison H.

Le chapitre II sera dédié à une étude bibliographique et théorique de l'eau adsorbée et confinée. Cette partie a pour principal objectif de définir ces systèmes du point de vue macroscopique. Nous verrons comment et pourquoi ces systèmes existent, ce qui nous amènera à définir la notion de pression de disjonction, notion thermodynamique et macroscopique introduite par Derjaguin. Nous ferons ensuite le point sur l'ensemble des données acquises principalement par le biais des méthodes infrarouge mais aussi par des méthodes permettant de comprendre la dynamique des systèmes interfaciaux.

Les chapitres suivants traiteront du travail expérimental réalisé pendant la thèse. Nous commencerons par exposer au chapitre III notre travail d'étude infrarouge sur les systèmes interfaciaux. Nous avons choisi d'analyser l'eau adsorbée et confinée sur et dans des poudres d'oxydes ce qui permet d'avoir un spectre représentant une moyenne des états vibrationnels de l'eau sur une portion macroscopique du milieu considéré. En particulier la méthode de réflectance diffuse mise en oeuvre nous a permis de travailler avec des poudres et d'observer les changements dans l'eau lorsque nous avons fait varier l'état d'hydratation de la surface. La méthode d'acquisition est simple et nous a permis d'isoler le signal de l'eau de film de celui de l'eau volumique en lui attribuant un signal spécifique. Nous essayons à la fin de ce chapitre III de montrer comment il est possible de dépasser la simple observation et de donner un peu plus de poids à la méthode en discutant des conséquences des caractéristiques spectroscopiques de l'eau de film sur ses propriétés thermodynamiques. Cette partie comprend bien des points qui mériteraient d'être développés. Il ne s'agit pas ici d'exposer un travail définitif mais au contraire de débiter l'exploration d'une nouvelle piste de recherche.

Le laboratoire "IDES" au sein duquel j'ai effectué ma thèse est spécialisé, entre autres, dans les mesures isotopiques. Nous savons que la signature isotopique de l'eau posait des problèmes dans les milieux finement poreux et nous pensions que cela pouvait avoir un lien avec les spécificités de l'eau porale. Nous avons donc utilisé une méthode isotopique basée sur l'étude du fractionnement isotopique entre l'eau adsorbée/condensée dans des tubes de silices mésoporeux et la phase vapeur en équilibre. Dans cette étude présentée au chapitre IV, la présence d'isotopes naturels de l'eau (deutérium) nous sert de sonde moléculaire. En effet, le coefficient de fractionnement H/D n'est autre que l'expression macroscopique des états vibrationnels moyen de l'eau, les mêmes vibrations qui sont détectés dans l'infrarouge. Grâce à cet outil nous pouvons suivre l'évolution des interactions siégeant dans l'eau au cours de la

construction du film lorsqu'on augmente l'activité de l'eau (humidité relative). La spécificité de l'eau adsorbée, comme les effets de confinement sont enregistrés par cette méthode complètement différente de la spectroscopie infra-rouge. Nous soulignons ainsi que les résultats présentés vont au-delà d'une critique interne à chaque technique.

La méthode isotopique apparemment complètement différente de la méthode IR lui est en fait intimement liée (même mécanisme source de la perturbation) et nous verrons au chapitre V qu'il est possible de calculer le coefficient de fractionnement à partir des fréquences de transitions fondamentales IR prises dans les 2 "phases" en équilibre. Ne disposant pas de données IR complètes et précises sur l'eau adsorbée et confinée dans la silice nous avons, moyennant quelques hypothèses, utilisé cette théorie pour en déduire les valeurs du stretching OH de l'eau interfaciale. Après ces calculs trop préliminaires pour représenter une base réellement quantitative, une conclusion accompagnée de quelques perspectives expérimentales et calculatoires seront soulignées.

Chapitre I

Notions de physique de l'eau utiles à l'intelligence de ce qui va suivre

Introduction.

Grâce à 2 méthodes expérimentales, la spectroscopie infrarouge et une méthode isotopique permettant de doser le rapport H/D dans l'eau considérée, nous allons dégager des informations sur la nature des interactions dans l'eau interfaciale/confinée et voir que la "structure" de ces eaux se ressemblent et diffèrent de celle de l'eau liquide volumique. Ces outils nous renseignent sur les interactions intermoléculaires, or nous nous intéressons davantage aux propriétés macroscopiques, c'est à dire aux propriétés moyennes d'un grand volume de molécules d'eau réticulées. Pour comprendre les liens entre ce qui se passe au niveau moléculaire et les propriétés macroscopique il est nécessaire de bien connaître la structure de la molécule d'eau et ses spécificités dans son état volumique liquide (bulk). Bien qu'étudiées depuis longtemps, la structure et la dynamique de l'eau ne sont pas encore bien comprises. Après avoir décrit la molécule d'eau isolée, une partie entière traitera de la notion fondamentale de liaison hydrogène. La formation d'un réseau de liaison hydrogène entre les molécules d'eau et sa dynamique permettent d'expliquer l'existence d'eau liquide dans les conditions usuelles de température et de pression, et de comprendre ses propriétés. Nous allons ensuite introduire et expliquer le cadre interprétatif qui nous a permis de faire le lien entre les observables (mesures) et la liaison hydrogène (liaison H). Pour terminer ce chapitre nous tacherons de définir ce qu'il convient d'entendre par "structure". Nous verrons que les énergies mises en jeu dans les mouvements de la molécule d'eau et mesurés par IR permettent de faire le pont entre la structure de l'eau et ses propriétés thermodynamiques. Ce point relance l'intérêt de l'IR dans les études de l'eau interfaciale/confinée et offre, à mon avis, des perspectives de travail très intéressantes.

Les informations et illustrations sur la physique de l'eau sont principalement issues du site internet de Martin Chaplin (<http://www.lsbu.ac.uk/water/>). Le livre de [Eisenberg et Kauzmann 1969] m'a également été d'une grande utilité pour rédiger ce chapitre.

I] La molécule d'eau.

I-1) Géométrie de la molécule.

L'eau est une molécule en forme de V de formule brute H_2O dont le diamètre moléculaire est d'environ 2,75 Å. Le rayon de van der Waals moyen de la molécule est identique à celui du néon (2,82 Å) [Franks 2000]. Des valeurs déduites de modèles moléculaire et des données sur les pics de distribution radiale indiquent que ce rayon est en réalité plus grand (~3,2Å).

Le fait que l'atome d'oxygène soit 16 fois plus lourd que les atomes d'hydrogène explique les capacités de rotation de la molécule et la vibration élevée de la liaison O-H. Ce rapport de masse entre l'O et l'H est en rapport direct avec les rapports H/D dans l'eau, effets isotopiques auxquelles nous nous intéresserons par la suite.

2 paires d'électrons sont engagées dans les 2 liaisons O-H et l'oxygène possède 2 paires d'électrons libres. Dans un arrangement parfait les 2 liaisons covalentes et les doublets libres forment un tétraèdre avec des angles entre les différentes paires de $109,47^\circ$ (Fig. 1-1). On retrouve cet arrangement dans la glace Ih.

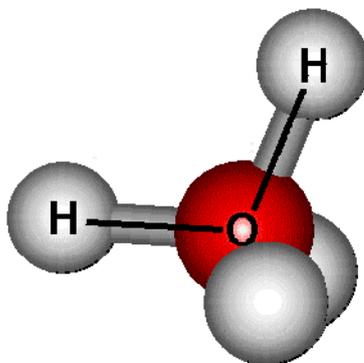


Figure 1-1 Schéma représentant la molécule d'eau et les paires d'électron libre de l'oxygène.

I-2) Polarité de la molécule.

La figure (1-2) représente la distribution de la densité électronique autour de la molécule d'eau. La différence d'électronégativité entre l'oxygène et l'hydrogène fait apparaître un excédent de charge négative autour de l'oxygène et par compensation des charges un excédent de charge positive autour des atomes d'hydrogène [Tsiper 2005]. La distribution des charges dépend de la géométrie atomique et de la méthode de calcul mais est estimée à environ -0,7 e sur l'atome d'oxygène (e étant la charge d'un électron) pour une molécule isolée [Martin et Zipse 2005].

La molécule d'eau présente 2 pôles chargés de signes opposés et possède donc un vecteur moment dipolaire permanent \mathbf{p} égale à la somme des moments dipolaires définis le long des liaisons de la molécule. Le moment dipolaire calculé le long d'une liaison vaut $\mathbf{p}=\mathbf{q}\mathbf{d}$ où \mathbf{p} est le vecteur moment dipolaire, q la charge et \mathbf{d} la distance entre les 2 pôles correspondant ici à la distance interatomique. La polarité de la molécule d'eau dépend donc de la distribution des charges et de la longueur de liaison. Toujours dans le cas d'une molécule isolées H_2^{16}O , H_2^{17}O ou H_2^{18}O , la longueur de liaison O-H calculées est de 0,957854 Å et l'angle H-O-H est de 104,500° (D_2^{16}O , 0,957835 Å, 104.490°) [Császár et al. 2005]. Les valeurs expérimentales pour les molécules dans l'état gazeux sont de 0,95718 Å, et de 104,474° pour la longueur de liaison O-H et l'angle H-O-H [Silvestrelli et Parrinello 1999]. Ces valeurs ne sont pas conservées dans l'eau liquide où des calculs *ab initio* (longueur O-H = 0,991 Å, et angle H-O-H 105,5° [Hasted 1972]) et de diffraction de neutron (longueur O-D 0,970 Å, angle D-O-D 106° [Ichikawa et al.1991]) suggèrent des valeurs plus élevées, dues à la formation de liaisons hydrogènes entre les molécules en phase condensées affaiblissant la liaison covalente. La formation de ces liaisons est importante dans l'eau et fait l'objet de la prochaine partie. Ce que l'on peut déjà noter c'est que la présence de solutés et l'intensité de la liaison H (hydrogène) modifient la polarisation des molécules d'eau et donc leur géométrie. Les modèles moléculaires utilisent des valeurs comprises entre 0,957 Å et 1,00 Å pour la liaison O-H et entre 104,52° et 109,5° pour l'angle H-O-H.

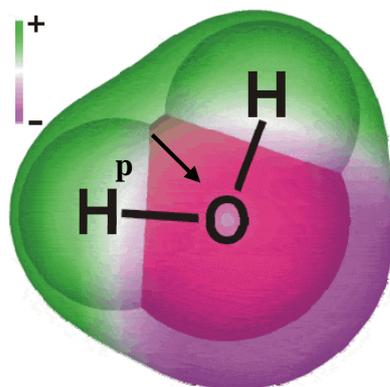


Figure 1-2. Répartition des électrons, la densité électronique est environ 10 fois plus élevée autour de l'oxygène. \mathbf{p} est le moment dipolaire permanent de la molécule.

II] La liaison hydrogène dans l'eau.

II-1) Définition.

L'hydrogène est lié à l'oxygène par une liaison covalente d'enthalpie égale à $492,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Maksyutenko et al. 2006]. Dans l'eau liquide, la molécule subit aussi une attraction supplémentaire de moindre énergie d'environ $23,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ([Suresh et Naik 2000]) due à la formation de liaisons hydrogènes avec les molécules voisines. La nature de la liaison hydrogène a été définie par [Pauling 1948], elle est à 90% de nature électrostatique et à 10% de nature covalente (Fig. 1-3) [Isaacs et al 2000].

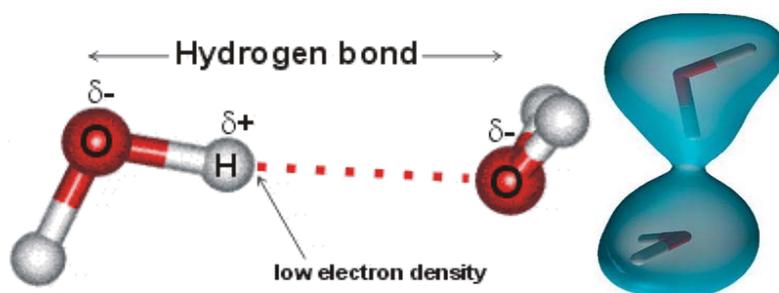


Figure 1-3 A gauche, interaction électrostatique entre 2 molécules d'eau correspondant à 90% de la liaison hydrogène. A droite, recouvrement des orbitales électroniques équivalant à environ 10% de la liaison H.

II-2) Energie de liaison hydrogène.

Les estimations concernant l'énergie de liaison H dépendent de la façon dont elle est définie [Eisenberg et Kauzmann 1969]. Dans la glace Ih, l'énergie de liaison H ($E_{\text{H-bond}}$) peut être déduite à partir du calcul de l'énergie molaire de réseau ("lattice energy") ou énergie intermoléculaire, à laquelle on divise le nombre de moles de liaisons H par mole d'eau c'est à dire 2 (1 molécule donne 4 liaisons H qu'elle partage avec 4 voisines, chaque liaison compte donc pour $\frac{1}{2}$). Sa valeur est estimée à 28 kJ mol^{-1} à 0 K [Eisenberg et Kauzmann 1969]. On peut également la définir d'un point de vue thermodynamique à partir de l'énergie (ΔH) requise pour sublimer une mole d'eau (2 moles de liaison H), on l'estime alors à environ 24 kJ mol^{-1} [Eisenberg et Kauzmann 1969]. Les mêmes raisonnements peuvent être appliqués à l'eau liquide et $E_{\text{H-bond}}$ devrait valoir environ la moitié de l'enthalpie de vaporisation qui varie de $45,054 \text{ kJ mol}^{-1}$ à $40,657 \text{ kJ mol}^{-1}$ entre respectivement 0°C et 100°C . La difficulté est d'établir le nombre de liaison H par mole d'eau qui est inférieur à 2 dans le liquide. Dans les 2 définitions prises en exemple, l'énergie de liaison H est une énergie d'interaction intermoléculaire totale, elle contient aussi les énergies d'interactions de van der Waals.

Si on brise les liaisons entre les molécules d'eau liquide en les laissant dans la même position (sans réarrangement) cela requiert seulement ~25% de l'énergie totale, soit $6,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Smith et al 2004]. Une grande partie de l'énergie de transition de phase est donc utilisée pour réarranger le réseau de liaisons H de l'eau. L'énergie de liaison H est environ 5 fois supérieure à l'énergie d'agitation thermique à 25°C (l'énergie translationnelle d'une mole de molécule est de $RT/2$ et l'énergie collisionnelle moyenne est de RT , soit $2,479 \text{ kJ mol}^{-1}$), elle vaut 8 kT selon [Cabane et Vuillemier 2005]. Seulement 2% des collisions ont une énergie plus grande que celle requise pour rompre la liaison H ($9,80 \text{ kJ mol}^{-1}$, [Muller 1988]) ce qui est plus élevée que l'interaction de van der Waals estimée à environ $5,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Henry 2002]. Une conséquence de la force de liaison H est que par exemple, dans l'atmosphère, la liaison H dans les dimères d'eau est suffisamment forte pour que ces derniers persistent à l'état gazeux dans des proportions significatives (*e.g.* ~0.1% H_2O à 25°C et 85% d'humidité) et puissent contribuer à l'absorption de la lumière solaire et aux réactions atmosphériques [Goldman et al. 2001].

II-3) Propriétés de la liaison H.

II-3-1) Directivité

La liaison H est caractérisée par sa directivité, sa force est optimale lorsque les atomes O-H...O sont alignés. L'énergie de liaison dépend de la distance entre les 2 oxygènes et de l'angle formé par ses trois atomes (Fig.1-5 et Fig.1-6). A cause de sa petite masse l'atome d'hydrogène est très mobile et peut s'écarter de l'axe O-O par rotation de la molécule d'eau. Les forces attractives peuvent l'emporter et casser la liaison H, dans ce cas les molécules d'eau se rapprochent et on peut conclure que plus l'eau est organisée par des liaisons H, moins elle est dense [Teixeira 1999]. De faibles écarts à la linéarité de l'angle de liaison, que l'on peut estimer à 20 degrés, peuvent cependant avoir des effets relativement faibles [Rao 1972]. La dépendance en longueur de la liaison hydrogène suit une loi exponentielle décroissante [Espinosa et al.1998]. Il est très difficile de donner une valeur limite de longueur et d'angle pour la liaison H puisque son existence résulte d'une combinaison dépendante de ses 2 facteurs [Khan 2000]. L'énergie de rupture de la liaison est estimée à environ 10 kJ mol^{-1} , mais il existe une distribution des énergies de liaisons liée aux différentes configurations de la liaison H.

II-3-2) Coopérativité.

Quand une liaison hydrogène se forme entre 2 molécules, la déformation du nuage électronique modifie la capacité de ces molécules à former d'autres liaisons H. La molécule d'eau donnant l'atome d'hydrogène a accru la densité électronique dans la région de son doublet libre ('lone pair') [Bartha 2003], ce qui augmente la probabilité de former une nouvelle liaison H en acceptant un atome d'hydrogène. La molécule qui a accepté la liaison H a réduit la densité électronique autour de ses atomes d'hydrogène et de son doublet libre ce qui encourage cette molécule à donner une liaison plus qu'à l'accepter [Bartha 2003]. La nature coopérative de la liaison H se traduit donc par le fait que lorsqu'une molécule accepte un hydrogène, la nouvelle distribution des électrons renforce la capacité de la molécule à agir comme donneuse (i.e engager un de ses hydrogènes dans une liaison avec une autre molécule) [Tombari et al. 1999]. En revanche, il existe un effet contraire (anticoopératif) qui diminue la capacité d'une molécule donneuse d'agir une seconde fois comme donneuse, *e.g.* $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ [Luck 1998]. Une molécule d'eau engagée dans deux liaisons H en tant que donneuse et accepteuse est relativement plus stable qu'une molécule 2 fois donneuse ou 2 fois accepteuse. On suppose pour cette raison que les 2 premières liaisons H (donneur et accepteur) sont les plus fortes [Peeters 1995]. Les chaînes de liaisons hydrogène (*i.e.* $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$) étant coopératives [Dannenberg 2002], la présence d'une liaison influe sur la liaison voisine. La rupture de la première liaison est la plus difficile, la seconde l'est moins et ainsi de suite. C'est pour cette raison que les liaisons hydrogènes dans l'eau liquide sont en moyenne plus de 250% plus forte que la liaison dans un dimère d'eau [Luck 1998]. L'affaiblissement des liaisons H d'environ 23 kJ mol^{-1} à 17 kJ mol^{-1} , est observé lorsque de nombreuses liaisons sont cassées à des températures supérieures à 100°C réduisant la coopérativité [Khan 2000]. Mais la rupture des liaisons n'est pas seulement due à l'énergie thermique apportée, elle résulte également d'une réduction des capacités à donner des liaisons H d'environ 10% tous les 100°C [Lu et al. 2001].

En résumé, la redistribution électronique due à la formation des liaisons H explique les effets coopératifs (*e.g.* accepter une liaison H encourage le don d'une autre liaison) et les effets anti-coopératifs (*e.g.* accepter une liaison H diminue la probabilité d'accepter une autre liaison) intervenant dans la formation du réseau de liaisons H de l'eau. La formation de liaisons hydrogène modifie la géométrie et la polarité de la molécule d'eau. En effet, l'atome d'hydrogène "donneur" s'éloigne de son atome d'oxygène en direction du doublet électronique

"accepteur" porté par l'oxygène d'une autre molécule d'eau. Ce doublet se déforme et s'étire vers l'hydrogène donneur en s'écartant de son atome d'oxygène [Kozmutza et al. 2003].

II-3-3) Durée de vie de la liaison H dans l'eau.

La durée de vie du pont hydrogène varie de 1 à 20 ps [Keutsch et Saykally 2001] alors que la durée de vie de la liaison cassée ou « libre » est d'environ 0,1 ps. La proportion de liaisons non engagées persistant au-delà de la picoseconde est insignifiante [Eaves et al. 2005]. L'absorption IR ou la diffusion Raman permettent d'établir que le nombre de liaisons H intactes décroît avec la température, il varie de 1,26 par molécules à température ambiante à 0,6 à 100°C [Teixeira 1999].

Des expériences de diffusion quasi élastique de neutrons à basse énergie et de diffusion de la lumière ont prouvé l'existence de 2 durées caractérisant les mouvements des molécules d'eau (Fig.1-4). La plus longue dépend de la température et passe de 1 à 20 ps entre 20°C et -20°C. Elle représente la durée moyenne pendant laquelle une molécule reste piégée par ses proches voisines (temps de diffusion de l'eau dans l'eau). La dépendance en température et la proportionalité de cette durée avec la viscosité suggère que le temps de relaxation correspond à un mouvement d'ensemble des molécules (groupes de molécules ou amas). La deuxième durée reste voisine de 1ps sur une gamme large de température (de -20° à 20°) et correspond au temps de relaxation de la liaison H. Dans ce cas la relaxation correspond au phénomène de rupture et de formation incessante des liaisons H dans l'eau [Teixeira 1999].

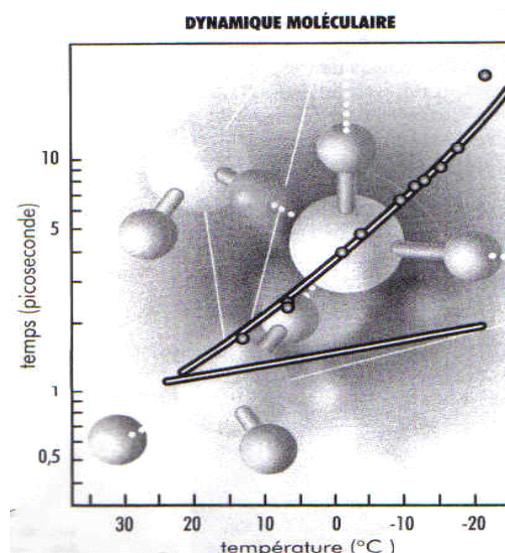


Figure 1-4 dépendances en température des 2 temps caractéristiques. Le plus élevé correspond au temps de diffusion de la molécule et le plus faible au temps de vie de la liaison H [Teixeira 1999].

II-4) Lien entre la liaison hydrogène et la liaison covalente O-H.

La liaison covalente OH oscille autour de sa position d'équilibre, ce mouvement d'étirement de la molécule, appelée « stretching » en anglais, est mesurée par des méthodes spectroscopiques d'absorption infrarouge. La fréquence d'oscillation du stretching OH dépend avant tout de la masse réduite et du potentiel électronique de la liaison (voir chap. II). Mais dans l'eau liquide elle dépend aussi des caractéristiques de la liaison hydrogène, en particulier de la distance entre les oxygènes de 2 molécules d'eau engagées dans une liaison H (Fig.1-5).

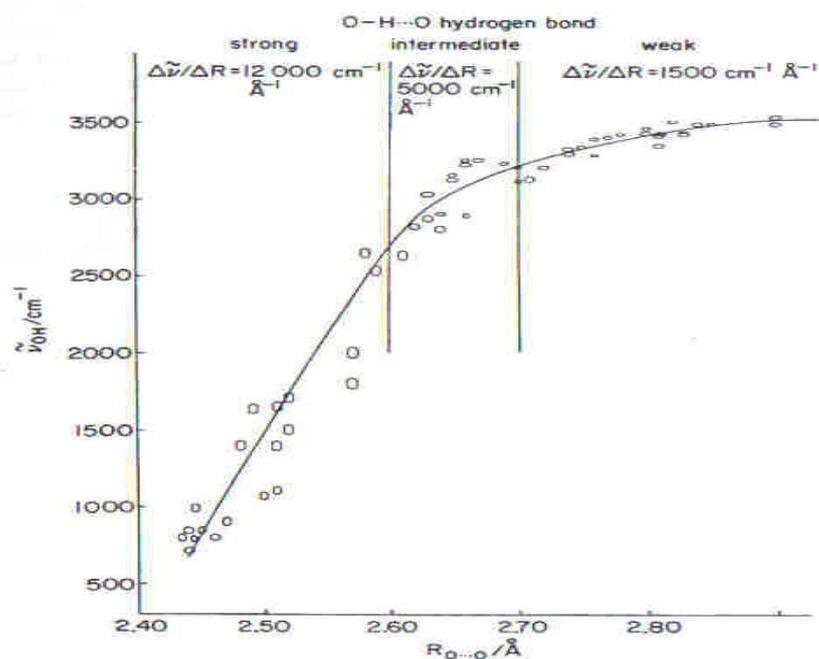


Figure 1-5. Variations du stretching OH découplé en fonctions de la distance O...O entre 2 oxygènes appartenant à 2 molécules liées par une liaison H (tiré de [Scherer 1978]).

Les principaux critères pour déterminer la force de liaison H sont la distance intermoléculaire (déterminée avec peu de précision) et les nombres d'onde des modes d'étirements des groupements OH (déterminée avec précision). Mais la fréquence de vibration OH n'est pas directement fonction de la longueur de la liaison O...O à cause de la variation des angles de liaisons H [Rey et al. 2002]. La liaison H étant très directive, son intensité baisse aussi lorsque l'angle O...H-O augmente (Fig 1-6). Si la liaison hydrogène est pliée la force de liaison devient plus faible Fig (1-7).

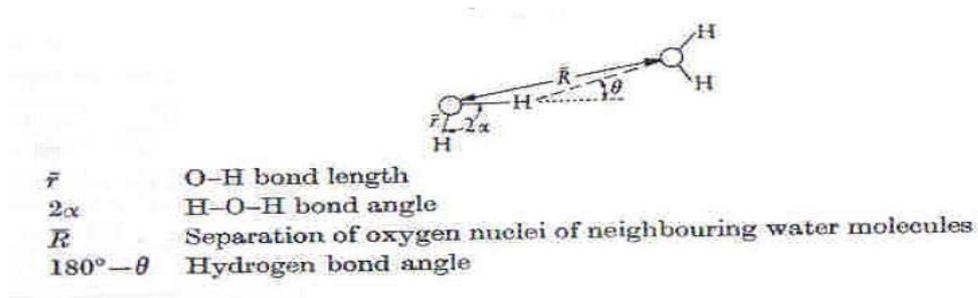


Figure 1-6 Représentation schématique de l'angle θ (appelé β dans la figure suivante) de la liaison H, tirée de [Eisenberg et Kauzmann 1969].

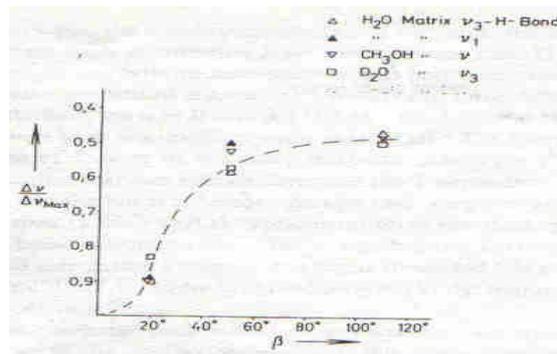


Figure 1-7. Variation relative de la fréquence de vibration OH en fonction de l'angle de la liaison H (β) pour différentes molécules. $\Delta \nu$ est la différence de fréquence entre une molécule libre et une molécule engagée dans une liaison H, $\Delta \nu_{\max}$ correspond au déplacement maximum de la bande suite à la formation d'une liaison à angle nul (Tiré de [Luck 1976]).

La liaison H affecte la morphologie de la bande d'absorption IR du stretching OH. Plus l'environnement moléculaire est désordonné, plus la bande est large puisque la distribution énergétique des liaisons hydrogène du milieu est grande. En revanche plus l'arrangement des molécules est ordonné, plus la largeur de bande est fine, c'est le cas de la glace.

Ce qui nous intéresse ici c'est surtout le lien étroit entre la liaison covalente et la liaison hydrogène. On sait que les fréquences de stretching OH décroissent de façon régulière avec la force des liaisons hydrogènes [Pimentel et McClellan 1960]. En d'autres termes plus la liaison hydrogène est courte, plus l'interaction entre les molécules est forte, et moins le stretching est énergétique [Nakamoto 1955]. La liaison hydrogène affecte la géométrie et la polarité des molécules en augmentant la longueur de la liaison covalente OH alors qu'elle réduit par 20 les distances $H \cdots O$ et $O \cdots O$ [Ludwig 2002]. Cela a pour conséquence une augmentation du moment dipolaire moyen de la molécule [Chen et al 2003]. En résumé, plus la liaison hydrogène $H \cdots O$ est forte, plus la liaison covalente O-H est faible et plus la distance entre 2 oxygènes $O \cdots O$ est courte.

On peut s'attendre à ce que n'importe quel facteur réduisant la longueur de liaison H augmente sa nature covalente ce qui aurait pour conséquence d'augmenter la stabilité du

réseau comparativement au même réseau dans lequel ne s'exprimeraient que de purs effets électrostatiques. L'affaiblissement de la liaison covalente O-H est un bon indicateur du renforcement de la liaison H et inversement [Grabowski 2001]. L'étude du stretching OH de l'eau est donc un moyen indirect mais très efficace d'étudier la force des liaisons hydrogènes. Par exemple, lorsque la pression augmente fortement (de l'ordre du Gpa) la liaison H est forcée de se raccourcir [Kawamoto 2004] par conséquent la liaison O-H s'allonge. La force de liaison H peut être également affectée par des effets électromagnétiques, un point important ici puisque le champ de surface des solides et des solutés à l'origine de l'adsorption d'eau est de nature électromagnétique.

III] Structure de l'eau liquide.

Dans l'eau à l'état liquide, les atomes d'hydrogène s'échangent continuellement par des processus de protonation/déprotonation. Le temps de résidence d'un atome d'hydrogène est de l'ordre de la milliseconde. Cette période est supérieure au temps d'analyse des méthodes usuelles servant à l'étude de la liaison hydrogène et des propriétés d'hydratation ce qui permet de dire que la molécule a une structure permanente (Fig. 1-1). L'eau liquide est un mélange de liaisons hydrogènes courtes et intenses et de liaisons longues et faibles sujettes à des vibrations susceptibles de provoquer leur rupture. La représentation que l'on se fait de l'eau liquide peut prendre la forme de nombreux modèles mais reste conceptuel. Les 2 grandes catégories de modèles sont les modèles continus et les modèles de mélanges correspondant à 2 façons de se représenter l'eau à l'état liquide. Dans un modèle continu, les molécules sont reliées entre elles par un réseau de liaisons intermoléculaire de façon plus ou moins ordonnée. On considère que l'eau possède une certaine distribution d'énergie de liaison H et l'arrangement tétraédrique des molécules, "parfait" dans la glace, et plus ou moins distordu dans l'eau liquide. Dans les modèles de mélange, on distingue différentes populations de molécules d'eau caractérisées par leur nombre de liaison H, la description du milieu est statistique et discontinue. Aucun de ces modèles ne permet de reproduire l'ensemble des propriétés thermodynamiques de l'eau, ce qui signifie qu'aucun ne traduit réellement la complexité de la structure et de la dynamique du liquide.

Dans l'eau liquide l'arrangement "instantané" des liaisons hydrogènes se répartit probablement en 1 paire de liaisons (1 donneuse et 1 accepteuse) tétraédriques et 2 autres paires restantes plus faibles d'environ 6 kJ mol^{-1} [Chumaevskii et Rodnikova 2003] dans un arrangement "moins tétraédrique" ou distordu ("bifurcated") à cause d'effets anticoopératifs

[Myneni et al. 2002 ; Cavalleri et al. 2002 ; Chumaevskii et Rodnikova 2003]. La spectroscopie d'absorption des rayons X montre qu'à température ambiante, 80% des molécules ont une liaison H renforcée par coopérativité et une liaison faiblement liée ou non liée. Les 20% restant sont dans une configuration tétraédrique [Wernet et al 2004]. Mais d'après [Head-Gordon et Johnson 2006], la structure moyenne du liquide reste fondamentalement tétraédrique.

L'eau liquide est le solvant contenant la plus grande densité de liaisons hydrogènes, elle en possède à peu près autant que de liaisons covalentes. Des calculs *ab initio* de mécanique quantique et des simulations de la dynamique moléculaires montrent que, même si en moyenne une molécule d'eau partage 4 liaisons hydrogènes avec ces voisines, il n'y a "instantanément" que 2,8 liaisons H par molécule d'eau [Xenides et al. 2006]. Dans leur article sur la physique de l'eau, [Cabane et Vuilleumier 2005] donnent, d'après une étude bibliographique, une moyenne de 3,5 liaisons par molécule.

Dans l'eau liquide, il y a un équilibre entre les liaisons H directionnelles et les interactions de van der Waals isotropes. En augmentant la directionnalité et donc la force des liaisons H on ferait tendre le système vers un état vitreux composé de clusters ordonnés. Réduire leurs forces réduirait la taille et la cohésion des clusters et ferait tendre les propriétés de l'eau vers celles des molécules isoélectroniques proche d'elle en masse comme le méthane et le néon, où seuls les forces d'attractions de van der Waals existent. Ces 2 types d'interactions ont des conséquences différentes sur la structure et les propriétés de l'eau. Les interactions de van der Waals (A) entraînent une augmentation de l'entropie d'orientation, de la densité et du nombre d'interactions entre les molécules même si ces dernières sont plus faibles. Les liaisons H (B) induisent la formation de structures plus ordonnées (diminution de l'entropie), d'une plus faible densité et d'interactions molécules-molécules moins nombreuses mais plus intenses. Ces 2 mécanismes sont donc en compétition et coexistent à travers un équilibre subtil et dynamique, dans lequel le rapport de force est modifié par un changement dans les conditions physiques et par la présence de solutés ou d'une surface. La barrière d'énergie potentielle entre les structures A et B (Fig. 1-8) est due à l'existence de 2 minima dans la fonction de l'énergie potentielle exprimé en fonction de la distance entre 2 molécules (r) et limite la durée de vie des structures intermédiaires (Fig. 1-9). Une molécule d'eau peut se trouver dans un état A (a) vis-à-vis de ses voisines et dans un état B (b) vis-à-vis d'autres molécules voisines (Fig. 1-8).

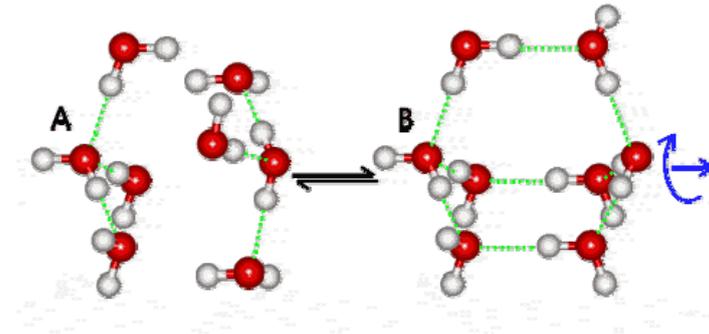


Figure 1-8 Equilibre entre une structure octaédrique maintenue par des liaisons H (à droite) et les mêmes molécules liées par des interactions de van der Waals. Les liaisons H sont symbolisées par des traits en pointillés.

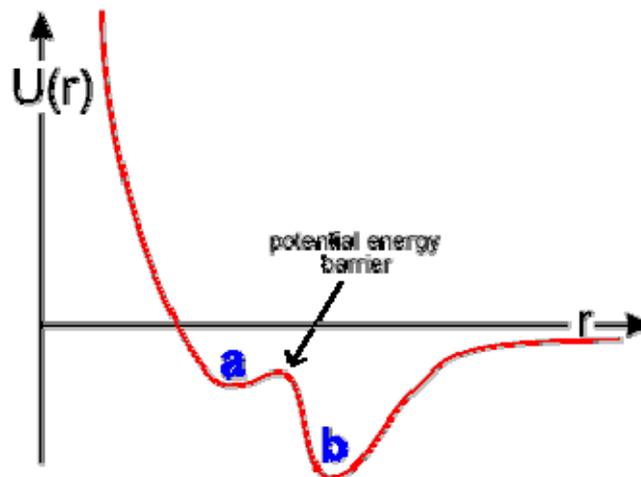


Figure 1-9. Le minimum (a) peu profond, point d'équilibre de la structure A, est dû aux interactions de van der Waals. Le second minimum (b) est dû à la formation de liaisons hydrogènes et correspond à l'équilibre de la structure B. (a) est plus large que (b) car la liaison hydrogène est à géométrie réduite (peu extensible et hautement directionnelle). A basses températures (en particulier sous la température du maximum de densité) et basses pressions, les structures les moins denses avec les liaisons H les plus courtes (minimum (b)) seront favorisées même si ces structures sont plus ordonnées et ont donc un minimum d'entropie. A haute température, les interactions de van der Waals dominent et causent la destruction des clusters dans l'eau.

III-1) Conséquences sur quelques propriétés.

Une variation de quelques pourcents dans la force de la liaison hydrogène dans l'eau peut induire des variations importantes des propriétés physiques de l'eau comme les points de fusion et d'ébullition, ou encore la densité et la viscosité (Fig. 1-10).

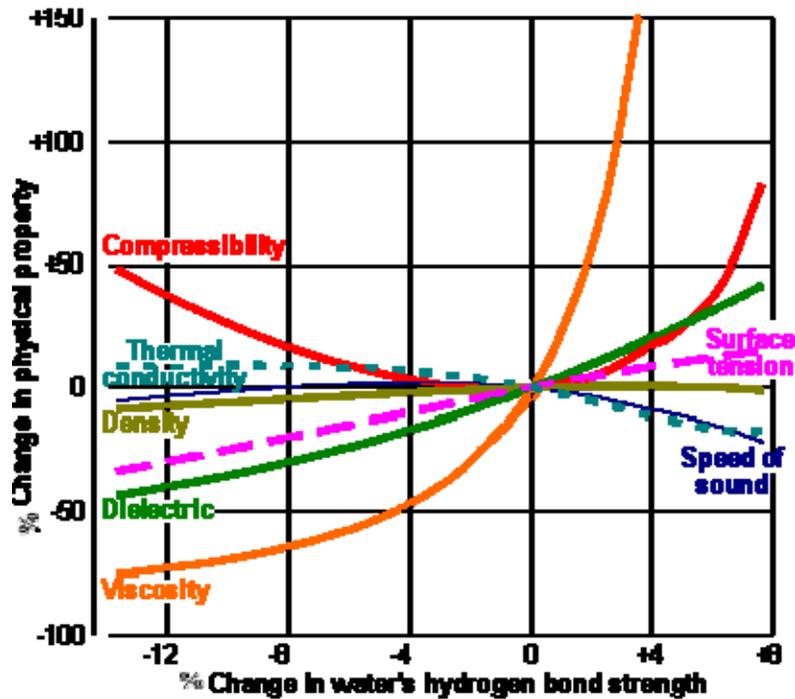


Figure 1-10 : Evolution des propriétés physiques de l'eau avec la force des liaisons hydrogène.

Pour quantifier ces changements, on étudie les propriétés physiques des isotopomères de l'eau HDO et D₂O. Ces molécules forment des liaisons H plus fortes que H₂O à cause d'une réduction du rayon d'action des forces de van der Waals dont l'intensité dépend de l'inverse du rayon atomique. La différence d'énergie entre les différentes liaisons hydrogènes reste faible et les différences de comportement entre les espèces isotopiques sont principalement dues à des effets d'énergie de point zéro. Même à la température du zéro absolu, les molécules ont une énergie de vibration résiduelle appelée "énergie de point zéro". La différence d'énergie de point zéro entre les isotopomères dépend directement du large rapport de masses entre les isotopes de l'hydrogène. Elle est à l'origine des effets de fractionnements isotopiques que nous étudierons dans les chapitres suivants.

III-2) Effet de surface et transport de l'information dans l'eau.

Le réarrangement dans l'eau des liaisons hydrogène en réponse aux modifications environnementales est une propriété fondamentale de l'eau liquide. Les paramètres qui agissent ainsi sur la structure du liquide par le biais du réseau de liaison H sont la pression, la température mais aussi la présence de solutés et celle d'une surface solide.

Le renforcement des liaisons hydrogène par des effets coopératifs est dépendant des interactions longues distances [Heggie et al. 1996]. Briser une liaison affaiblit celles qui sont autour tandis que former une liaison renforce les liaisons voisines ce qui favorise la formation de clusters larges dans le liquide. L'introduction d'une surface hydrophobe formant de faibles

liaisons hydrogène avec l'eau va réduire le potentiel de formation de liaisons H des molécules d'eau adjacentes qui forment d'abord des liaisons faibles et en petites quantités. Au fur et à mesure que l'eau s'adsorbe, les liaisons se renforcent par des effets coopératifs, mais la faiblesse des liaisons persiste sur plusieurs couches et peut changer localement les propriétés de solvation. Les solutés peuvent se "sentir" et affecter mutuellement leur solubilité à des distances de plusieurs nanomètres et les surfaces peuvent avoir un effet sur la structure de l'eau s'étendant sur des dizaines de nanomètres. Les effets longue distance de l'orientation des molécules ont été confirmés en utilisant de l'« hyper-Rayleigh light scattering » [Shelton 2000] et peuvent expliquer la valeur élevée de la constante diélectrique de l'eau et la réduction de cette constante lorsque la température augmente et que le nombre de liaison H diminue [Yoshii et al. 2001]. La figure (1-11) représente la modification de la structure de l'eau au contact d'un soluté ou d'une surface. La molécule 1 forme une liaison H très forte avec le substrat, cette interaction est transmise aux molécules voisines 2,3,4 puis 5,6,7 et ainsi de suite en s'atténuant de proche en proche jusqu'à ce qu'on retrouve la structure moyenne du liquide. La réorientation d'une molécule induit une réorientation des molécules voisines. Le phénomène est renforcé par des effets de polarisation et de transferts d'énergie de vibration O-H par résonance intermoléculaire se faisant par l'intermédiaire de l'interaction dipole-dipole et des liaisons hydrogène [Woutersen et Baker 1999].

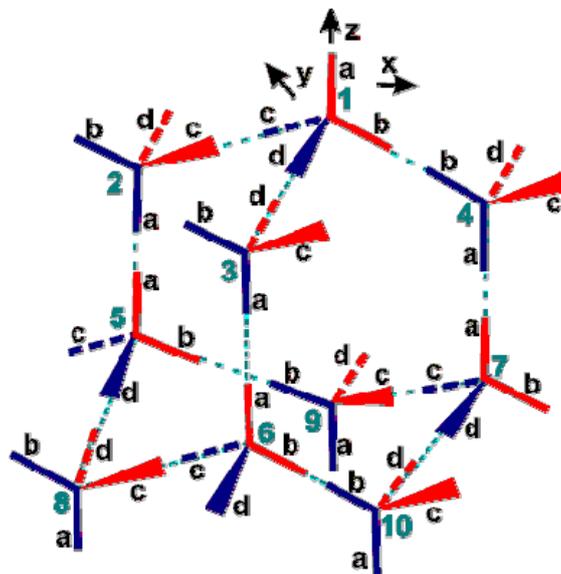


Figure 1-11 : Perturbation du réseau de liaisons hydrogène causée par la présence d'un soluté ou d'une surface solide.

III-3) Que signifie le terme de structure dans le cas de l'eau?

Commençons par examiner un cas simple : celui de la glace. Les molécules d'un cristal oscillent autour d'une position moyenne, il existe de nombreux types d'oscillations : des

translations et des rotations bloquées ainsi que des vibrations atomiques le long des liaisons covalentes. Les oscillations sont réduites ici aux mouvements de vibrations intermoléculaires. Prenons l'exemple des translations bloquées par la présence de liaisons hydrogènes en phase condensée. La bande d'absorption IR relative à ces translations bloquées résonne autour de 200 cm^{-1} ce qui correspond à une période $\tau_v = 2 \cdot 10^{-13} \text{ s}$. Les molécules subissent aussi des mouvements de rotation (environ 10^5 réorientations par seconde, donc une période noté $\tau_d = 10^{-5} \text{ s}$) et de translation que l'on peut qualifier de "libre". Les mouvements de rotation et de translation "libre" ont lieu à des fréquences plus basses que les oscillations. L'énergie thermique se répartit donc en mouvement rapide et en mouvements qui le sont moins.

Nous supposons disposer d'un appareil capable d'enregistrer une image de la structure en faisant varier la période d'observation. 3 cas de figures se distinguent : 1) si cette période est inférieure à la période d'oscillation des molécules, chaque molécule sera observée dans une position quelconque autour de sa position d'équilibre vibrationnelle. L'enregistrement fera apparaître une maille désordonnée (I-structure, voir Fig.1-12). 2) Augmentons le temps d'exposition de façon à ce qu'il soit compris entre la période de vibration et la période de déplacement (entre τ_v et τ_d). Durant le temps d'acquisition les molécules auront eu le temps d'effectuer plusieurs oscillations autour de la position moyenne mais pas celui d'effectuer 1 rotation ou 1 translation libre. Autrement dit les molécules auront une orientation quelconque autour de l'orientation moyenne à l'équilibre. La structure observée est dite V-structure ce qui signifie "structure vibrationnelle moyenne". Dans un volume suffisamment petit, la durée de vie de cette structure est inférieure à la période τ_d de diffusion des molécules correspondant à une rotation ou une translation libre. 3) Maintenant, dernier cas, si le temps d'exposition est plus long que l'ensemble des périodes τ_d associées aux mouvements de la molécule nous obtenons une structure "régulière" du cristal appelée D-structure pour "structure diffusionnelle" [Eisenberg et Kauzmann 1969].

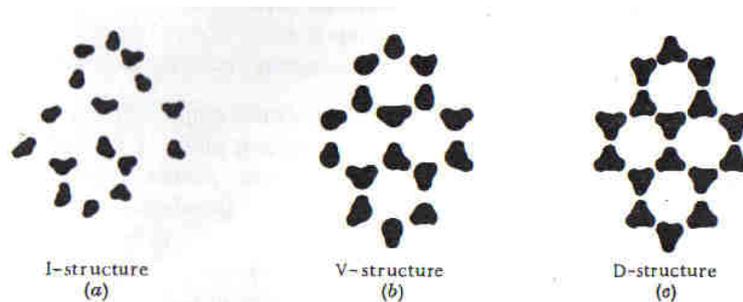


Figure 1-12 : représentation schématique des 3 structures définies dans le texte selon [Eisenberg et Kaumann 1969]

Dans le liquide la même décomposition des mouvements conduit aux trois types de structures décrites au paragraphe précédent. La diffusion des molécules dans le liquide ajoute un degré de complexité puisque la position relative des molécules change avec la formation de structures locales (clusters) n'ayant pas de temps de vie caractéristique. La structure D est défini comme l'arrangement moyen des molécules autour d'une molécule centrale choisie arbitrairement.

III-4) Apport des techniques expérimentales dans l'étude de la structure et des propriétés de l'eau.

Nous sommes confrontés à des visions différentes de la structure de l'eau dépendante des résolutions temporelle et spatiale associées à la méthode de mesure. La spectroscopie vibrationnelle nous apporte des informations sur les propriétés vibrationnelles des molécules d'eau et donc sur la structure V de l'eau (Fig 1-13).

Les propriétés thermodynamiques de l'eau (volume molaire, capacité calorifique...) sont déduites de la structure D (Fig 1-13). Ces propriétés ne nous renseignent donc pas sur la structure V et ne lui sont pas directement liés. Il est cependant possible d'obtenir les propriétés thermodynamiques de l'eau à partir des spectres infrarouges. C'est ce point que nous allons discuter dans la partie suivante.

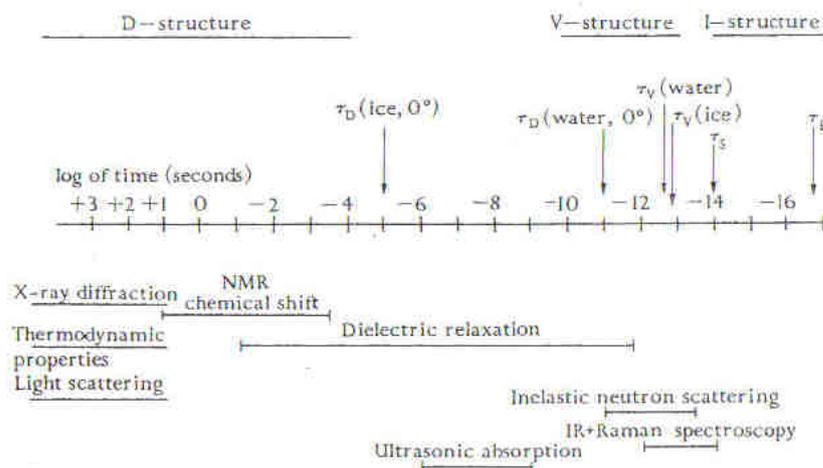


Figure 1-13 : Echelle de temps des processus moléculaires pour la glace et l'eau. Les flèches verticales indiquent les périodes associées à ces processus comme τ_v et τ_d discutés dans le texte, τ_s le mouvement d'étirement de la liaison O-H (stretching). Illustration tiré de [Eisenberg et Kauzmann 1969].

IV) Liens entre la structure, les propriétés thermodynamiques et la spectroscopie de l'eau.

La capacité d'altération d'un film d'eau va en partie dépendre de la différence entre son énergie libre et celle du solide. A l'équilibre et à une température donnée il suffit de connaître l'humidité relative pour connaître le potentiel chimique du film. Mais si on veut prédire le comportement en température du système film-solide, i.e. $G(T)$, il faut connaître les relations $H(T)$ et $S(T)$ ou alors $C_p(T)$.

Nous pensons que la spectroscopie peut être utilisée pour atteindre cet objectif. Par nature l'IR est une méthode puissante capable de détecter les modifications du potentiel intermoléculaire de l'eau. Mais elle peut devenir plus qu'un simple outil d'observation. On peut par exemple calculer des variations d'enthalpies (chaleurs de réactions), [Eisenberg et Kauzmann 1969 ; Miura et al. 2001 ; Georgiev et al. 2002]. On se demande donc s'il est possible de calculer les paramètres thermodynamiques à partir du spectre énergétique de l'eau ? Il y a à priori un problème d'échelle puisque les fonctions thermodynamiques sont des grandeurs macroscopiques alors que les informations obtenues par spectroscopie IR sont une moyenne ou une vue d'ensemble des états énergétiques de l'eau à l'échelle moléculaire. On comprend d'autant mieux ce problème d'échelle en se rappelant que l'IR donne des informations sur la structure V de l'eau alors que les propriétés thermodynamiques de l'eau sont liés aux caractéristiques de la structure D . Mais l'IR appliquée à des systèmes étendus et/ou avec des spectres moyennés sur des échelles de temps supérieures à la seconde offre une représentation moyenne dans l'espace et/ou dans le temps de la structure V soit la structure D . L'équivalence entre la moyenne faite dans l'espace et dans le temps est à la base de l'hypothèse ergodique [Eisenberg et Kauzmann 1969]. La thermodynamique statistique permet de passer mathématiquement de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique si on peut déterminer la fonction de partition de l'eau et remonter aux grandeurs thermodynamiques classiques (U, G, S, \dots).

IV-1) Explications à l'échelle moléculaire de la capacité calorifique.

Pour mieux comprendre l'origine moléculaire des propriétés thermodynamiques, nous allons étudier l'eau dans ses états les plus communs c'est à dire en phase vapeur, solide et liquide.

Chapitre I

1) Dans la vapeur l'énergie cinétique se répartit en 3 mouvements de translations et 3 de rotations chacun contribuant pour $1/2R$ à la capacité calorifique soit un total de $3R$. R est la constante des gaz parfait correspondant à l'énergie que l'on apporte à une mole de gaz lorsque l'on augmente sa température de 1 degré. L'énergie calorifique (RT) est convertie en énergie cinétique (théorie cinétique des gaz) liée aux mouvements de rotations et de translations. Nous savons, grâce à la spectroscopie IR que la position du stretching OH est invariante avec la température dans la phase gazeuse. Ceci traduit le fait que les apports d'énergie thermique ne sont pas convertit en énergie mécanique liée aux mouvements interne de la molécule. Autrement dit les molécules n'absorbent pas la chaleur par le biais de ces mouvements internes, ce qui n'est pas étonnant puisque les énergies des modes d'étirement de la molécule sont quantifiées, contrairement aux modes de translations et de rotations libres qui répondent aux lois de la mécanique classique et absorbe le spectre d'énergie thermique de façon continu.

Concernant la thermodynamique de la vapeur on peut voir sur la Fig.1-14 que la capacité calorifique est d'origine purement vibrationnelle. Le terme vibrationnel regroupe ici tous les degrés de libertés de la molécule, interne et externe, même si dans ce cas précis seul les modes externes sont liées à la thermodynamique de l'eau.

2) Lorsqu'on augmente la température de la glace I_h sa structure ne change pas ce qui se traduit également d'un point de vue spectroscopique par une faible dépendance en température du stretching OH. La température ne sert presque uniquement qu'à augmenter l'énergie de vibrations intermoléculaires. Là encore la capacité calorifique est presque totalement d'origine vibrationnelle (Fig.1-14).

3) En revanche dans l'eau liquide une partie de l'énergie thermique sert aux modifications de structure ce qui explique la nette augmentation de la capacité calorifique lors de la transition glace-liquide. L'agitation thermique des molécules liées à la température affecte la liaison H et par conséquent la position relative moyenne des molécules d'eau change. Les propriétés thermodynamiques de l'eau dépendent en partie de cette nouvelle contribution qualifiée de configurationnelle et qui consiste à réorienter les molécules d'eau ce qui nécessite la rupture des liaisons H. On peut exprimer la capacité calorifique à volume constant de la façon suivante :

$$C_v(\text{mesurée}) = C_v(\text{vibrationnelle}) + C_v(\text{configurationnelle})$$

La contribution configurationnelle est loin d'être négligeable et contribue environ pour moitié à la valeur de C_v . Les mêmes raisonnements s'appliquent à l'énergie interne et nous pouvons la décomposer de façon identique.

En conclusion les variations de C_v avec la température de la vapeur et de la glace sont presque exclusivement dues aux modes externes de la molécule d'eau. Ce sont des rotations et des translations libres dans la vapeur et des mouvements de rotations et de translations dit bloqués en phase condensée. Dans le liquide les changements de configuration de l'eau modifient amplement ses propriétés thermiques. Une fois encore, la capacité de l'eau à modifier son réseau de liaisons H est une spécificité de l'état liquide et elle a des conséquences importantes sur les propriétés thermodynamiques de l'eau.

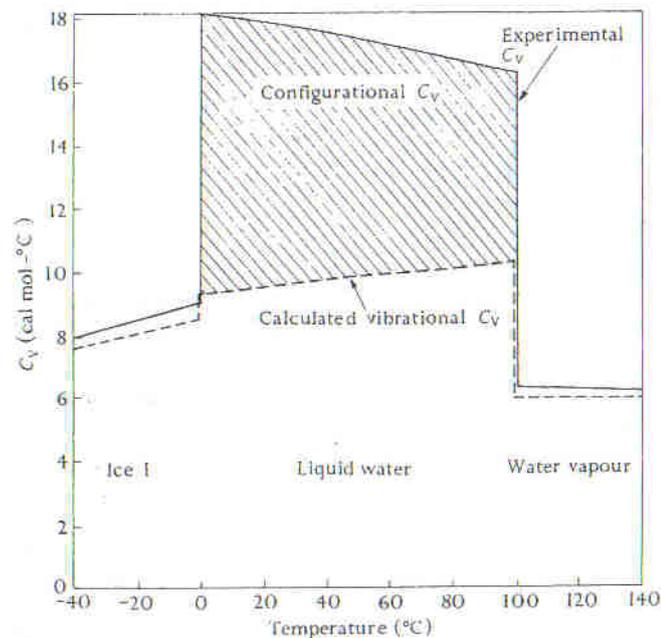


Figure 1-14 : Variation de C_v avec la température pour les 3 principaux états de l'eau.

IV-2) Calculs de C_v et de l'énergie interne.

La première étape du calcul consiste à estimer la capacité calorifique à volume constant (idem l'énergie interne) vibrationnelle et à la soustraire aux valeurs expérimentales pour obtenir la partie configurationnelle.

La partie vibrationnelle de C_v liquide est calculée de la même manière que pour la glace. On suppose que le réseau de liaisons hydrogènes exécute $6N$ modes de vibrations (6 modes externes fois N molécules) distribués en 2 spectres de Debye correspondant aux modes de rotations bloquées ("librations" de fréquence ν_L) et de translations bloquées ("hindered

translations" de fréquence ν_T). On ne se sert que des modes externes pour calculer la partie vibrationnelle de C_v .

En ce qui concerne la partie configurationnelle, elle ne peut pas être abordée à priori par la spectroscopie vibrationnelle. Rappelons-nous que les méthodes spectroscopiques nous donnent des informations sur les processus vibrationnels qui ont lieu sur des périodes de temps inférieures au temps de diffusion des molécules. Or les changements de configurations qui affectent les propriétés thermodynamiques de l'eau sont dus à la diffusion des molécules à travers des rotations et des translations libres. L'augmentation d'énergie configurationnelle avec la température peut s'expliquer par une augmentation de la distortion du réseau de liaison H. Sachant cela on peut estimer la valeur de cette énergie par l'étude du stretching OH capable de rendre compte des variations de l'énergie de liaison H. On peut montrer que si la fréquence du stretching OH donne la mesure de l'énergie de liaison hydrogène, les distorsions de ces liaisons vont rendre compte de l'énergie configurationnelle. La relation empirique entre le déplacement du stretching et l'enthalpie de formation de la liaison H s'écrit :

$$-\Delta H^\circ(\text{Kcal/mol}) = C \cdot \Delta \nu_{\text{O-H}} (\text{cm}^{-1}) + K \quad (1-1)$$

C et K sont des constantes, $\Delta \nu_{\text{O-H}}$ est pris comme la différence entre le stretching OH de la vapeur HDO (3707 cm^{-1}) et le maximum du stretching OH découplé du liquide ou de la glace. ΔH° est la différence d'énergie configurationnelle par mole de liaison hydrogène entre la vapeur à 100°C et la glace ou l'eau à plus basse température. Avec $C = 0,007$ et $K = 2,70$ ce ΔH° correspond très bien avec les valeurs d'énergies thermiques déduites comme indiqué précédemment [Eisenberg et Kauzmann 1969]. [Singh et al. 1966] trouvent qu'avec $C = 0,010$ et $K = 2,37$ l'équation (1-1) correspond aux données compilées pour 97 phénols liés par des liaisons hydrogènes.

Nous avons vu plus haut que la notion de structure de l'eau est difficile à définir et il est peu probable que l'on obtienne une représentation réelle ou même satisfaisante de cette dernière. Mais dans le cadre de ce travail nous nous intéressons surtout aux propriétés thermodynamiques de l'eau. Une façon d'y arriver pourrait être d'isoler la ou les caractéristiques structurales de l'eau dont dépendent les propriétés thermodynamiques. Nous avons vu que l'énergie thermique ou énergie interne se répartit en 2 « pôles », un de nature vibrationnelle et l'autre configurationnelle. Concrètement si on veut calculer l'enthalpie ou C_v on a besoin des spectres IR complet pour calculer la part vibrationnelle avec les modes externes (librations et translations) et la part configurationnelle avec le stretching OH (avec une

relation empirique). Nous ne maîtrisons pas encore tous les détails de calcul et je pense qu'un travail conséquent reste à faire sur ce sujet.

IV-3) Fonctions de partitions et thermodynamique de l'eau.

On s'intéresse à cette fonction pour le lien qu'elle fournit entre l'état énergétique moléculaire et les énergies thermodynamiques d'un ensemble macroscopique de molécules. C'est une variable clef en mécanique statistique et en physique quantique, en effet si on connaît la distribution énergétique dans un système macroscopique on peut calculer la quasi-totalité des paramètres thermodynamique de ce système (énergie libre, entropie, capacité calorifique...). Par définition la fonction de partition s'écrit :

$$Z \text{ ou } Q = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad \text{avec } \beta = 1/KT \text{ et } E_i \text{ l'énergie totale du système.} \quad (1-2)$$

La fonction de partition est une somme de tous les états énergétiques possibles. Elle indique comment se répartit l'énergie totale d'un système : énergie de vibration, de translation... Elle tient également compte de la façon dont sont réparties ces énergies, par exemple en niveaux quantifiés. On comprend mieux le rôle de cette fonction lorsqu'elle apparaît dans l'expression de la loi de distribution des énergies de Boltzmann. Dans un ensemble canonique¹ la probabilité de trouver le système dans un état d'énergie E_i suit une distribution canonique (caractéristique d'un système en équilibre avec un grand thermostat): $P_i = C^{te} \exp(-E_i/kT)$, la somme des probabilités étant égale à 1 on en déduit la valeur de la constante qui par définition est l'inverse de la fonction de partition ($C^{te} = 1/Z$).

$$P_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)} \quad (1-3)$$

Si les différentes formes d'énergie du système sont indépendantes (non couplés) l'énergie totale se décompose en somme d'énergies relatives à ces formes. L'énergie totale est donc une somme d'énergie de translation, de rotation, de vibration, nucléaire et électronique de la molécule.

$$E_i = E_t + E_r + E_v + E_n + E_e \quad (1-4)$$

La forme exponentielle de la fonction de partition (0-2) conduit à l'exprimer sous la forme d'un produit de fonction de partition relative à chacune des formes d'énergies :

¹ ensemble faiblement couplé à un thermostat qui impose sa température.

$$Z=Z_t.Z_r.Z_v.Z_n.Z_e \quad (1-5)$$

Les fonctions de partitions électronique et nucléaire sont égales à 1 pour des raisons qui nous échappent pour le moment mais qui sont établis [Martin et al 1992 a-b].

Restent les fonctions de translations, rotations et vibrations contenant des énergies dont les niveaux sont quantifiés et séparés par des énergies correspondant à l'absorption de photon ayant une fréquence située dans l'IR. En d'autres termes on peut écrire ces fonctions en connaissant les niveaux d'énergies (infrarouge) des modes internes (stretching et bending=mouvement de cisaillement de la molécule) et externes (rotations et translations) de la molécule.

Les fonctions thermodynamiques peuvent s'exprimer à partir des fonctions de partitions de la manière suivante [Bruhat1968]:

Energie libre d'Helmholtz: $F=-RT \ln Z$ (=G si le volume est constant).

Energie interne: $U=RT^2(\partial \ln Z / \partial T)$ (= H à volume constant).

Entropie: $S= R[T(\partial \ln Z / \partial T)+\ln Z]$

IV-4) Modèles permettant le calcul des fonctions thermodynamiques de l'eau liquide.

Les grandeurs thermodynamiques classiques peuvent être calculées à partir des fonctions de partitions. Mais l'expression analytique de ces fonctions dépend du modèle de l'eau à partir duquel on l'établit et nécessite souvent des hypothèses sur la structure de l'eau. [Vand et Senior 1965] ont développé une fonction de partition avec 3 types d'eau distincts par le nombre de liaison H donné par les hydrogènes d'une molécule (0, 1 ou 2). Les niveaux d'énergies occupés par les molécules sont distribués en 3 Gaussiennes centrés autour d'une énergie moyenne. Leur modèle donne de très bons résultats y compris sur la valeur de Cv.

[Georgiev et al. 2002] ont montré qu'il est possible d'obtenir quelques paramètres d'excès thermodynamiques de l'eau à partir du stretching OH de HOD dilué dans D₂O et sur la base d'un modèle continu de l'eau. Ces paramètres d'excès sont définis comme la différence entre les paramètres thermodynamiques du liquide et de la glace prise comme état de référence. Avec une expression analytique des fonctions de dégénérescence (w(v)) et de l'enthalpie de la liaison H (h(v)) tirée de [Palamarev et Georgiev 1996] ils peuvent calculer la

fonction de partition: $Z(T) = \int_0^{\infty} W(v) \exp\left(\frac{-h(v)}{kT}\right) dv$. A partir de cette équation ils déterminent les fonctions thermodynamiques classiques relativement à la glace prise comme état de référence.

IV-5) Thermodynamique de l'eau interfaciale.

On se demande s'il est possible d'adapter ou de construire un modèle similaire pour l'eau de film ? On peut pour l'instant faire 3 conclusions (remarques) importantes, la première est que, malheureusement, l'utilisation de spectres vibrationnels découplés ne permet pas de rendre compte des propriétés de l'eau surfondue qui présente des analogies de comportement dynamique avec l'eau interfaciale (chapitre suivant). Une fonction de partition construite avec des fréquences découplées ne permettra peut-être pas d'établir avec précision les propriétés thermodynamique de l'eau interfaciale. La deuxième concerne le fait qu'une fonction de partition se construit dans le cadre d'un modèle d'eau, ce dont nous ne disposons pas pour l'instant pour l'eau interfaciale. Pour finir, on ne peut pas se contenter de déterminer les propriétés thermodynamique de l'eau à partir des spectres IR ou Raman sur la simple base d'un modèle théorique. Comme le souligne très justement [Eisenberg et Kauzmann 1969] à la fin de leur ouvrage, le fait qu'un modèle permette de recalculer précisément les fonctions thermodynamiques prouvent seulement que le modèle contient des hypothèses acceptables sur la structure de l'eau sans prouver qu'il la décrit précisément. Réciproquement un très bon modèle de l'eau peut souffrir d'approximations faites sur la fonction de partition et donner de mauvais résultats. Si nous souhaitons calculer les propriétés thermodynamiques de l'eau de film nous devons construire une fonction de partition sur la base d'un modèle structurale de l'eau d'adsorption. Mais les calculs devront forcément être confrontés avec des mesures qui détermineront sa fiabilité.

Chapitre II

Adsorption et confinement : cadre général et revue bibliographique

I] Influence d'un champ électromagnétique sur la structure de l'eau.

Les composantes électriques et magnétiques d'un champ électromagnétique peuvent modifier la structure de l'eau. En effet, la présence d'un tel champ tend à réorienter les molécules d'eau et peut provoquer la rupture de liaisons H. L'étude du mouvement d'un courant d'eau soumis à une source électrostatique montre que l'eau peut s'aligner dans un champ électrique grâce à son moment dipolaire permanent [Bramwell 1999]. [Hayashi 1996] déduit de ses mesures RMN ^{17}O que des champs électriques divisent par 2 la taille moyenne des clusters. Rappelons que dans l'eau il y a très peu de molécules libres, les molécules s'associent entre elles et forment des agrégats de taille variable appelés clusters. Ces structures sont "transitoires" c'est à dire qu'elles n'ont pas de temps de vie propre (voir chapitre I). L'eau est aussi diamagnétique et peut "léviter" dans un champ magnétique élevé de 10 T^1 [Ikezoe et al. 1998]. Des simulations ont montré que des champs magnétiques faibles ($0,2\text{ T}$) peuvent modifier la structure de l'eau, ils accroissent le nombre de molécules monomériques [Zhou et al. 2000] mais augmentent en même temps la tétraédralité. Ces champs peuvent également favoriser la formation de structures clathrates [Fesenko et al. 2002]. L'augmentation de l'indice de réfraction avec le champ magnétique a été attribuée à un accroissement de la force de la liaison hydrogène [Hosoda et al. 2004]. Le champ magnétique affaiblit la liaison de van der Waals entre les molécules d'eau, mais augmente la force de liaison "totale" car il réduit l'agitation thermique [Inaba et al. 2004]. Le champ magnétique oriente la compétition entre liaison H et liaison de van der Waals en faveur du pont hydrogène et de la formation de structure cyclique ou clusters. Dans l'eau, les clusters ont des liaisons H équivalentes dans toutes les directions. Ces effets du champ magnétique sur la structure de l'eau permettent d'expliquer l'augmentation du point de fusion de l'eau soumis à un champ externe de 6 T de $5,6\text{ mK}$ et de $21,8\text{ mK}$ pour D_2O [Inaba et al. 2004], ce qui indique une augmentation de

¹ A titre comparatif le champ terrestre est de $30\ \mu\text{T}$.

Chapitre II

l'ordre (plus basse entropie) dans l'eau liquide avec le champ magnétique. [Ozeki et al. 1991] ont montré que les effets magnétiques statiques provoquent une augmentation de la structure de l'eau autour des molécules hydrophobes et des colloïdes. Ce qui est bien montré par l'augmentation d'émission des fluorophores dissous [Higashitani et al. 1996].

L'eau peu ou non structurée c'est à dire avec des liaisons hydrogène faibles est un environnement plus réactif [Symons 2001], comme le montre l'exemple de la réactivité de l'eau supercritique. Avec un raisonnement un peu simpliste on peut dire qu'un réseau de liaisons hydrogène renforcé ralentit les réactions à cause de la plus grande viscosité de l'eau qu'il engendre, il réduit la diffusivité et les molécules d'eau ont une participation moins active aux réactions. Tous les paramètres susceptibles de diminuer le nombre et l'intensité des liaisons H, comme la présence d'un champ électrique, devraient améliorer la réactivité de l'eau. Par exemple, la capacité d'hydratation croissante de l'eau soumise à des champs électromagnétiques a été démontrée par la dissociation d'une enzyme dimérique conduisant à la formation d'un gel due aux micro-ondes émises par un téléphone portable [Barteri et al. 2005]. On note que les radiations électromagnétiques (e.g les micro-ondes) exercent leur action sur l'eau plus à travers leur composante électrique que magnétique [English et MacElroy 2003].

Nous venons de voir qu'un champ électromagnétique externe a des effets sur l'eau volumique. Nous allons voir maintenant qu'une surface est une source de champ électromagnétique pouvant induire des variations de la structure et des propriétés de l'eau vicinale.

II] Notion de champ de force de surface. Pression de disjonction. Formation et stabilité des films d'eau.

II-1) Définition du champ de surface.

Les molécules d'une surface peuvent interagir individuellement sur des molécules proches d'elles par le biais de forces d'interactions électromagnétique. Ces forces sont d'origine moléculaire (forces de van der Waals dont la portée varie en $1/r^6$) et sont dues aux interactions entre deux dipôles, entre un dipôle et une molécule neutre de polarisabilité α et entre deux molécules neutres. Même si deux molécules ne possèdent pas de moment dipolaire permanent, les fluctuations de distribution du cortège électronique dans les molécules expliquent l'apparition de moments dipolaires instantanés qui peuvent alors interagir. La

Chapitre II

portée de ces forces de van der Waals est de l'ordre du nm (Fig. 2-1). Il existe aussi des forces d'origine électrostatique (en $1/r^2$) qui résultent de l'interaction entre une surface chargée et les ions présents en solution. Lorsque l'on se place à une certaine distance d'une surface, on subit la somme de toutes ces forces individuelles, cette somme conduit à une description macroscopique de ce qu'on appelle globalement forces de surface. Au niveau de la zone de transition entre deux phases, il existe donc un champ de force électrique et moléculaire dont l'intensité décroît avec la distance.

L'interface solide-liquide est décrite par le modèle de la double (ou triple) couche dans laquelle on trouve un domaine dense de l'ordre de l'angström et une couche diffuse plus concentrée en ions que la phase volumique aqueuse. Ces couches équilibrent les charges de surface. Si la solution est très diluée, la couche diffuse peut atteindre des dimensions de l'ordre du micron. Dans la théorie capillaire de [Gibbs 1928] l'interface est une surface géométrique de séparation d'épaisseur nulle dont on peut déterminer les propriétés d'excès à partir des propriétés connues des phases volumiques. La figure 2-1 illustre cette situation "classique" et montre un système capillaire dans lequel on retrouve deux interfaces solides-liquide. L'interface proprement dite n'est pas forcément représentée que par la zone de liquide dans laquelle agissent les forces de surface, on anticipe qu'elle peut inclure une certaine épaisseur du solide.

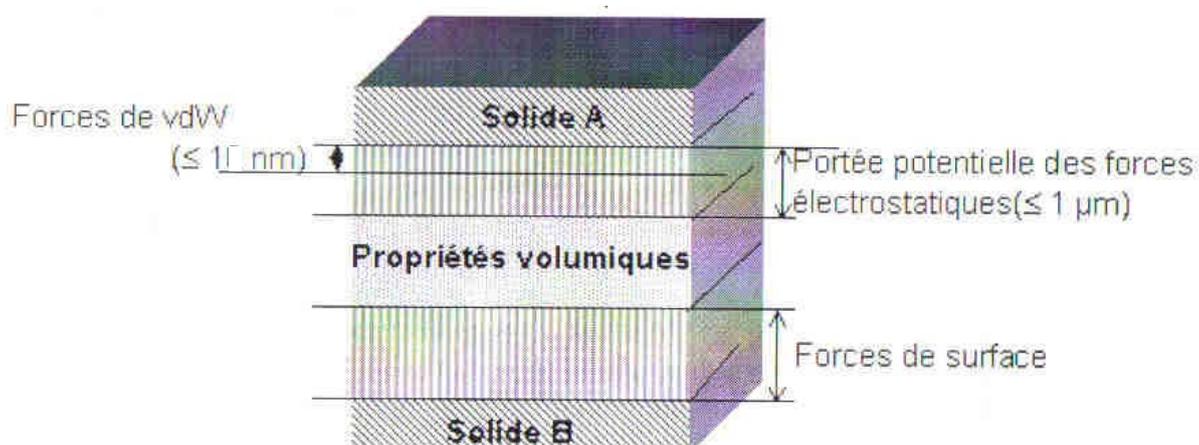


Figure 2-1: Représentation de 2 interfaces solide/liquide dans un système capillaire selon Gibbs. Dans un but purement pédagogique les dimensions de l'interface sont volontairement exagérées.

II-2) Adsorption et confinement.

Si l'espace qui sépare les deux solides A et B est tel que les deux interfaces se recouvrent alors les propriétés de l'eau confinée entre les deux solides ne peuvent plus être

décrites par la théorie de Gibbs qui fait l'hypothèse de l'existence d'une phase liquide intermédiaire retenant les propriétés intensives volumiques.

On distingue deux situations dans lesquelles les interfaces se recouvrent. Dans la première, on a un film d'adsorption formé par le recouvrement de deux interfaces solide-liquide et liquide-air (Fig. 2-2a). Dans la deuxième, on a une eau confinée entre deux solides, c'est à dire condensée dans un pore suffisamment fin pour que les conditions de recouvrement des 2 interfaces solides-liquides soient satisfaites (Fig. 2-2b).

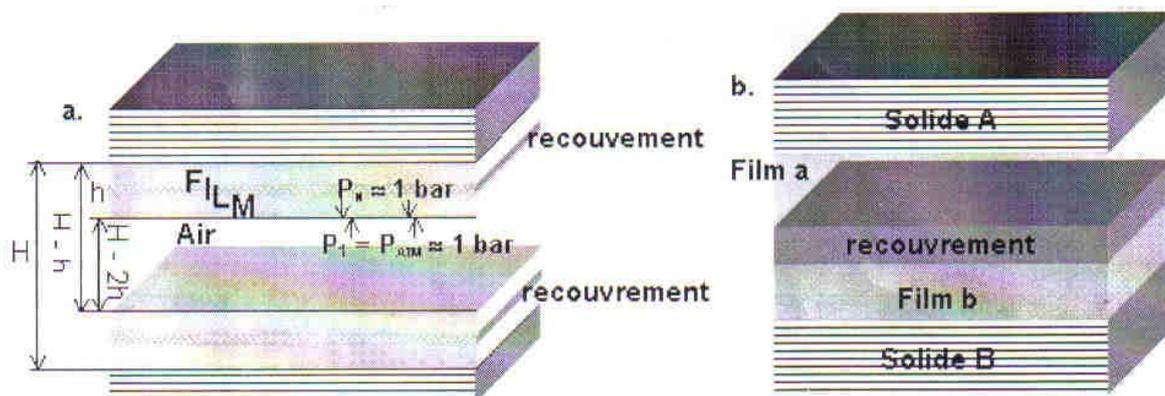


Figure 2-2 a-films minces d'eau adsorbée d'épaisseur h , recouvrement des interfaces solide-liquide et liquide-air. b-confinement de l'eau entre 2 solides, recouvrement des 2 films interfaciaux (interfaces solides liquides) en vis à vis, l'espacement entre les parois solide est inférieur à $2h$.

II-3) Pression de disjonction Π .

Avant que les champs interfaciaux ne se recouvrent, il n'est pas nécessaire de fournir un travail pour diminuer l'épaisseur d'eau à condition que le volume de la phase ou l'aire des interfaces ne varient pas. Dans le cas contraire, le travail vaut respectivement $-pdV$ et $-\gamma dA$, γ est la tension de surface du liquide. Le recouvrement des interfaces crée des forces de répulsions ou d'attractions contre lesquelles il va falloir lutter pour assurer la conservation de l'épaisseur à l'équilibre. Au cours d'une longue série de publications [Derjaguin 1955 ; Derjaguin et Churaev 1978 ; Derjaguin et al. 1987], Derjaguin et son équipe ont fait l'hypothèse que l'on pouvait représenter ces forces de surfaces de nature électromagnétique par des forces analogues de pression appelée pression de disjonction Π .

II-3-1) Définition de la pression de disjonction.

Les forces de van der Waals s'exerçant entre deux corps identiques séparés par un fluide sont toujours attractives, la pression de disjonction « chargée » de les garder séparés est donc négative (comme une tension capillaire). Entre deux corps différents, elles peuvent être

Chapitre II

soit répulsives, soit attractives. La composante électrostatique s'ajoute aux forces de van der Waals et attire ou repousse les surfaces en fonction du signe des charges de surfaces en vis à vis. Au bilan des forces, les surfaces s'attirent ou se repoussent et pour les maintenir à une distance d'équilibre h il faut exercer une pression additionnelle sur ces surfaces appelée "pression de disjonction". La pression de disjonction s'ajoute algébriquement à la pression hydrostatique régnant dans la phase volumique, et la pression totale dans la zone de recouvrement est donc supérieure ou inférieure à la pression hydrostatique.

Par exemple, si le bilan des forces fait que les solides s'attirent (se repoussent) c'est-à-dire tend à diminuer (augmenter) l'espace h entre les 2 solides, la pression dans le liquide confiné est supérieure (inférieure) à la pression volumique environnante d'une valeur égale à la pression de disjonction. Cette grandeur est une grandeur d'excès et s'exprime par une différence : $\Pi = P_1 - P_0$ entre la pression hydrostatique (P_1) exercée par la phase à l'extérieur et la pression P_0 qui règne dans le film [Derjaguin et al., 1987].

II-3-2) Pression de disjonction dans un film d'eau confiné.

Si l'on considère un film d'eau confiné entre 2 solides 1 et 2, le travail pour augmenter l'épaisseur h de ce film s'écrit :

$-P_{\text{ext}} \text{Adh} = -P_{\text{Film}} \text{Adh} + \text{Adh} \{dW_{(1/2)}/dh\}$ où $W_{(1/2)}$ traduit l'interaction entre 1 et 2 à travers h , P_{ext} et P_{Film} sont respectivement la pression à l'extérieur et la pression du film.

$P_{\text{Film}} = P_{\text{ext}} - dW_{(1/2)}/dh$ expression que l'on réécrit $P_{\text{Film}} = P_{\text{ext}} - \Pi(h)$. On définit de cette façon la pression de disjonction comme la variation de travail "surfactive" par unité d'épaisseur. Ce travail correspond en réalité à l'incrément d'enthalpie de Gibbs associé à une variation d'épaisseur du film [Derjaguin et Sherbakov, 1961] :

$$\Pi(h) = -(\partial G/\partial h)_{T,P,\mu} \text{ ou } dG = (\partial G_{\text{film}}/\partial h)_{T,P,\mu} \cdot dV_{\text{film}}$$

Le produit $\Pi(h) \cdot dh$ est un travail correspondant à une variation d'énergie libre dG nécessaire pour augmenter l'interface de dh à T , P et μ constants.

$$dG = -\Pi(h) \cdot dh = -(\partial G/\partial h)_{T,P,\mu} \cdot dV_{\text{film}}$$

Si le système est mono-constituant et à quantité de matière constante, le film s'étire ou se contracte lorsque l'on modifie son épaisseur dh .

Chapitre II

Si $\Pi(h) > 0$: $P_{\text{Film}} < P_{\text{ext}}$ les surfaces se repoussent dans le liquide, il faut appliquer une pression Π positive pour maintenir le système à l'équilibre. Le remplissage de l'espace entre les solides est favorisé, le liquide est mouillant.

Si $\Pi(h) < 0$: $P_{\text{Film}} > P_{\text{ext}}$ les surfaces s'attirent à travers le liquide, il faut appliquer une pression négative pour conserver l'équilibre. Le remplissage du pore par le liquide n'est pas énergétiquement favorable et l'on a un mauvais mouillage.

II-3-3) Formation et stabilité d'un film d'adsorption.

On considère un film liquide d'épaisseur h , adsorbé sur un solide en équilibre avec une atmosphère contenant de la vapeur (Fig. 2-2.a). Nous venons de voir que $P_{\text{Film}} = P_{\text{ext}} - \Pi(h)$ et nous pouvons également écrire l'égalité des potentiels chimiques entre les deux phases $\mu_{\text{Film}} = \mu_{\text{vapeur}}$ comme suit :

$$\mu^{\circ}_{\text{liquide bulk}} + \int_{P_{\text{atm}}}^{P_{\text{film}}} V_{\text{eau}} . dP = \mu^{\circ}_{\text{vapeur}} + RT . \ln(P_v/P^{\circ})$$

$$\int_{P_{\text{atm}}}^{P_{\text{film}}} V_{\text{eau}} . dP = RT . \ln(P_v/P^{\circ}) \text{ et si l'on considère que le volume molaire de l'eau ne varie}$$

pas avec la pression alors par définition de la pression de disjonction on redéfinit l'équation de Kelvin adaptée aux films minces [Derjaguin et al. 1987] :

$$\Pi(h) = - (RT/V_{\text{eau}}) . \ln (P_v/P^{\circ}).$$

Le signe '°' est attribué aux grandeurs dans les conditions standards, c'est-à-dire à la pression atmosphérique pour les gaz. Dans ces conditions P_v est la pression de vapeur dans les conditions d'étude et P° est la pression de vapeur en équilibre avec la phase liquide à la pression atmosphérique².

Il y a donc possibilité de former un film liquide stable en équilibre avec une atmosphère sous saturée en vapeur ($P < P^{\circ}$) à condition que $\Pi(h) > 0$, c'est à dire que le liquide mouille la surface. On parle souvent de pré-mouillage car la phase obtenue est stable sous forme de film mais pas en volume.

² Appelée pression de vapeur saturante.

II-3-4) Cas du confinement.

Si on considère un fluide confiné entre deux particules solide planes immergées dans une solution aqueuse (Fig 2-3). A cause du recouvrement des champs d'interface, le potentiel chimique en 1 est différent d'en 2. Pourtant, la séparation se maintient et apparaît stable à long terme. Il y a donc forcément un paramètre supplémentaire dans le système confiné (en 1) qui compense le déséquilibre de potentiel et laisse le système à l'équilibre thermodynamique : c'est la pression de disjonction. L'eau dans l'espace confiné est en équilibre thermodynamique avec l'eau du milieu extérieur grâce à Π , et simultanément n'a donc pas les mêmes conditions de réactivité. Cela se manifeste par exemple par le fait que le film d'épaisseur h est en équilibre de potentiel chimique avec une atmosphère qui serait sous saturée en vapeur.

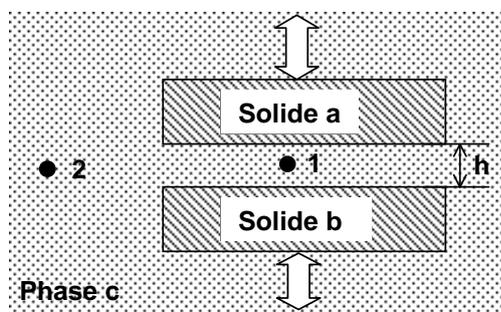


Figure 2-3 particules solides a et b maintenues dans la phase liquide c par la pression de disjonction. Les potentiels chimiques en 1 et en 2 diffèrent à cause du recouvrement des champs interfaciaux.

II-4) Composantes de la pression de disjonction.

La pression de disjonction totale se décompose en trois composantes : une composante électrostatique Π_e , une composante moléculaire Π_m et une composante structurale Π_s . La dernière composante est encore sujette à discussion et est probablement liée aux modifications de structure de l'eau qui s'opèrent lors du recouvrement des interfaces. Il existe de nombreux articles relatant des modifications de structure du solvant à l'interface. Le but recherché ici n'est pas d'exposer en détail les méthodes pour calculer chaque composante mais d'en définir qualitativement la nature.

II-4-1) Composante électrostatique.

Elle résulte du recouvrement des couches diffuses de deux surfaces initialement chargées. Dans la situation d'adsorption (Fig.2-2a) les potentiels en interaction sont ceux du

Chapitre II

substrat et de l'interface liquide-air, ils peuvent être d'intensité et de signe différent. Le cas particulier du confinement dans un pore (Fig. 2-2b) est quant à lui symétrique, les interfaces solides-liquides en recouvrement mutuel sont au même potentiel et la force électrostatique est nécessairement répulsive.

II-4-2) Composante moléculaire.

Les forces d'interaction moléculaires peuvent être décrites de façon macroscopique grâce à la théorie d'attraction moléculaire de Lifshitz [Dzyaloshinskii et al. 1961 ; Babak 1998 ; Derjaguin et al. 1987]. Le principe de base est celui de l'effet Casimir: Si on prend deux surfaces conductrices (non chargées) séparées par du vide, ces surfaces sont en équilibre avec les photons du vide. Les conditions aux limites à la surface des conducteurs imposent un champ électrique nul, seuls certains photons respectent cette condition et peuvent rester à l'équilibre dans l'espace séparant les deux conducteurs. La densité de photons dans cette espace chute à cause de cette sélection, la pression électromagnétique diminue et devient moins forte qu'à l'extérieur (Fig. 2-4), les deux surfaces s'attirent en conséquences. Lifshitz reprend cette approche avec 3 diélectriques et retrouve l'expression exacte de l'énergie de surface résultant des interactions de van der Waals.

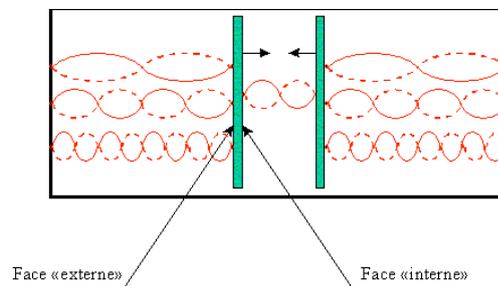


Figure 2-4 L'effet Casimir : si l'espace entre les parois des conducteurs est petit les conditions aux limites diminuent le nombre de photons, la pression électromagnétique baisse et les surfaces s'attirent.

La composante moléculaire de pression de disjonction est toujours présente et est importante pour des épaisseurs interfaciales inférieures à 50 nm. Elle se calcule en faisant le bilan des interactions de van der Waals entre les diélectriques.

II-4-3) Composante structurale.

C'est celle qui a le plus d'influence lors de la formation de film de liquide polaire et c'est aussi celle dont l'origine n'est pas encore bien connue. [Ninham 1980] suggère que les forces structurales sont créées par le champ dipolaire de la surface. Selon Derjaguin, elle est

Chapitre II

due à une structuration du solvant, nous verrons dans l'étude bibliographique qui va suivre que de nombreuses évidences jouent en faveur de cette hypothèse. [Israelachvilli et Pashley 1983] pensent que la structure particulière qu'adopte l'eau est guidée par la présence de groupements chargés, donc hydrophiles, à la surface. Plus généralement, tous groupements capables de former de liaisons H avec l'eau peuvent servir de sites actifs pour l'adsorption. L'idée d'une construction quasi épitaxiale des films d'eau structurée sur des surfaces hydrophiles reste bien ancrée et il semble en tout cas exister un lien fort entre la composante structurale et le caractère hydrophile des surfaces [Pashley et Kitchener 1979].

II-5) Stabilité des films d'adsorption.

Il existe deux façons d'étudier la stabilité des films. On peut théoriquement calculer la pression de disjonction totale qui est une fonction de l'épaisseur du film en faisant la somme de chacune des composantes de pression de disjonction. Il est également possible de rechercher les conditions géométriques, c'est à dire la distance entre les parois solides H et l'épaisseur des films h (Fig 2-2a), satisfaisant aux conditions de stabilité thermodynamique :

$$\partial\Pi(H,h)/\partial h=0.$$

Dans un pore, cette condition définit une épaisseur limite à partir de laquelle les films en vis à vis vont se déstabiliser sous l'effet des champs interfaciaux et se coller l'un à l'autre [Iwamatsu et Horii 1996]. De cette façon le pore se remplit avant que les épaisseurs conjuguées des deux films ne le permettent géométriquement. Ce mécanisme de formation de ponts capillaires dans les petits pores (petit à l'échelle des forces de surfaces) est différent de celui qui se fait par condensation d'eau liquide dans les pores larges. Il aura son importance dans le travail expérimental exposé au chapitre III dans lequel on suivra l'évolution du signal isotopique de l'eau adsorbée puis confinée dans des pores de silice.

II-6) Conclusion.

Il a été démontré par l'analyse des isothermes d'adsorption de vapeur sur différentes silices poreuses, que l'adsorption du film est contrôlée par l'action combinée des composantes moléculaire et structurale [Churaev 2003]. La composante structurale domine la stabilité des films minces jusqu'à 6 [Israelachvilli et Pashley 1983] ou 11 nm [Pashley et Kitchener 1979].

L'introduction de la notion de pression de disjonction permet de comprendre les processus en jeu à l'interface en gardant une vision macroscopique de ces systèmes.

Chapitre II

Cependant elle ne permet pas de calculer les propriétés thermodynamiques des films, seul le potentiel chimique est calculable à partir de l'humidité relative. Nous ne disposons pas d'outil théorique pour connaître l'épaisseur du film ni sa capacité d'interaction avec la surface. Pour l'instant il est fondamental de développer une (ou plusieurs) approche expérimentale pour étudier ces questions et c'est l'objectif de cette thèse.

Toutes les notions décrites ici très brièvement sont développées dans [Derjaguin et al. 1987]. Une revue des forces de surfaces dans les films de mouillage est également disponible [Churaev 2003].

III] Effets du solide sur la structure de l'eau interfaciale.

Il existe un très grand nombre d'études consacré aux interactions solide-liquide que ce soit du point de vue expérimental ou théorique avec des simulations moléculaires. Une revue de plus de 100 pages porte uniquement sur les oxydes métalliques [Brown et al. 1999], ce qui illustre l'abondance des publications sur le sujet. Ce qui ressort d'un survol de ces travaux, c'est que les structures et les propriétés de l'eau interfaciale sont très dépendantes des conditions expérimentales et des surfaces servant d'adsorbats. Les études dont je viens de parler et la première partie qui va suivre soulignent cette spécificité des surfaces. Mais nous sommes ici à la recherche de généralités, de points communs et c'est sous cet angle que nous aborderons la suite. Comme nous l'avons énoncé brièvement dans la section (II-4-3) il semble exister un lien fort entre la structuration du film et le caractère hydrophile des surfaces. Il est donc important de consacrer une section à cette notion. Nous avons aussi distingué au début de ce chapitre deux situations théoriquement différentes, l'adsorption et le confinement et nous essaierons de voir dans la littérature comment s'expriment expérimentalement ces différences.

III-1) Effets spécifiques des surfaces.

D'un point de vue global, le degré d'hydroxylation influence fortement la réactivité des surfaces [Eng et al. 2000] et conditionne en particulier le processus d'adsorption des premières couches d'eau. Ainsi chaque substrat aura une réactivité chimique et un comportement à l'adsorption qui lui est propre. Les propriétés d'une surface dépendent de sa composition chimique et de sa structure, tout ce qui peut modifier l'un ou l'autre modifie également les propriétés. Les surfaces offrent donc une grande variabilité et les paramètres

Chapitre II

susceptibles de les transformer peuvent être la méthode de synthèse, les traitements spécifiques qu'elle subit avant d'être étudiée, les conditions d'humidité (adsorption physique et chimique), la présence de polluant, etc Citons quelques exemples pour illustrer notre propos.

Dans [Ji 1998] des nanoparticules de diamants sont traitées thermiquement à 600°C et 900°C sous air, sous hydrogène et sous azote. Les temps d'adsorption en atmosphère humide et les spectres IR diffèrent en fonction du traitement comme le montre les courbes comparatives décrivant l'évolution du recouvrement jusqu'à saturation pour les trois poudres traitées et l'échantillon non traité. Le traitement agit sur la composition chimique de la surface et change le rapport O/C de cette dernière ce qui modifie l'hydrophilie de la poudre.

Dans le cas des poudres d'alumines, la cristallinité et les hétérogénéités de surface influencent les propriétés physiques comme par exemple la valeur du potentiel zeta [Kelso 1989] ou encore la chaleur d'immersion qui est plus forte sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à un taux de recouvrement identique [Al-Abadleh et Grassian 2003]. Ces différences de propriétés observées sur une même poudre peuvent provenir de la synthèse de cette poudre. [Raharjo et Al 2000] ont étudié l'influence de trois procédés de fabrication de poudre d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de grande pureté. Ils ont montré que la surface d'une telle poudre doit être considérée comme un état hydraté dont la nature n'est pas universelle et dépend des conditions de surface initiales. Par exemple, un épaulement d'intensité variable est présent à 3547 cm^{-1} sur les spectres IR de l'alumine monocristalline pris à divers taux d'humidité. La présence de ce pic n'est pas systématique et dépend du pré-traitement de la poudre [Al-Abadleh et Grassian 2003]. Il peut être dû à la présence d'impuretés contenant du carbone [Eng et Al 2000].

Si chaque surface a sa spécificité, il est difficile de faire converger et de trouver des généralités dans l'ensemble des études menées sur l'adsorption. Mais nous ne travaillons pas directement sur l'adsorption, le mouillage, ni sur la façon dont se forment les films polymoléculaires. Les effets "directs" et spécifiques des surfaces ne sont pas les objets de notre étude. Nous nous intéressons à l'influence altérante des films d'eau sur les surfaces où ils se déposent. Le paramètre fondamental est l'épaisseur d'eau car d'après Derjaguin la variation d'épaisseur est liée à une variation de potentiel chimique, donc à une variation de la capacité d'altération. Dans ce contexte, la notion macroscopique d'hydrophilie est importante car pour un potentiel chimique donnée on peut avoir plus ou moins d'eau disponible pour réaliser concrètement les interactions.

III-2) Caractère hydrophile.

Les surfaces hydrophiles sont les plus répandues dans la nature, ce sont elles qui interagissent le plus fortement avec l'eau. On peut "mesurer" expérimentalement ce paramètre avec la mesure des masses spécifiques d'eau adsorbée, via les isothermes d'adsorption ou par thermogravimétrie. Elle peut également se faire par la mesure d'angle de mouillage sur des surfaces solides non divisés.

L'hydrophilie d'une surface est fortement liée à la présence de groupements chimiques capables de former des ponts hydrogènes avec les molécules d'eau. L'existence de sites spécifiques d'adsorption résulte principalement de la présence de défauts dans la structure ou dans la composition du solide mais dépend aussi de la nature des atomes de la dernière couche atomique du solide. Dans les cristaux les défauts d'empilements créent des tensions dans la structure et forment des zones de plus grande réactivité chimique. Les impuretés (atomes étrangers), s'insérant dans la composition d'un solide sont des atomes présentant une forte insaturation car leurs valences (nombre de liaisons qu'ils peuvent donner) sont en général différentes de celles des atomes constitutifs du solide. Cela provoque des excès ou déficits de charges dans la structure à proximité de ces atomes : il est alors possible que la surface soit localement chargée. Enfin l'aptitude à former une liaison hydrogène avec des molécules d'eau peut faire d'un atome un site spécifique pour l'adsorption. Seuls quelques atomes ont cette capacité : le fluor, l'azote et en particulier l'hydrogène et l'oxygène que l'on retrouve dans les oxydes. Le groupement hydroxyle (O-H) est un des centres les plus actifs et le plus rencontré dans la nature. La densité de ces groupements en surface est sans doute le paramètre le plus important pour expliquer la mouillabilité des surfaces, leur réactivité et leur hydrophilie. [Takeda et Fukawa 2005] montrent que la densité de groupements hydroxyles est liée à l'électronégativité du métal constituant l'oxyde. Plus le cation est électronégatif et plus la liaison OH est polarisée et donne une liaison hydrogène forte. En solution, la différence de polarisation des groupements OH permet d'expliquer les différences d'acidité entre les alcools. Cette hypothèse est faite par [Gustafsson et al. 2005] pour expliquer la meilleure adsorption d'eau sur les poussières d'Arizona essentiellement composées de silice (énergie d'adsorption = 52,2 KJ/mol) et la calcite (45,7 KJ/mol).

La notion d'hydrophilie ne se réduit pourtant pas à une densité de groupements chimiques polaires sur la surface. D'après [Puibasset et Pellenq 2003], le caractère hydrophile

d'une silice ne dépend pas uniquement de la densité d'hydroxyle en surface mais également de la structure locale de la surface.

Cette propriété pourra peut être servir de critère pour classer les surfaces et leurs effets sur la structure de l'eau. Il est bon de rappeler ici le lien entre l'hydrophilie et la bonne structuration des solvants [Tarasevich et al., 2002 ; Pashley et Kitchener 1979].

III-3) Adsorption.

La structuration du solvant à l'interface apparaît comme une des causes possibles de l'apparition d'une composante structurale de pression de disjonction. Elle a été largement étudiée par le biais de nombreuses méthodes, dont une particulièrement intéressante : la spectroscopie infrarouge (IR). Cette méthode permet d'obtenir des informations sur l'environnement moléculaire de l'eau par le biais de l'étude de ses modes de vibrations. Nous avons vu au chapitre précédent que les variations d'interactions intermoléculaires produisaient un changement dans le spectre de l'eau dans la région de la vibration d'étirement de la liaison OH (stretching OH). C'est principalement sur l'observation de ces modifications que repose notre étude expérimentale exposée au chapitre suivant.

La présence d'une surface modifie donc les caractéristiques spectrales de l'eau adsorbée, [Ershova et al. 1979] ont révélé le pic caractéristique IR de cette eau en comparant les spectres de transmission de l'eau adsorbée sur du quartz (non hydroxylée) au spectre de l'eau liquide pris à la même épaisseur. Ils montrent un déplacement du pic OH vers les hautes longueurs d'ondes pour l'eau adsorbée ($3,05\mu\text{m}$; 3280 cm^{-1} au lieu de $2,94\mu\text{m}$; 3400 cm^{-1} pour le bulk). Cela signifie que la liaison hydrogène est plus forte dans l'eau adsorbée que dans l'eau volumique. La comparaison de l'épaisseur du film formé sur une surface de quartz hydroxylée vs non hydroxylée montre que le film croît d'avantage dans des conditions d'humidités identiques avec l'hydrophilie de la surface ce qui traduit l'influence "épitaxiale" des centres actifs du substrat. Les isothermes d'adsorption d'eau sur des surfaces de quartz à différents degrés d'hydrophilie confirment ce résultat [Churaev 2003].

Le mica est une des surfaces les plus utilisées dans l'étude des interfaces car elle présente un clivage naturel en feuillet qui permet de se dégager des problèmes de rugosité. Beaucoup d'études à basse température ont été menées sur les transitions glace-eau interfaciale [Jaffray 1956,1957 ; Bryant et al. 1959]. Ces dernières montrent que la surface de mica est un bon agent pour la nucléation de la glace et que les molécules d'eau adsorbée

Chapitre II

doivent avoir une structure proche de la structure cristalline de la glace. D'autres expérimentations par spectroscopie vibrationnelle SFG (sum frequency generation) ont montré que l'eau lourde s'adsorbe de façon structurée sur le mica. Des simulations de la dynamique moléculaire de l'eau à la surface de mica (001) confirment ces résultats en indiquant que la première couche d'eau doit adopter une configuration « ice like » [Odelius 1997]. En comparant les spectres SFG de l'eau adsorbée sur des surfaces de α -quartz (0001) et de verre amorphe (issue de la fusion de quartz) [Ostroverkhov et al. 2004] montrent la présence d'une composante "ice-like" et "liquid-like" et que l'eau est plus structurée sur le quartz cristallin. Les auteurs pensent que le champ cristallin périodique de surface peut induire localement la construction d'un réseau de liaisons hydrogène plus ordonnées, plus "ice-like", ce qui est une autre manière d'affirmer le rôle de la structure locale de la surface ([Puibasset et Pellenq, 2003]).

Même s'il varie en amplitude en fonction de la nature du substrat, le renforcement de la liaison H (impliquant le décalage vers le rouge du stretching OH de l'eau adsorbée) semble être un fait qui se répète sur différents substrats à caractère hydrophile [Foster et Ewing 2000 ; Cantrell et Ewing 2001 ; Sadtchenko et al. 2002 ; Al Abadleh et Grassian 2003].

III-4) Confinement.

Pour étudier le confinement on utilise souvent des milieux modèles comme les verres poreux (Vycor), les silices poreuses (type MCM-41 et SBA-15) et les zéolites qui ont des nanopores réguliers et permettent d'avoir accès à un éventail large de diamètres poreux. L'utilisation de ces supports permet d'étudier les effets de confinements et permettra de déterminer les seuils d'ouverture de pores où le confinement devient sensible.

Le stretching OH est modifié lorsque l'eau est confinée dans les pores (2,6 nm) du verre GelSil, un verre très hydrophile dont la surface interne contient un nombre important de groupements hydroxyles [Crupi et al 2004]. Des mesures INS (diffusion incohérente de neutrons) complémentaires amènent les auteurs à conclure que le confinement a un effet déstructurant sur l'eau interfaciale qui se traduit par une perte de la structure tétraédrique (ice-like) de l'eau. Cette conclusion est en accord avec la diminution observée du point de fusion de l'eau en milieu confiné [Teixeira et al. 1997] mais semble s'opposer aux nombreuses observations concernant la structuration de l'eau sur des surfaces hydrophiles. La contradiction réside peut être dans la notion d'hydrophilie qui reste encore vague et doit sans

Chapitre II

doute être mieux définie. Par exemple, la densité d'hydroxyles en surface joue un rôle important dans l'adsorption mais il existe d'autres critères comme la ou les structure(s) locales en surface...

Si on étudie le confinement dans d'autres milieux, nous observons des effets inverses sur la structure. Par exemple, les zéolites sont des aluminosilicates à structure microporeuse dont les pores varient de 0,3 à 1,0 nm. [Crupi et al 2004] montrent que la composante "ice-like" du spectre IR de l'eau zéolitique (Na-A zéolite) diminue mais reste présente lorsque l'on augmente la température (20 à 80°C). Cette composante reste présente lorsque l'on passe d'un état de saturation en eau à un état d'hydratation partielle, contrairement à ce qui est observé sur le verre Gelsil. On peut rajouter que [Faraone et al. 2003] observe un effet structurant sur l'eau de la silice mésoporeuse MCM-48-S.

On se heurte ici à la difficulté d'accéder à une généralisation : comment distinguer les effets de confinement sur la structure de l'eau des effets de surface relatif au support lorsqu'on se place à une échelle microscopique?

IV] Effet de l'eau sur le solide.

Nous venons de voir que le solide a un effet sur la structure de l'eau et nous allons montrer que l'eau peut avoir un effet réciproque sur la structure du solide en surface.

Les oxydes ont une interaction particulière avec l'eau puisque dans la majorité des cas ils s'hydroxydent naturellement en solution aqueuse ou simplement en contact avec de la vapeur d'eau. Cette chimisorption conduisant à la formation de groupements OH en surface rend les oxydes particulièrement hydrophiles et constitue le point de départ de l'adsorption physique d'eau. L'eau altère donc le solide en surface en modifiant sa composition chimique et en améliorant son affinité pour l'eau.

On peut voir avec l'exemple de l'oxyde d'aluminium que des modifications ont lieu dans les phases liquide et solide. [Al-Abadleh et Grassian 2003] ont observé, à température ambiante, que les spectres IR de l'eau adsorbée à la surface d'un oxyde d'aluminium (α -Al₂O₃) évoluaient en fonction de l'épaisseur d'eau formée. La croissance du film est contrôlée par une humidité relative variant de 1 à 95%. En dessous de 10%, la composante du stretching OH à 3280 cm⁻¹ possède une absorbance égale à celle à 3400 cm⁻¹, on en conclut que l'eau s'adsorbe à la surface de façon ordonnée. Les auteurs montrent aussi qu'à cette HR

l'adsorption conduit à la transformation de la couche d'hydroxyde stable, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) en $\text{Al}(\text{OH})_3$. De 10 à 70 % d'humidité relative, l'eau s'adsorbe en formant plusieurs couches. Dans cette gamme d'humidité relative, le signal se distingue toujours de celui de l'eau liquide mais la partie du spectre comprise entre 3400 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} croit plus rapidement. Avec un taux de recouvrement plus important (au-dessus de 70% HR), les couches d'eau ont les caractéristiques IR du liquide et l'isotherme (i.e. la quantité d'eau adsorbée en fonction de l'humidité relative à température constante) déduite de l'aire de la bande OH subit une rupture de pente liée au processus de condensation. On peut distinguer quantitativement les processus d'adsorption et de condensation liquide. Certaines alumines hydratées ont des bandes IR attribuables à une structure proche de la bayerite $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ou de la gibbsite $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$. La pression de vapeur nécessaire à l'hydroxylation est comparable à la pression de vapeur d'eau limite pour la transformation du corindon en gibbsite suivant la réaction : $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3$ [Al-Abadleh et Grassian 2003]. Des données XRD confirment la présence en surface d'une phase $\text{Al}(\text{OH})_3$ polymorphe de la bayerite. D'autres mesures par diffraction de rayon X ont permis de caractériser chimiquement la surface d'une poudre d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) sous pression de vapeur d'eau à 300K. L'alumine hydratée présente des atomes d'oxygène à sa surface et la structure est intermédiaire entre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$. La surface est recouverte d'une monocouche d'hydroxyles dans les conditions ambiantes, sous une pression de 1 torr (1 torr équivaut à 1 mm d'Hg soit 1.33 mbar) la surface $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) est complètement hydroxylée et l'eau s'adsorbe sur cette couche de façon partiellement ordonnée [Eng et al. 2000]. La déshydratation à 200°C permet de retrouver une surface de composition Al_2O_3 .

V] Dynamique de l'eau adsorbée et confinée.

Pour qu'un mécanisme d'altération chimique se mette en place à l'interface il faut que l'eau qui s'y trouve soit active chimiquement et que le transport des solutés puisse se faire. La connaissance des capacités de transport et de la vitesse de migration des solutés peut être utile lorsque l'on s'intéresse, par exemple au devenir des radionucléides dans le sol ou globalement au temps de résidence des polluants en zone non saturés.

La notion de «dynamique de l'eau» est ambiguë, elle peut se référer aux mouvements de vibrations interne (stretching OH) et externe (translations et librations) de la molécule mais aussi à la mise en place d'un réseau dynamique de liaisons hydrogène dépendant des conditions physico-chimiques.

Chapitre II

Les études IR montrent qu'il y a des interactions très fortes entre les molécules d'eau adsorbées et les OH de surfaces. On peut penser que dans ces conditions la dynamique des molécules adsorbées est fortement ralentie à cause d'une frustration importante des mouvements de réorientation qui peut être observé par des mesures de relaxométrie [Delville et Letellier 1995] et de diffusion de neutrons [Teixeira et al 1985, 1997]. Des mesures de diffusion incohérente de neutron quasi inélastique faite sur de l'eau confinée dans des nanopores d'une matrice de zéolites Mg50-A, révèlent qu'une large fraction d'eau est immobile ce qui correspond à une forte proportion d'eau ne diffusant pas car engagée dans une structure tétraédrique. La structuration de l'eau dans la NaA zéolite est également observée par [Crupi et al. 2005].

La RMN du deutérium est particulièrement avantageuse pour étudier les mouvements du noyau d'hydrogène et peut donc s'appliquer à l'étude de la dynamique de l'eau en milieu confiné. La dépendance au champ magnétique du temps de relaxation de l'eau dans la Kanemite (feuillelet de $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ne peut s'interpréter qu'avec un modèle d'eau solide dans lequel la relaxation se fait par saut d'un environnement tétraédrique à un autre [Benesi et al 2005]. Les mêmes auteurs ont détecté par RMN la présence d'eau qu'ils qualifient de solide dans diverses silices poreuses hydratées. Le temps de relaxation mesuré sur ces échantillons se modélise très bien avec une combinaison linéaire des temps de relaxation solide et liquide [Benesi et al 2004]. D'après ces résultats, les auteurs supposent un modèle d'eau confinée à deux pôles, un pôle de glace adsorbée sur la surface et de l'eau liquide. [Uncun 2001] montre, par IR et DTA, l'existence de deux types d'eau qu'il qualifie de mobile et immobile dans les zéolites avec un diamètre de pores de 5Å et seulement mobile dans les zéolites contenant des pores de 10Å . Mais l'eau confinée dans les silices poreuses présente une large distribution des temps de résidence (temps de diffusion de l'eau dans l'eau), par conséquent une représentation binaire de la dynamique de l'eau en eau mobile et immobile et sans doute un peu simpliste [Teixeira et al. 1997]. A cela s'ajoute une porosité complexe pour les zéolites qui ne simplifie pas l'interprétation.

Par opposition au confinement hydrophile (dans des matériaux hydrophiles), on peut penser que le confinement hydrophobe induit une dynamique de la molécule plus rapide que dans l'eau liquide et ce à cause de la faible interaction entre la surface et l'eau. Mais malgré une interaction faible [Gilijamse et al. 2005] montrent expérimentalement que l'eau confinée

Chapitre II

entre des molécules d'acétone présente une dynamique d'orientation de la liaison hydrogène ralentie. Ceci révèle un effet "intrinsèque" du confinement sur la dynamique de l'eau.

L'eau vicinale présente une dynamique moléculaire ralentie et les observations spectrales font qu'on lui attribue souvent le qualificatif de "ice-like water". Cependant lors de l'étude des propriétés d'écoulement de l'eau on constate que du point de vue dynamique la structure de la glace n'est pas observée [Zhu et Granick 2001]. L'eau reste fluide et garde une viscosité relativement proche (facteur 3 au maximum) de celle du liquide volumique en dessous d'une ou deux monocouches [Raviv et al. 2001 ; Klein et al. 2004]. Cette propriété d'écoulement définit l'état de l'eau interfaciale comme un état fluide donc plutôt liquide. A l'échelle du film, la fluidité de la couche d'eau interfaciale semble être en contradiction avec le renforcement de la liaison hydrogène et avec l'augmentation du temps de relaxation de l'eau lorsqu'elle est adsorbée [Takahara et al., 2002].

C'est sans doute lié au fait que l'on associe force de liaison H et mobilité de la molécule de façon trop directe sans songer :

1) Aux mécanismes qui gouvernent la mobilité (i.e. la diffusion translationnelle et rotationnelle) des molécules. Malgré l'existence d'un réseau de liaison H dans l'eau liquide, la mobilité des molécules est comparable à celle des molécules formant des liquides simples non associés [Geiger et al. 2003], preuve que la liaison hydrogène n'est pas un frein à la mobilité. Des simulations de dynamique moléculaire montrent que la mobilité des molécules d'eau est une fonction de la densité de probabilité de former des liaisons H. La présence de liaisons H distordues de faible énergie catalyse même la restructuration locale du réseau [Geiger et al. 2003]. Dans ces conditions on comprend, pour citer un exemple, que le nombre de plus proches voisins augmentant avec la densité du liquide, la possibilité de former des liaisons H et donc la mobilité des molécules d'eau croissent également avec la densité. C'est ce mécanisme qui peut expliquer la bonne mobilité de l'eau associée à des surfaces hydrophiles, capable de former des ponts hydrogène.

2) En oubliant l'existence de deux durées caractéristiques de la dynamique moléculaire de l'eau liquide [Teixeira 1999]. Le temps caractéristique le plus long est associé au temps de diffusion de l'eau dans l'eau ou "durée pendant laquelle une molécule reste piégée par ses proches voisines". Il dépend fortement de la température et est proportionnelle à la viscosité. La corrélation entre l'augmentation importante de la viscosité à basse température et l'augmentation de ce temps de relaxation suggère que ce dernier soit lié à la disparition

progressive des mouvements de groupes ou d'amas de molécules. Cette dynamique est indépendante de la durée de vie de la liaison H.

Une association des molécules en plus petit amas dans l'eau interfaciale serait compatible avec une intensification de la liaison H et rendrait possible un écoulement fluide des films minces avec une viscosité proche de celle de l'eau volumique. Mais il existe encore de nombreuses contradictions dans les conclusions faites sur la mobilité de l'eau

VI] Une explication théorique de la dynamique et de la structure de l'eau interfaciale : Modèle de Percolation.

La structuration de l'eau relèverait d'un effet quasi épitaxial dans lequel la structure de l'eau physisorbée serait imposée par la présence de sites spécifiques d'adsorption capables de former des ponts hydrogènes, qui sont le plus souvent des groupements chimiques OH (hypothèse formulée par [Israelachvili et Pashley 1983]).

Le modèle de percolation mis au point par [Stanley et Teixeira 1980] apporte une explication sur la formation du réseau de liaison H dans l'eau liquide. Ce modèle est un modèle continu de l'eau dans lequel l'eau liquide est constituée d'un réseau aléatoire de liaisons hydrogènes subissant à chaque instant des ruptures et des reformations. On distingue 5 catégories de molécules en fonction du nombre de liaisons H dans lesquels elles sont engagées (C_0 à C_4). Malgré son apparente "simplicité" le modèle de percolation permet d'expliquer les propriétés thermodynamiques de l'eau jusque dans le domaine de surfusion. Mais ce qui nous intéresse plus particulièrement ici c'est qu'il montre en deux points importants comment le renforcement des liaisons H favorise la formation de structure tétraédrique :

1) Plus la probabilité de former une liaison H est élevée et plus la fraction de molécule d'eau engagée dans quatre liaisons H est importante. Il est important de noter que le modèle exprime la connectivité des molécules sans rien présumer de la position des atomes et donc de la configuration dans laquelle sont engagées les molécules. Il est pourtant très tentant d'associer la présence de quatre molécules voisines liées par une liaison H à une configuration tétraédrique.

2) Par percolation plus une molécule a de voisines tétracoordonnées plus elle a de chance de donner elle-même ce nombre de liaison. L'espèce C_4 se propage de proche en

Chapitre II

proche et les molécules ont tendance à s'associer entre elles sans être guidée par un terme énergétique.

Ce modèle peut aider à comprendre ce qui se passe lorsque l'eau est confinée. Des mesures de diffusion incohérente de neutron quasi-élastique montrent qu'à température ambiante l'eau confinée dans du Vycor (taille de pore $\sim 1\text{nm}$) se comporte comme l'eau surfondue du point de vue de la diffusion des molécules [Bellisent-Funel et al. 1995]. [Dore 2000] montre à partir des expériences de diffusion de neutrons, que le facteur de structure de l'eau confinée est identique à celui de l'eau volumique surfondue. Le temps de résidence de l'eau, défini comme le temps de passage d'une molécule appartenant à une population ayant au moins 2 liaisons intactes (non diffusante) à une population ayant au maximum 1 liaison intacte (diffusante), est similaire à celui de l'eau liquide bulk à 0°C [Teixeira et al. 1997]. L'eau vicinale montre donc des similitudes avec l'eau volumique dans le domaine de la surfusion. La forte intensité de la liaison H entre la première couche d'eau adsorbée et les OH de surface supprime un degré de liberté à la molécule ce qui signifie, dans le cadre du modèle de percolation, que la population de molécule ayant plus d'une liaison intacte augmente. Le modèle de percolation permet de comprendre pourquoi le temps de résidence augmente et donc pourquoi la dynamique de l'eau ralentit [Teixeira et al. 1997]. L'eau surfondue peut être un bon analogue d'eau interfaciale et le modèle de percolation permet d'expliquer efficacement la dynamique de formation de la liaison H dans l'eau interfaciale en utilisant uniquement des arguments statistiques.

Même si la percolation n'est pas guidée par un terme énergétique, le champ de surface peut avoir un effet sur un des paramètres fondamentaux qui dicte la percolation, c'est à dire la probabilité de former une liaison intermoléculaire. Le champ de surface directionnel peut atténuer l'effet de l'agitation thermique, stabiliser la molécule d'eau, diminuer la probabilité de rompre la liaison H et la renforcer par effet coopératif. Dans le modèle de percolation l'augmentation de la probabilité de former une liaison H entraîne une augmentation de la population de molécules donnant quatre liaisons H.

D'autres phénomènes s'ajoutent et nous ramènent à la question de la spécificité des surfaces. Par exemple l'électronégativité des cations de surface peut aussi faire varier la polarisation des groupements OH et par conséquent l'intensité des liaisons H [Takeda et Fukawa 2005]. La densité et la répartition des groupements hydrophiles de surface peuvent aussi participer à la construction épitaxiale de l'interface. Ce que nous pouvons retenir c'est

que les similitudes entre l'eau confinée et l'eau à basse température (liquide volumique surfondue ou glace, selon les auteurs) permettent de faire l'analogie entre les effets de confinement et les effets de refroidissement de l'eau.

VII] Conséquences sur les interactions solide-solution.

Que ce soit avec des arguments théoriques ou avec des mesures, on ne cesse de souligner la différence de l'eau interfaciale avec l'eau volumique et son importance dans le milieu naturel. La question qui intéresse le géochimiste concerne la possibilité, l'intensité et la nature des réactions entre l'eau adsorbée/confinée et le solide. Rappelons que la pression de disjonction est un paramètre thermodynamique très utile pour comprendre et exprimer les conditions de formations et de stabilité des films d'eau. En revanche, elle ne permet pas de savoir à partir de quelle épaisseur le film est actif chimiquement et peut altérer une surface. Une des difficultés du problème réside dans la connaissance de la dimension des systèmes interfaciaux et du passage entre un système surfacique et un système volumique. Concrètement dans des conditions de température et d'humidité données, quelle est l'épaisseur du film d'eau adsorbée ? A partir de quelle taille de pores l'eau est-elle confinée ? A partir de quelle limite l'eau du film devient-elle active chimiquement ?

VII-1) Epaisseur ou taux de recouvrement d'eau adsorbée.

La sensibilité de l'IR aux modifications d'interactions intermoléculaires en fait un outil de choix dans l'étude de l'eau interfaciale. Cette sensibilité est à double tranchant, d'un côté la complexité des spectres qui en résulte rend l'analyse très qualitative. Mais de l'autre elle permet de comparer presque directement les observations et de mettre en évidence les différences entre l'eau de surface et l'eau volumique. Le passage d'un type d'eau à l'autre peut être observé grâce à cette méthode, c'est une des raisons pour laquelle de nombreuses études ont été menées en infrarouge et c'est la raison principale de notre choix. .

[Foster et Ewing 2000] ont enregistré les spectres IR en transmission de l'eau adsorbée sur du NaCl (001) en fonction de la pression de vapeur et ont trouvé que l'eau était liquide à 40% d'HR à 24°C, c'est à dire très proche de la formation complète de la monocouche. Ces observations sont reproductibles pour un éventail de température variant de -30° à +30°C.

L'eau ne mouille pas les surfaces «propres», c'est à dire non hydroxylées, d'oxydes de magnésium. Même à 90% d'humidité relative seulement 5 couches d'eau recouvrent la

Chapitre II

surface. Le spectre IR de l'eau adsorbée à 15°C et à 86% HR ressemble beaucoup au spectre de l'eau bulk avec un pic principal à 3600 cm⁻¹, bien qu'il présente un épaulement à 3200 cm⁻¹ plus prononcé. La largeur de bande du stretching est plus grande pour le spectre de l'eau d'adsorption, toujours comparativement au spectre IR de l'eau bulk. Cet «excès» de largeur de bande se voit exclusivement dans la région des faibles nombre d'onde entre 2500 cm⁻¹ et 3200 cm⁻¹ [Foster 2002].

[Sadtchenko et al. 2002] ont étudié le film d'eau adsorbée sur la surface de BaF₂ (111) en utilisant un protocole similaire à celui de [Foster 2000]. Ils soulignent que proche de la monocouche le spectre IR de l'eau est très similaire à celui de la glace I_h.

[Cantrell et Ewing 2001] ont étudié l'eau adsorbée sur une surface de mica (001) en fonction de la pression de vapeur ou du taux de recouvrement statistique θ . Quel que soit le taux de recouvrement les spectres d'eau sur le mica ont un pic maximum d'absorbance à 3350 cm⁻¹. De $\theta = 0,1$ à $\theta = 0,3$ les spectres IR de l'eau adsorbée sont quasiment identiques et ont une allure caractéristique avec une bande principale à 3350 cm⁻¹ mais aussi 4 autres bandes distinctes à environ 3250 cm⁻¹, 3050 cm⁻¹, 2900 cm⁻¹ et 2800 cm⁻¹. Ces bandes s'estompent mais restent visibles à des recouvrements plus grands. Les spectres IR présentés ont été enregistrés à 8,6°C mais les auteurs affirment obtenir des résultats identiques à d'autres températures, sans toutefois préciser lesquelles. Les absorptions entre 3300 cm⁻¹ et 3000 cm⁻¹ sont en accord avec les positions calculées des modes vibrationnels d'hexamères et autres clusters d'ordre plus élevé [Estrin et al 1996]. Les modélisations d'[Odellius et al 1997] montrent que la monocouche d'eau est composée de molécules d'eau en configuration tétraédrique adsorbées sur des couches de mica sous-jacentes. Ces hexagones ont une élévation différente de celle que l'on trouve dans une structure régulière de glace I_h et ont une signature spectroscopique s'étendant autour de 3200 cm⁻¹. L'eau adsorbée retrouve ses caractéristiques bulk en très peu de couches statistiques (pour $\theta=1$, on en est déjà très proche). Cela est dû au fait que la monocouche «réelle» n'est certainement pas encore formée à un recouvrement statistique $\theta = 1$ car l'agrégation de l'eau se fait par paquets sur des sites spécifiques de la surface de mica. C'est sans doute pour cela que l'on retrouve des signatures attribuables à des clusters et que rapidement l'adsorption se fait de molécules d'eau à molécules d'eau plus favorablement que de surface solide à molécules d'eau. Si bien que pour un recouvrement statistique $\theta = 2$ les valeurs d'enthalpie et d'entropie calculée à partir de l'isotherme d'adsorption d'eau sur le mica sont proches de celles de l'eau bulk. Le spectre

Chapitre II

enregistré à $\theta = 2,5$ et correspondant à une HR supérieur à 80% ressemble assez à la modélisation de la bande d'adsorption de l'eau. A cette valeur on se situe dans la branche de condensation capillaire de la dite isotherme.

L'eau d'adsorption a une structure et une dynamique qui lui sont propres mais sur une épaisseur qui ne semble pas excéder deux ou trois couches statistiques soit de l'ordre du nanomètre [Teixeira et al 1997 ; Michot et al. 2002]. Mais dans la majorité des observations faites avec de l'eau pure, l'eau retrouvent rapidement ses propriétés bulk. La stabilité des films minces sur les surfaces hydrophiles est attribuable aux modifications de structure de la couche d'eau interfaciale sous l'action des forces moléculaires et structurales [Churaev 2003]. Si l'eau semble atteindre ses propriétés liquides volumiques en très peu de couche il existe peut être de légères différences difficilement observables ou que l'on ne sait pas interpréter en infrarouge. La méthode isotopique mise en œuvre au chapitre III et IV tend à répondre favorablement à cette proposition. Reste à savoir si ces différences correspondent à des différences significatives de la réactivité de l'eau ?

VII-2) Réactivité de l'interface.

Pour qu'une surface s'altère, il faut que les produits de dissolution soient exportés afin d'entretenir les conditions de sous saturation dans la "phase" aqueuse, pour cela il faut que la phase soit étendue. Dans la majorité des cas, l'adsorption se fait de façon localisée par empilement de paquets d'eau sur la surface (que nous appellons "patches" ou îlots) au niveau des sites spécifiques. Ceci est caractéristique du processus d'adsorption de l'eau et non de la surface. Sur une silice pyrogénique à température ambiante et à 60% HR, 1/3 des silanols de surface est encore sans interaction avec des molécules d'eau alors que l'on décrit l'adsorption d'une double couche statistique [Humbert 1991 ; Carteret 1999]. Des études SPFM (scanning polarization force microscopy) ont montré la présence d'îlots métastables de forme polygonale à température ambiante sur du Mica [Hu 1995 ; Miranda 1998]. La formation préliminaire d'îlots 2D (pour des HR < 50%) et 3D (pour des HR supérieurs) a aussi été suggéré par [Al Hosney et Grassian 2005] pour l'adsorption d'eau sur la calcite. Dans les îlots 2D les molécules d'eau n'ont que des interactions latérales comme si elles appartenaient à une monocouche. Le passage du 2D au 3D se fait par l'établissement d'un réseau de liaison hydrogène tridimensionnel possédant une dynamique équivalente à celle de l'eau volumique. Nous reparlerons de cette notion de 2D/3D dans la discussion du chapitre IV. La surface n'est

Chapitre II

recouverte d'un film d'eau continue, que lorsque ces "patches" entrent en contact et se condensent les uns aux autres.

L'eau pure n'est pas très réactive, elle met du temps pour dissoudre les minéraux. Mais qu'il y ait dissolution ou non on peut se demander comment un état solide et un état liquide peuvent coexister en gagnant une continuité interfaciale malgré le saut de nature ? Ou alors, comment passe t-on d'une phase solide dont la structure est à priori stable à une phase dissoute en solution ? Pour répondre à ces questions il faut s'interroger sur la structure de l'interface et se demander s'il y a une transition brutale ou s'il s'établit une couche diffuse entre le solide et le liquide ? Si la transition est brutale, les 2 partenaires de l'interface sont distincts thermodynamiquement et il faut fournir une énergie d'activation pour les faire réagir. En revanche si la transition se fait à travers une couche diffuse, les deux états (liquide et solide) convergent l'un vers l'autre en structure mais aussi en réactivité. La mise en place de l'interface est alors simultanée à une interaction mutuelle qui abaisse la barrière de potentiel pour activer la dissolution ou la précipitation.

La nature particulière des films d'adsorption laisse supposer des capacités de réactions différentes de celles qui se produisent dans l'eau volumique. Quelques observations renforcent cette hypothèse, par exemple selon [Goodman et al., 2001] l'eau adsorbée sur les particules atmosphériques dissout plus rapidement l'acide nitrique et les quantités dissoutes augmentent même pour certaines particules. Il existe un lien entre la dissolution des minéraux et la structure de l'eau adsorbée [Brown et al., 1999]. On constate un faible taux de solubilité relatif à la faible quantité d'eau ordonnée à l'interface brucite-eau et RuO_2 -eau [Arsic et al., 2004a]. C'est l'inverse avec l'interface KDB (potassium di-hydrogen phosphate)-eau [Reedjik et al., 2003] et NaCl (100)-eau [Arsic et al., 2004b], qui montrent une forte structuration bien corrélée avec leur forte solubilité. Si on raisonne uniquement en terme de réactivité de l'eau, la structuration du liquide équivaut à une intensification de la liaison hydrogène et devrait induire une baisse de la réactivité. Ce qui contredit le lien entre hydrophilie et structuration de l'eau vicinal [Tarasevich et al., 2002]. En fait comme l'eau se structure, les solides semblent s'amorphiser avec une hydratation des ions de surface similaire à leur solvatation en solution [Kerisit et al. 2005]. Les observations faites sur l'alumine [Eng et al. 2000]³ et la structuration

³ Voir aussi [Bokern et al. 2002]

Chapitre II

de l'eau sur les surfaces hydrophiles alimentent ce scénario d'action réciproque ou d'interaction mutuelle de l'eau et du solide. [Cabrera-Sanfeliu 2006] montre par DFT (density functional théorie) que la déliquescence de NaCl (100) peut se produire avec une monocouche d'eau et que dans certaines configurations les ions Cl⁻ peuvent émerger spontanément à la surface dans la couche d'eau. [Crupi et al., 2004] montrent que la fonctionnalité des protéines semble être inhibée lorsque le niveau d'hydratation décroît.

En plus de ces quelques travaux, on sait par exemple que la conductivité électronique est favorisée par la structuration et l'orientation des molécules à l'interface. Nous pouvons donc penser que d'un point de vue global, les réactions de type redox (transferts d'électrons) sont probablement modifiées (pour ne pas dire améliorées) à l'interface.

VIII] Les points particuliers que développe la thèse.

La première question que nous nous sommes posée est de savoir si l'eau de film possède définitivement des caractéristiques spectrales (structurales) qui lui sont propres ? Nous avons cherché à valider l'utilisation d'une méthode d'observation capable de donner un signal moyen de l'état de l'eau adsorbée, pour éviter d'avoir à étudier des interactions spécifiques entre l'eau et la surface.

Les méthodes optiques sont sur ce plan très avantageuses et nous proposons au chapitre III une étude de la structuration de l'eau par IR. Pour la réaliser, nous avons utilisé la réflectance diffuse sur des poudres d'oxydes de façon à obtenir un signal moyen de l'eau présente dans un milieu pulvérulent à grains fins. L'utilisation de poudre fine permet de multiplier le nombre d'interfaces traversées et augmente les chances d'observation. De plus l'assemblage aléatoire des grains dans une poudre reproduit en partie la complexité d'un sol en permettant, entre autres, la présence d'eau capillaire et d'eau adsorbée. Nous verrons que la simplicité de la technique permet d'envisager des études comparatives entre des surfaces de nature très différentes, allant des surfaces hydrophiles aux surfaces hydrophobes. Combinée avec l'utilisation de supports modèle comme la MCM-41, la réflectance diffuse permet une observation directe du signal de l'eau confinée ce qui ouvre des perspectives sur l'étude du confinement et des effets de seuils, c'est à dire sur la portée du champ interfacial.

Le travail présenté au chapitre IV est basé sur l'étude du fractionnement isotopique en hydrogène entre l'eau adsorbée sur des tubes de silices poreux et la vapeur. Le dispositif permet de faire varier l'humidité relative jusqu'à la condensation de l'eau dans les petits pores

Chapitre II

de 10 nm, largement majoritaire dans la distribution porale des tubes utilisés. L'expérience ainsi menée permet d'étudier les 2 situations interfaciales que nous avons distinguées au début de ce chapitre à savoir l'adsorption et le confinement.

Dans le chapitre V, nous essayons de déduire les fréquences de vibrations du stretching OH de l'eau à partir de deux modèles théoriques du fractionnement. L'objectif est de coupler "quantitativement" les résultats IR et isotopiques et de montrer la cohérence des observations faites à partir de deux méthodes différentes.

Pour finir, nous donnerons les conclusions et surtout les perspectives de ce travail exploratoire.

Chapitre III

Etude des variations du stretching OH de l'eau adsorbée sur des poudres d'oxydes et confinée dans une matrice silicatée mésoporeuse de type MCM-41.

L'IR est une méthode suffisamment sensible pour enregistrer les différences de propriétés optiques entre l'eau bulk et l'eau interfaciale. En particulier, les modifications spectrales observées dans la région des modes d'étirements de l'eau (IR moyen) nous renseignent sur la «structure» de l'eau ou pour être plus précis sur l'intensité des liaisons hydrogène. Le lien entre la fréquence de vibration OH et l'intensité des liaisons hydrogène a été établi depuis longtemps par [Nakamoto et al. 1955] et fait de la position du stretching OH un paramètre d'observation pratique pour évaluer, au moins en relatif, l'intensité des liaisons H dans l'eau.

Nous avons choisi de travailler sur des poudres de façon à travailler dans des conditions qui s'apparentent à celles que l'on peut trouver dans un sol. Ces conditions concernent principalement les différents types d'eau que l'on peut y rencontrer grâce à une distribution porale assez large dans laquelle on peut avoir de l'eau capillaire aux joints de grains et adsorbée sur la surface des particules solides. Nous avons cependant choisi de simplifier au maximum les conditions d'analyse pour faciliter l'interprétation des résultats et limiter le nombre de paramètres pouvant nous empêcher d'isoler le signal d'eau de film. Nous avons utilisé des poudres de grande pureté et dont la finesse des grains (diamètre approximatif de l'ordre du micron) nous a permis d'optimiser l'observation du signal IR en multipliant le nombre d'interfaces traversées par le faisceau IR. Les objectifs étaient d'attribuer un signal caractéristique moyen de l'eau adsorbée et de pouvoir distinguer l'eau de film de l'eau volumique. Louis d'Hendecourt de l'institut d'astrophysique spatiale d'Orsay a mis à notre disposition un spectromètre infrarouge performant avec lequel nous avons étudié les spectres en réflectance diffuse de l'eau adsorbée sur des poudres d'oxydes et confinée dans une matrice silicatée du type MCM-41. Avec ces poudres nous avons la possibilité d'observer une distinction expérimentale entre les effets d'adsorption et les effets de confinements, distinction qui n'est pour le moment que théorique.

Chapitre III

Avant de présenter les résultats expérimentaux nous allons commencer par quelques généralités sur l'IR et les spécificités de la méthode employée qui serviront à mieux comprendre l'interprétation des résultats.

I] Généralités sur l'IR.

I-1) Intérêt de l'IR.

Les fréquences IR correspondent aux fréquences de vibrations d'atomes ou de groupes d'atomes dans les molécules. Les techniques infrarouges constituent un bon moyen d'analyse chimique de la matière puisque chaque groupe moléculaire isolé à une fréquence de résonance mécanique propre dépendant de sa masse réduite (équations 3-4 ; 3-5). Si la position des bandes d'absorption IR nous renseigne sur les groupements présents dans l'échantillon une analyse plus fine de la forme des bandes, (largeur de la bande, aire des pics) peut nous donner des indications sur l'environnement de ces molécules. Le mode d'étirement de l'eau ou "stretching" est sensible aux changements de structure ou de configuration des molécules. Le lien entre les énergies d'interactions intermoléculaires (énergies de liaisons hydrogène) et les fréquences du stretching OH est utilisé pour interpréter les modifications du spectre d'absorption en terme d'affaiblissement ou de renforcement des interactions entre les molécules.

I-2) Modèle de l'oscillateur harmonique.

Dans ce modèle la liaison chimique entre 2 atomes est représenté par système équivalent composé d'un ressort fixe de constante de raideur k au bout duquel peut se mouvoir une masse réduite μ . Les vibrations des atomes autour de la position d'équilibre sont représenté par une fonction harmonique. L'approximation harmonique est valable pour les bas niveaux d'énergies qui sont les états les plus peuplés à basse température et température ambiante. Elle correspond à un développement en série au second ordre autour du potentiel d'équilibre (fond du puit de potentiel).

$$V(r) = V(r_{\text{équilibre}}) + V'(r_{\text{équilibre}}) (r - r_{\text{équ}}) + 0,5 V''(r_{\text{équ}}) (r - r_{\text{équ}})^2 + \dots \quad (3-1)$$

A la distance d'équilibre le potentiel est minimum et la dérivée première s'annule. En arrêtant le développement au second ordre (approximation harmonique) on obtient un potentiel de la forme (Fig. 3-1):

Chapitre III

$$V(r) = V(r_{\text{équilibre}}) + 0,5 V''(r_{\text{équ}}) (r-r_{\text{équ}})^2 \quad (3-2)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger donne des états d'énergies quantifiées :

$$E_n = (n+1/2) h\nu \quad (3-3)$$

n est le niveau d'énergie : $n \in \{N/[0;+\infty]\}$, h est la constante de Planck. La fréquence ν dépend de la masse réduite et de la constante de force de l'oscillateur suivant la relation :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3-4)$$

k est la constante de force qui, dans l'approximation harmonique, est uniquement dépendante de la configuration électronique de la molécule et par conséquent indépendante des isotopes présents. μ est la masse réduite du système a 2 atomes 1 et 2 :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3-5)$$

On voit que le niveau d'énergie fondamentale E_0 , premier niveau peuplé, n'a pas une énergie nul. Même a la température du zéro absolu les molécules ont une énergie de vibration résiduelle appelée "énergie de point zéro" (ZPE). Le ZPE d'une molécule est la somme de toutes les énergies fondamentales de chacun des modes de vibrations. Cette énergie joue un rôle fondamental dans les phénomènes de fractionnement isotopiques à l'équilibre que nous étudierons au prochain chapitre.

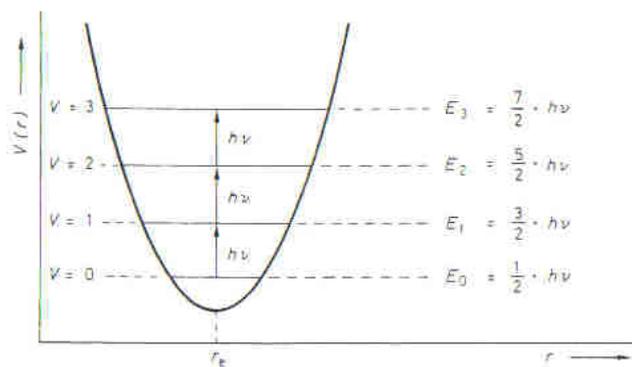


Figure 3-1 Représentation du potentiel harmonique de vibration en fonction de la distance de liaison et des 4 premiers niveaux d'énergie. r_e est la distance d'équilibre.

I-2-1) Anharmonicité.

Il peut y avoir un écart entre les valeurs des fréquences observées et celles obtenues par le calcul à partir du modèle harmonique. Cette anharmonicité mécanique apparaît lorsque les forces de rappel ne sont pas proportionnelles aux déplacements c'est à dire que la loi de Hook : $F=kx$ n'est plus valide.

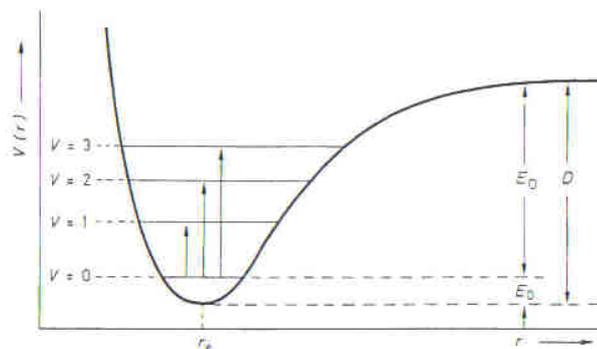


Figure 3-2 Représentation d'un potentiel anharmonique. L'écart entre les niveaux d'énergie se resserre. E_0 est l'énergie fondamentale (entre les pointillés) et. E_D est l'énergie de dissociation.

On constate pour les niveaux de transition élevés un écart de plus en plus significatif entre les fréquences de vibration observées et les fréquences harmoniques calculées $\nu_n = (n+1)\nu_0$. L'anharmonicité est causée par la différence entre la forme du potentiel "réel" et celle du potentiel harmonique (Fig. 3-2)

I-3) Règle d'absorption-modèle classique de la spectroscopie.

Soit une molécule dans un champ de radiation électromagnétique dont le champ électrique est polarisé et oscille à la vitesse angulaire ω :

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_1.t) \tag{3-6}$$

(les vecteurs sont représentés par une lettre en gras : notation anglaise).

La molécule possède un moment dipolaire total, μ_{tot} donné par :

$$\mu_{tot} = \mu_p + \mu_i = \mu_p + \alpha.E \tag{3-7}$$

où μ_p est le moment dipolaire permanent de la molécule et μ_i le moment dipolaire induit, α étant le tenseur de polarisabilité de la molécule. Les moments dipolaires permanents

Chapitre III

et induits changent avec les mouvements de vibration de la molécule. μ_p et α peuvent être développés en série de Taylor autour de la position d'équilibre.

$$\begin{aligned}\bar{\mu}_p &= \bar{\mu}_p(0) + \sum_{n=1}^{3N-6(5)} \left(\frac{\partial \bar{\mu}_p}{\partial q_n} \right)_0 \cdot q_n + \dots \\ \bar{\alpha} &= \bar{\alpha}(0) + \sum_{n=1}^{3N-6(5)} \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial q_n} \right)_0 \cdot q_n + \dots\end{aligned}\quad (3-8)$$

où $\mu_p(0)$ et $\alpha(0)$ sont le moment dipolaire permanent et la polarisabilité à la position d'équilibre, $q_n=0$ du mode normal n décrit comme un oscillateur harmonique:

$q_n(t) = q_{n0} \cos(\omega_{vib,n} \cdot t)$ q_{n0} est l'amplitude et $\omega_{vib,n}$ la vitesse angulaire du n -ième mode de vibration. En injectant cette expression dans le développement limité au 1^{er} ordre on déduit l'expression de μ_{tot} (pour retrouver cette expression il faut aussi se rappeler que $\cos a \cdot \cos b = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$):

$$\begin{aligned}\mu_{tot}(t) &= \bar{\mu}_p(0) + \sum_{n=1}^{3N-6(5)} \left(\frac{\partial \bar{\mu}_p}{\partial q_n} \right)_0 \cdot q_{n0} \cos(\omega_{vib,n} t) + \bar{\alpha}(0) \cdot \bar{E}_0 \cos(\omega_l t) \\ &+ \frac{1}{2} \bar{E}_0 \sum_{n=1}^{3N-6(5)} \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial q_n} \right)_0 \cdot q_{n0} \left[\cos(\omega_l + \omega_{vib,n}) t + \cos(\omega_l - \omega_{vib,n}) t \right]\end{aligned}\quad (3-9)$$

Le deuxième terme à la droite de cette équation représente un dipôle oscillant à la fréquence de vibration $\omega_{vib,n}$. Ce dipôle peut émettre ou absorber des radiations à cette même fréquence, dans ce cas dans l'IR. Ce terme représente donc l'absorption et l'émission IR. On voit que pour avoir une absorption IR, il faut que la vibration soit accompagnée d'une variation du moment dipolaire permanent: $\partial \mu_p / \partial q_n \neq 0$. Seuls les mouvements impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule sont actifs en infrarouge.

A titre indicatif le 4^{ème} terme est un dipôle induit oscillant soit à la fréquence somme de la fréquence de la lumière incidente et de la fréquence propre de la molécule, soit à la fréquence différence. Il est à l'origine de la diffusion Raman anti-Stokes ($\omega_l + \omega_{vib,n}$) et Stokes ($\omega_l - \omega_{vib,n}$) et n'a lieu que si le mouvement de vibration s'accompagne d'une variation de la polarisabilité.

I-4) Modes normaux.

Prenons une molécule de N atomes. Chaque atome possède 3 degrés de liberté, c'est à dire 3 possibilités de mouvements suivant 3 directions définies par un repère orthonormé dont l'origine est le centre de l'atome. Le nombre total de degrés de liberté de mouvement de la molécule est de $3N$. Parmi ces degrés de liberté 6 correspondent à des mouvements d'ensemble de la molécule et se décompose en 3 translations (mouvement au cours duquel tous les atomes se déplacent dans une même direction) et dans le cas le plus fréquent où la molécule est non linéaire en 3 rotations de la molécule. Les $3N-6$ degrés restant sont des mouvements de vibrations, interne à la molécule appelée modes normaux (Fig. 3-3). Un mode normal de vibration d'une molécule est un mouvement synchrone d'atomes qui peut être excité indépendamment des autres modes normaux de vibrations. Autrement dit dans un mode de vibration dit normal, chaque atome dans la molécule vibre avec la même fréquence le long des coordonnées normales et tous les atomes passent simultanément par leurs points d'équilibres. Pour étudier un système contenant n molécules il faut définir un jeu de $6nN$ coordonnées. L'introduction d'un système de coordonnées interne à la molécule basé sur ses mouvements de déformations ou de cisaillements permet de simplifier le problème. Le nombre de coordonnées est de cette façon réduit à $6N$. Le principal avantage des modes normaux se trouve dans le fait que la solution de l'équation de Schrödinger se divise naturellement en $3N-6$ équations indépendantes où N est le nombre d'atomes de la molécule. Chacune de ces équations est en effet associée à une vibration de la molécule et comme les modes normaux peuvent être excités indépendamment les uns des autres, ils peuvent apporter séparément leur contribution à l'énergie potentielle et cinétique totale. L'énergie du système est égale à la somme des énergies et la fonction d'onde totale est le produit des fonctions d'ondes de chaque mode normal.

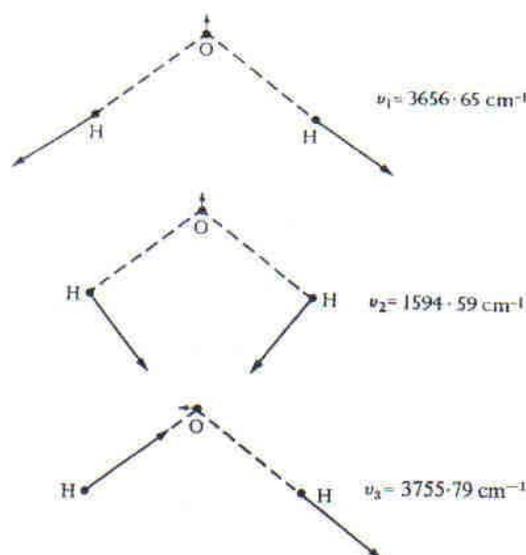


Figure 3-3 Les 3 modes normaux de la molécule d'eau, à droite les nombres d'ondes (en cm^{-1}) correspondant aux vibrations de la molécule isolée en phase vapeur [Eisenberg et Kauzmann 1969].

I-5) Bandes harmoniques et de combinaisons.

On appelle harmoniques ("overtones") les vibrations mettant en jeu les multiples d'une seule vibration fondamentale et bandes de combinaisons ("combinations") les combinaisons linéaires de différents types de vibrations.

On observe ces bandes dans le proche IR, elles sont de 30 à 100 fois moins intenses que les fondamentales, mais on les mesure facilement en réflexion. On peut les utiliser pour étudier des substances fortement absorbantes ou très concentrées dans l'échantillon car leur faible intensité permet d'utiliser des chemins optiques plus longs que ceux permis avec les bandes fondamentales de fortes intensités. Du point de vue de l'analyse quantitative cela peut éviter les problèmes liés à la saturation des bandes d'absorption. De plus leurs absorbances restent sensiblement égales à la concentration des produits étudiés. En réflexion, les faibles coefficients d'extinction de ces bandes impliquent de plus faibles distorsions des spectres. Les phénomènes d'optiques étant atténués cela permet de mettre plus directement en relation la forme des bandes avec l'environnement des molécules. Il est donc possible d'étudier les vibrations d'un groupe d'atomes sur un spectre de longueur d'onde ne se limitant pas seulement à l'IR moyen mais aussi dans le proche IR. Dans l'IR moyen ($2.5\text{-}15\mu\text{m}$) ces bandes sont masquées par les bandes fondamentales et sont donc peu étudiées, de plus leur présence contribue à complexifier la bande fondamentale. Dans notre étude expérimentale nous enregistrons des spectres infrarouges de poudres très hydratées ce qui conduit parfois à

une saturation du signal de l'eau ou a une bande très intense. Si nous procédons par la suite à une étude quantitative, le domaine du proche IR pourrait s'avérer intéressant.

L'intensité des bandes harmoniques tout comme celle des fondamentales peuvent être modifiées par les phénomènes de résonance, par exemple la résonance de Fermi, qui couple des vibrations de fréquence voisine et joue un rôle important.

I-6) Résonance de Fermi.

Lorsque 2 bandes ont des fréquences de vibrations très proche elles peuvent entrer en résonance, c'est le cas par exemple, des modes ν_1 (stretching symétrique, voir fig. 3-1) et $2\nu_2$ (1^{ère} harmonique du bending) de l'eau. Plus la différence d'énergie entre les 2 modes est faible et plus la résonance est intense. Pour déterminer expérimentalement la présence d'une bande de vibration fondamentale ou de résonance, on procède à une analyse des spectres en température. Une augmentation de la température va déstabiliser les liaisons hydrogènes et va déplacer les bandes. Dans la région des vibrations de valence (ν_1), le déplacement des bandes vers les hautes valeurs de nombre d'onde est indicatif d'un affaiblissement des liaisons hydrogènes par contre dans la région des vibrations de déformation de l'eau (ν_2), la dépendance en température est inversée. Si on observe une diminution d'intensité de la bande avec l'élévation de la température, il s'agit probablement d'une résonance de Fermi, on doit observer le comportement inverse en diminuant la température. Les phénomènes de résonances entre les modes sont très important et expliquent en partie la morphologie du stretching OH [Eisenberg et Kauzmann 1969 ; Scherer 1978], nous verrons cela plus en détail dans la partie III consacrée à l'absorption IR de l'eau.

II] Reflectance diffuse.

Les méthodes classiques de transmission analysent le spectre IR de matériaux dilués dans des pastilles de KBr ou de CSi qui sont des substances hydrophiles et donc susceptible de contenir de l'eau ou d'en absorber. La vitrification par compression du KBr (ou du CSi) pour former des pastilles pose des problèmes pour hydrater nos échantillons. Nous perdons aussi avec cette méthode les conditions "idéales" d'observations que présente un milieu pulvérulent. Seules les méthodes d'analyse en réflexion permettent d'étudier des poudres. L'institut d'astrophysique spatiale d'Orsay (IAS) a mis à notre disposition un spectromètre IR

dont les caractéristiques principales sont exposées dans la partie expérimentale et un kit de réflectance diffuse.

Le principe de cette spectroscopie est simple, quand les photons pénètrent dans un milieu matériel certains sont absorbés et d'autres diffusés une ou plusieurs fois. Ceux qui sont diffusés à la surface sont détectés, c'est ce qui rend possible la spectroscopie par réflexion. En réflectance diffuse, on analyse le faisceau IR retrodiffusé hors du plan de réflexion, ce qui évite de récupérer la composante spéculaire réfléchi en surface ne comportant aucune information sur la chimie du substrat (Fig.3-4).

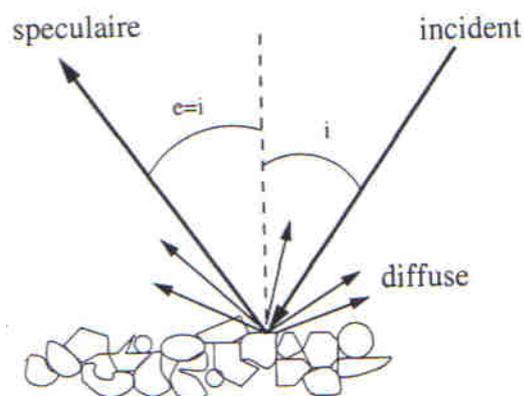


Figure 3-4 Lumière incidente sur un grain, une partie est réfléchi directement par la surface (composante spéculaire) une autre partie pénètre dans les grains et dans le sol [Le bras 2001].

La méthode a l'avantage de ne pas nécessiter de préparation particulière, mais s'il est vrai qu'elle améliore aussi l'observation du signal, l'interprétation des spectres peut s'avérer parfois compliqué pour des raisons que nous allons évoquer par la suite. Pour l'ensemble des généralités sur la méthode je me suis inspiré de [Bonello 2001; Le bras 2001].

II-1) Spécificités de la technique.

A l'interface entre un solide (noté 2 sur la Fig. 3-5) et son milieu environnant (noté 1) un rayon incident peut, soit être réfléchi en surface, soit être transmis. A la sortie du grain le rayon transmis peut à nouveau être transmis ou réfléchi.

Dans une poudre cette situation se produit un grand nombre de fois. Lorsque le rayon est transmis, son facteur de transmission ne dépend que de la longueur d'onde λ et de l'épaisseur traversée d :

$$T(\lambda) = e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (3-10)$$

Chapitre III

α est fonction du coefficient d'absorption du solide k_2 et de la longueur d'onde :

$$\alpha = 4\pi k_2 / \lambda. \quad (3-11)$$

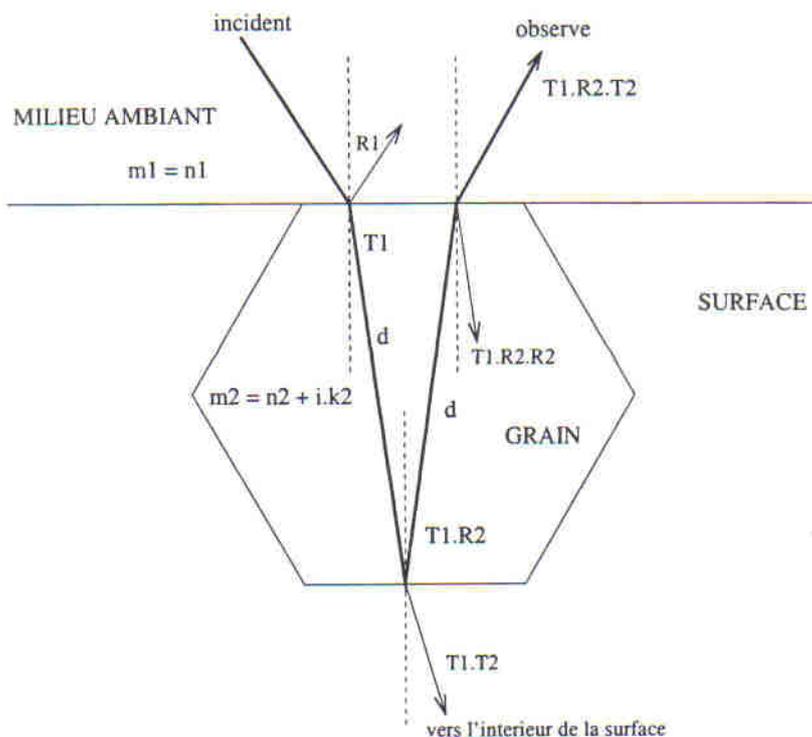


Figure 3-5 Trajet d'un photon dans un grain hexagonale. Le coefficient de transmission du milieu ambiant 1 vers le grain 2 est noté T_1 (T_2 si le photon va de 2 vers 1). Idem pour la réflexion notée R [Le bras 2001].

Le facteur de réflexion est dépendant de l'indice complexe du grain et du milieu environnant. La Fig. 3-5 représente le cas le plus simple dans lequel un rayon lumineux provenant d'un milieu d'indice n_1 a une incidence normale sur la surface plane d'un matériau d'indice réel n_2 et imaginaire k_2 . Le facteur de réflexion R_1 s'exprime par la relation :

$$R_1 = \frac{\left(\frac{n_1}{n_2} - 1\right)^2 + \left(\frac{k_2}{n_2}\right)^2}{\left(\frac{n_1}{n_2} + 1\right)^2 + \left(\frac{k_2}{n_2}\right)^2} \quad (3-12)$$

Si $k_2 \ll n_2$ la réflexion est dite vitreuse. Mais si k_2 n'est plus négligeable devant n_2 , R peut devenir important, on parle de réflexion métallique par analogie avec les métaux qui possèdent des indices d'absorption élevés et sont très réfléchissants.

Les formules de Fresnel donnent la proportion exacte du rayonnement réfléchi et transmis en fonction de l'angle d'incidence et de la polarisation du rayon incident. Les spectres

Chapitre III

obtenus en réflectance diffuse ne sont donc pas uniquement des spectres d'absorption comme c'est le cas en transmission. Il s'agit de spectres de diffusion (ou d'émission) contenant certes des informations sur la chimie du solide grâce aux phénomènes d'absorption, mais également dépendant des propriétés de réflexion du milieu.

II-1-1) Non-linéarité.

La loi de Beer utilisée en transmission, met en relation l'intensité initiale I_0 et l'intensité observée I après la traversée d'une épaisseur x de coefficient d'absorption k (formule 3-13)

$$I = I_0 \exp(-kx) \quad (3-13)$$

Elle conduit à une relation linéaire entre le Log (I/I_0) et la concentration en espèce absorbante (Loi de Beer-Lambert). En réflectance, si la diffusion multiple est négligeable, l'atténuation d'intensité lumineuse causée par la traversée d'une distance h s'écrit de façon similaire à la loi de Beer :

$$I/I_0 = \exp(-\alpha_{\text{ext}} x). \quad (3-14)$$

α_{ext} est le coefficient d'extinction :

$$\alpha_{\text{ext}} = N(C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}}). \quad (3-15)$$

N est le nombre de particules par unité de volume et C_{abs} et C_{sca} sont respectivement les sections efficaces d'absorption et de diffusion [Bohren et Hoffman 1998]. L'atténuation n'est plus uniquement due à l'absorption mais aussi à la diffusion. La relation linéaire entre la concentration de matière absorbante et le Log T n'est plus vérifiée. En générale, le chemin optique des photons est aléatoire et on ne connaît ni la profondeur de pénétration exacte du faisceau ni le nombre moyen de réflexions internes. Dans ces conditions on ne peut pas connaître l'épaisseur de matière absorbante traversée. La difficulté d'obtenir des informations quantitatives est un inconvénient majeur de cette technique mais heureusement la méthode présente en contrepartie de gros avantages.

II-1-2) Avantage de la méthode.

Cette méthode est très efficace pour l'analyse qualitative puisqu'elle permet d'observer l'apparition de pics de faible intensité invisible en transmission à cause des faibles quantités de matière absorbante utilisées pour garantir les conditions de transmission de la pastille. Cela

peut s'expliquer par le parcours d'un chemin optique plus long en réflectance qu'en transmission et donc par une profondeur de pénétration moyenne plus importante, rendant possible l'apparition de pics relatifs à des espèces en faible concentration ou ayant de faibles coefficients d'absorption. D'un point de vue pratique, on peut travailler sur des surfaces planes ou sur des poudres. La méthode est non invasive, c'est à dire que l'échantillon n'est ni détruit ni dénaturé pendant l'analyse. Pour finir l'utilisation de cette méthode n'impose aucune préparation des surfaces.

II-2) Paramètres important.

En réflectance, la morphologie des bandes (profondeur, largeur à mi-hauteur...) observée dans le domaine IR de l'eau ne sera pas uniquement dépendante de sa concentration, mais aussi de nombreux paramètres physiques et chimique relatifs à la composition et aux propriétés physique du milieu (taille de grain, géométrie, compacité...).

Le paramètre physique qui a sans doute le plus d'influence sur les spectres en réflectance diffuse est la taille de grain. La quantité de lumière diffusée et absorbée par un grain dépend principalement de sa taille. Plus le grain est gros et plus les photons ont de chance d'être absorbés conformément à la loi de Beer. La réflectance en est affectée par une nette diminution de son intensité. Au contraire plus le grain est petit, plus le processus de diffusion domine ce qui entraîne une réflectance élevée. Simplement, lorsque le rapport surface/volume augmente, il y a moins de volume de matière absorbante et il y a plus de surface réfléchissante. Sur la figure II-6 on voit l'effet de la taille de grain sur les spectres en réflectance.

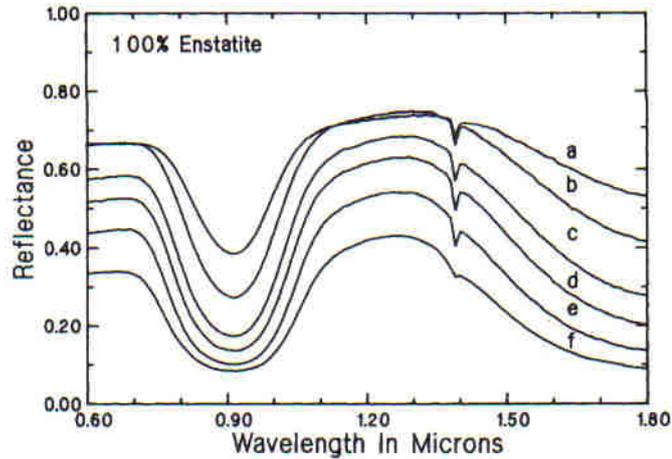


Fig 3-6 Spectre en reflectance d'une poudre d'enstatite composée de grains de taille, a) <25 μm, b) 25-45 μm, c) 45-75 μm, d) 75-125 μm, et f) 250-500 μm. tiré de [Bonello 2001].

Pour les poudres de dimension sensiblement inférieure ou égale à la longueur d'onde d'observation (moyen infrarouge compris entre 2.5 et 15 μm) les modèles quantitatifs utilisés pour le calcul des coefficients d'absorption ne s'appliquent pas. Ces modèles utilisent l'approximation de l'optique géométrique valable pour des paramètres de taille $X \gg 1$, X est le rapport taille de grain / longueur d'onde. Pour les poudres de paramètre de taille inférieur ou égal à 1 l'approche quantitative nécessite l'emploi de modèles de transfert radiatif trop complexes pour être abordés dans le cadre de cette étude.

Pour une documentation détaillée sur les techniques de reflectance et sur les processus de transfert radiatifs on peut consulter [Hapke 1993] et [Griffiths 2002].

II-3) Réflectance absolue.

Pour obtenir la réflectance absolue de l'échantillon il faut éliminer la réponse de l'appareil, pour cela on utilise des références calibrées. Le signal obtenu par le spectromètre noté S_{ref} est le produit de 4 termes dépendant des propriétés de réflectance de l'échantillon et des caractéristiques du spectromètre.

$$S_{ref} = L_s * \tau_{op} * Q * R_{ref}. \quad (3-16)$$

L_s est la luminance, τ_{op} le trajet optique du faisceau, Q le rendement quantique du détecteur, R_{ref} la réflectance de la référence donnée par le fournisseur. La même relation s'établit pour l'échantillon :

$$S_{ech} = L_s * \tau_{op} * Q * R_{ech}. \quad (3-17)$$

Chapitre III

Le rapport des spectres donne:

$$S_{\text{ech}} / S_{\text{ref}} = R_{\text{ech}} / R_{\text{ref}}. \quad (3-18)$$

On obtient simplement la relation qui sert à la réduction des spectres :

$$R_{\text{ech}} = S_{\text{ech}}/S_{\text{ref}} * R_{\text{ref}}. \quad (3-19)$$

La réflectance absolue est obtenue en multipliant le spectre obtenu par la valeur de la réflectance connue du standard, normalement égale à 1 (réflecteur parfait). Cette valeur est étalonnée entre 4000 et 400 cm^{-1} , elle est constante et non absorbante sur cette plage de nombre d'onde.

II-4) Interprétation des spectres en réflectance diffuse.

Les conditions du transfert radiatif dans l'échantillon peuvent affecter artificiellement la forme des bandes et rendre l'interprétation des spectres difficile. La théorie de la réflectance développée par [Hapke 1993] permet de savoir si l'extinction de la lumière est dominée par la diffusion en volume (absorption) ou en surface (réflexion). On peut utiliser une relation clef définie par le produit :

$$\alpha \cdot \langle D \rangle \quad (3-20)$$

ou $\alpha = 4\pi k/\lambda$ (k indice d'absorption, λ la longueur d'onde) est le coefficient d'absorption et $\langle D \rangle$ est le chemin optique moyen que l'on retrouve dans l'expression du facteur de transmission interne $\theta = e^{-\alpha \langle D \rangle}$.

Selon Hapke lorsque $\alpha \cdot \langle D \rangle$ est plus petit que 3, la réflectance est dominée par les faisceaux IR réfractés (transmis) et diffusés dans le volume des particules. Le coefficient d'extinction est dominé par l'absorption et les spectres de réflectance sont similaires à des spectres de transmission.

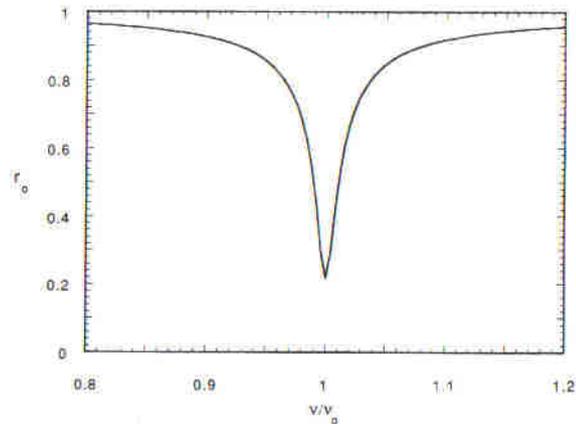


Figure 3-7 Bande de reflectance d'un milieu ayant une bande d'absorption de forme Lorentzienne dominé par la diffusion en volume [Hapke 1993].

Quand $\alpha \cdot \langle D \rangle$ est plus grand que 3 la diffusion se fait par des réflexions multiples en surface. L'extinction est dominée par le processus de diffusion et la réflectance sature dans les régions de forte absorption : le minimum de la bande de réflectance peut devenir plat tandis que les cotés du spectre d'absorption sont élargis par l'effet de multiple diffusion.

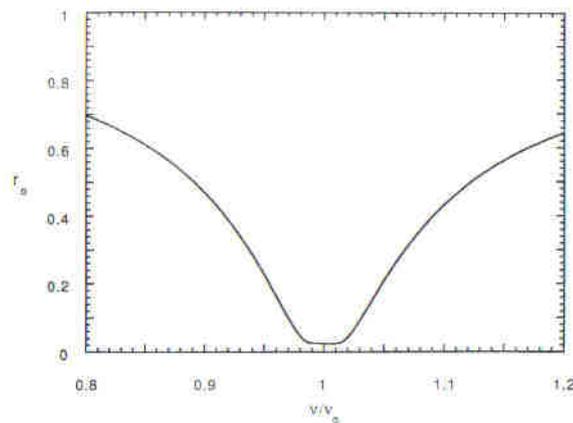


Figure 3-8 Bande de reflectance d'un milieu ayant une bande d'absorption de forme Lorentzienne, cette fois ci la diffusion en surface domine le spectre [Hapke 1993]. Le centre de la bande est à ν_0 .

Si le coefficient d'absorption k est plus grand que 0,1, on a une forte diffusion en surface, la diffusion devient particulièrement sensible aux indices n et k . L'effet de dispersion anormale (les indices $n(\nu)$ et $k(\nu)$ atteignent des maxima pour des fréquences différentes [Hancer et al. 2000]) peut provoquer l'apparition de 2 minima sur les bandes de réflectance de chaque coté du centre de la bande. Dans ce cas de figure on peut "naïvement" être amené à conclure à la présence de 2 bandes mal résolues.

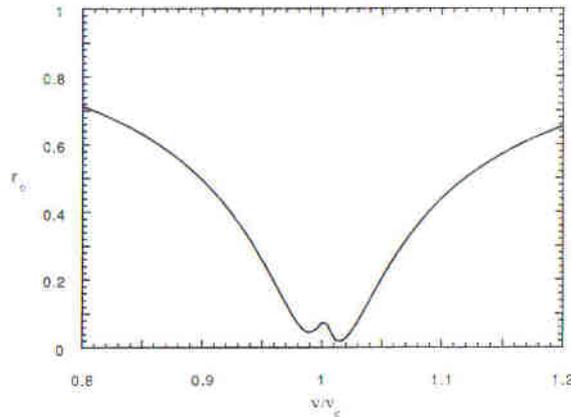


Figure 3-9 Bande de reflectance d'un milieu ayant une bande d'absorption de forme Lorentzienne, cette fois encore c'est la diffusion en surface qui domine le spectre [Hapke 1993]. Le centre de la bande est en réalité à ν_0 .

III] Spectroscopie IR de l'eau liquide.

III-1) Caractéristique IR de l'eau et du groupement hydroxyle.

III-1-1) Propriétés IR de l'eau.

Pour comprendre le spectre IR de l'eau liquide voyons ce qui se passe lorsque l'on passe de la vapeur à l'état liquide. L'eau a 3 modes fondamentaux de vibration, en phase gazeuse elles ont une fréquence (Fig.3-3):

$\nu_1 = 2,738 \mu\text{m}$ soit $3656,65 \text{ cm}^{-1}$ stretching OH symétrique.

$\nu_2 = 6,270 \mu\text{m}$ soit $1594,59 \text{ cm}^{-1}$ bending H-O-H.

$\nu_3 = 2,663 \mu\text{m}$ soit $3755,79 \text{ cm}^{-1}$ stretching OH asymétrique.

Le stretching asymétrique de l'eau ν_1 , théoriquement inactif en IR, est néanmoins observable compte tenu de la différence de phase entre les stretching des deux liaisons OH induisant une variation de moment dipolaire (effet du couplage intramoléculaire).

Le spectre de la vapeur d'eau est composé de raies, les bandes y sont distinctes car les molécules sont sans interactions entre elles (mise à part la présence de quelques dimères). Ce sont les différents couplages entre les modes de rotations et de vibrations des molécules d'eau qui créent la levée de dégénérescence du niveau fondamental, ce qui a pour effet de disperser l'ensemble des transitions possible sur une grande plage de longueur d'onde.

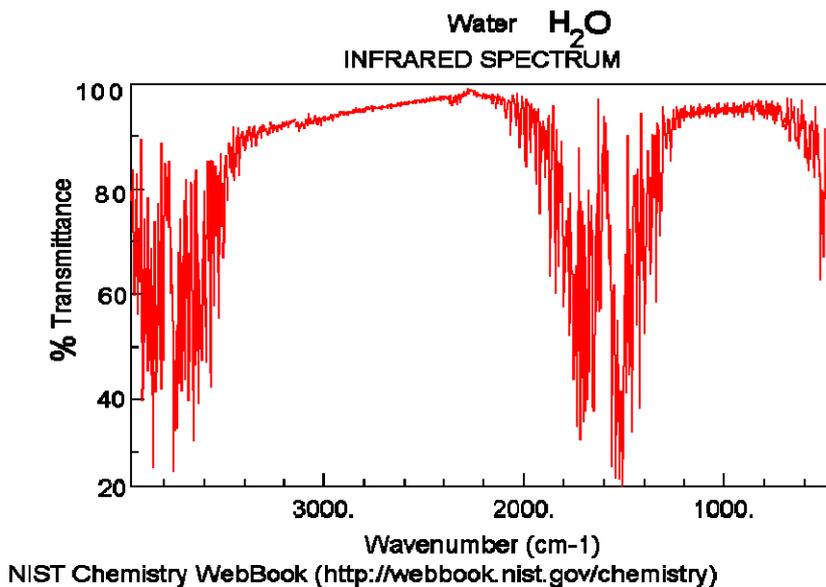


Figure 3-10 Spectre IR de la vapeur d'eau, stretching OH et bending (~1600cm⁻¹).

A l'état liquide ces couplages n'existent plus à cause de la formation des liaisons hydrogène qui décalent les fréquences vers le rouge. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre la liaison hydrogène a pour effet d'allonger la liaison OH ce qui revient à diminuer la fréquence de vibration, ou en d'autre terme à diminuer la constante de raideur k de la liaison OH. Les 3 modes de vibrations de l'eau liquide sont représentées sur la (Fig. 3-11) et tabulés (tableau 3-1):

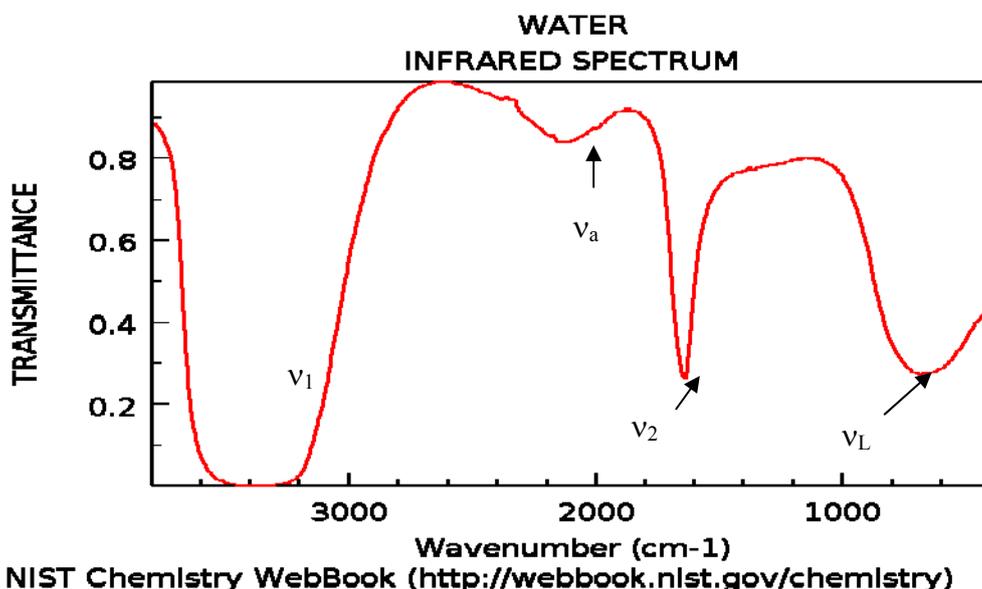


Figure 3-11 Spectre IR de l'eau liquide entre 400 et 4000 cm⁻¹, le nom et la position des bandes sont présentés dans le tableau II-1. La bande du stretching est dite "saturée" elle présente un maximum d'absorption à transmittance nul, ce qui arrive lorsque la quantité de matière absorbante traversée par le faisceau IR est trop importante.

Chapitre III

Les liaisons hydrogènes contraignent les mouvements externes de la molécule. Ces rotations (librations) et translations, libre dans la phase vapeur et maintenant bloquées par la formation du réseau de liaison hydrogène, sont quantifiées (voir Tableau 3-1). Les librations sont très importantes, c'est à cause d'elles que l'eau n'est pas solide à température ambiante. La liaison H vaut environ $3kT$ mais les rotations de la molécule affaiblissent considérablement son intensité si bien que la durée de vie d'une liaison H est de l'ordre de la picoseconde, ce qui explique l'état fluide (voir section III-2 fig.3-13). La bande de libration se déplace, augmente en intensité et en largeur lorsque le nombre de liaisons H augmente. On retrouvera ces quelques informations sur l'IR (et beaucoup d'autres) dans l'ouvrage de référence sur les propriétés de l'eau [Eisenberg et Kauzmann 1969].

Longueur d'onde (cm ⁻¹).	Longueur d'onde (µm).	Type de vibration.	Nom de la vibration.	ϵ (10 ⁻³ cm ² /mol).
193	10.95	translation	V _T	
300-900 (685 à 30°C).	11.11-33.33	Libration (rotation OH)	V _L	
1645	6.08	bending	V ₂	
3280	3.05	Stretching symétrique.	V ₁	54.5
3490	2.86	Stretching asymétrique.	V ₃	62.7
3920	2.55			
2125	4.70	Association.	V _a =V ₂ +V _L -V _T	

Tableau 3-1: modes de la molécule d'eau actifs en IR d'après [Eisenberg et Kauzmann 1969].

III-1-2) Propriétés IR des hydroxyles de surfaces.

La présence de groupements hydroxyles à la surface des minéraux est très fréquente, surtout pour les oxydes. Il est donc important de pouvoir les identifier et de les dissocier de l'eau moléculaire. Les bandes des OH libres de surface, c'est à dire non engagé dans une liaison hydrogène sont caractérisés par leur finesse. Leur position est située entre 3700 et 3750 cm⁻¹ et a été mesurée par réflectance diffuse entre 3742 et 3745 cm⁻¹ sur des poudres de silice, de quartz, de γ -alumine et de feldspaths [Koretsky et al. 1997]. Si les OH de surfaces

Chapitre III

sont dans un site cristallographiques la bande d'absorption peut apparaître n'importe où entre $3745,32 \text{ cm}^{-1}$ ($2,67 \text{ }\mu\text{m}$) et $2898,55 \text{ cm}^{-1}$ ($3,45 \text{ }\mu\text{m}$) [Farmer 1974]. Dès qu'ils entrent en interaction avec une molécule d'eau adsorbée leurs positions se déplacent plus ou moins vers le rouge en fonction de l'interaction avec la molécule [Kiselev et Lygin 1964]. Ce qui est intéressant c'est que le déplacement en fréquence du stretching OH ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) est une fonction linéaire de la chaleur de formation de la liaison ΔQ_a et que la relation prévaut indépendamment de la molécule adsorbée. Le déplacement correspondant à une adsorption d'eau sur de la silice est estimée à 200 cm^{-1} [Anderson 1965; Kiselev 1965]. $\Delta\nu_{\text{OH}}$ est la variation de fréquence des OH libres après adsorption et ΔQ_a est la différence entre la chaleur d'adsorption des molécules adsorbées sur la surface complètement hydroxylée et la chaleur mesurée sur la même surface non hydroxylée. Un déplacement d'environ 200 cm^{-1} causé par l'adsorption d'eau conduit à la formation d'une bande OH situé entre 3400 et 3500 cm^{-1} , ce que l'on observe fréquemment sur les spectres IR des surfaces (voir spectre brut Fig. 3-13). Profitons des ces observations pour ouvrir une parenthèse. Ces faits semblent en contradiction avec les mesures IR de l'eau adsorbée (dont celles faites dans ce travail de thèse) qui montrent que le stretching de l'eau vicinale résonne autour de 3200 cm^{-1} et parfois à des valeurs inférieures. Cela correspond à un déplacement de l'ordre de 400 à 500 cm^{-1} par rapport à la vapeur d'eau. Nous pouvons expliquer cela en argumentant que les premières molécules d'eau adsorbées ne profitent pas du renforcement important de la liaison H par des effets coopératifs, qui n'apparaissent que lors de la formation d'agrégats de molécules.

Le bending métal-OH résonne autour de $10 \text{ }\mu\text{m}$ (1000 cm^{-1}) et est généralement superposé à la raie Si-O intense dans les silicates. Les bandes de combinaisons des vibrations métal-OH et stretching OH se trouvent proche de $2,2\mu\text{m}$ ($4545,45 \text{ cm}^{-1}$) ou $2,3 \text{ }\mu\text{m}$ ($4347,83 \text{ cm}^{-1}$) et sont caractéristiques de la minéralogie [Clarck et Roush 1984].

III-2) Forme des bandes d'absorption.

Les bandes d'absorptions dans le spectre IR de l'eau sont larges, se superposent parfois et ont une dépendance en température complexe. Dans le moyen IR on dénote 3 raisons majeures qui expliquent cela [Falk et Ford 1966]:

1. Les fréquences des deux modes du stretching de l'eau et la bande $2\nu_2$ sont très proches. La superposition de ces 3 modes dans l'IR moyen provoque un élargissement de la bande et l'apparition possible d'une bande de Fermi par résonance entre ν_1 et $2\nu_2$.

Chapitre III

2. L'asymétrie du champ de force de la molécule d'eau liquide réduit sa symétrie effective de C_{2v} vers C_s . Les vibrations ν_1 et ν_3 ne sont plus purement symétrique et asymétrique et peuvent entrer toutes les deux en résonance de Fermi avec la 1^{ère} harmonique de ν_2 ($2\nu_2$).

3. Des couplages intermoléculaires se produisent entre des modes identiques de molécules voisines ce qui est la cause d'un élargissement et de la distorsion des bandes de vibrations (Fig. 3-12). Ces couplages sont en fait des transferts d'énergies par résonance entre les oscillateurs O-H formant le liquide et possédant des fréquences de vibrations très proches.

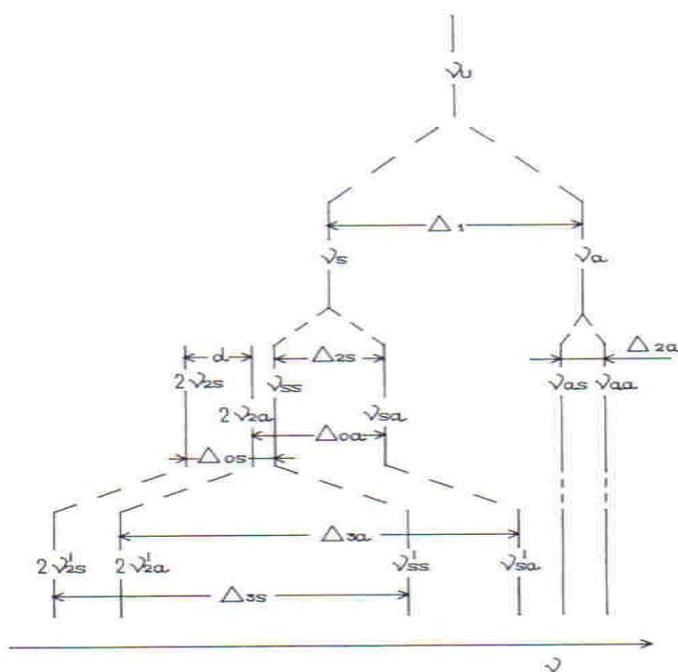


Figure 3-12 Diagramme représentant dans l'ordre, l'influence du couplage intramoléculaire Δ_1 , intermoléculaire Δ_2 et des résonances de Fermi Δ_3 sur la largeur de bande de l'oscillateur OH non perturbé ν_u . [Zhelyaskov et al. 1988].

Il ne s'agit pas de rentrer ici dans le détail de la morphologie des bandes OH mais de souligner que la forme de la bande OH n'est pas entièrement due à la structure de l'eau. On ne peut pas selon le modèle de l'eau que l'on utilise, la traiter en termes de superpositions de bandes attribuables à des clusters ou comme une distribution continue de liaisons H d'intensités différentes, sans tenir compte de ces phénomènes. Pour éliminer une partie de ces phénomènes de couplages on a recours à la spectroscopie isotopique. C'est à dire à l'étude de solutions diluées en isotopes de l'eau permettant d'annuler ou au moins d'atténuer les effets de couplage et permettant de dégager les effets d'origine environnementale.

III-3) Spectroscopie isotopique.

La spectroscopie isotopique étudie les spectres de HOD dilué dans H₂O (si on étudie OD) ou dans D₂O (si on étudie OH). Dans un tel mélange les 3 bandes fondamentales sont bien distinctes, il n'y a pas de résonance de Fermi et pour finir la différence entre les fréquences OH et OD est suffisante pour éviter des interactions par résonances. La liaison OH « diluée » dans D₂O est donc libre de tous couplages intermoléculaires. Dans l'eau liquide le stretching découplé de OH (OH dans HOD) vibre à 3390 cm⁻¹ à 0°C et prend une forme assez diffuse ce qui rend compte d'une grande distribution de liaison H dans le milieu et donc d'une organisation complexe de l'eau. Le stretching de l'eau se déplace vers un maximum à 3220 cm⁻¹ (3.10µm) quand l'eau est sous forme de glace H₂O [Eisenberg et Kauzmann 1969] et se trouve à 3300 cm⁻¹ dans la glace HDO [Majoube 1971 a].

On peut se demander si les molécules de HOD diluées en solution dans D₂O ont les mêmes propriétés que les molécules d'eau dans H₂O? La spectroscopie isotopique et l'utilisation de fréquences découplées permettent de modéliser la bande OH de H₂O et de retrouver les propriétés thermodynamiques de cette dernière. Mais elle est incapable d'en faire autant dans le milieu surfondu [Georgiev et al. 2002]. En d'autre terme le champ produit par le liquide D₂O sur l'oscillateur OH est légèrement différent de celui de H₂O sur OH. Nous avons vu, un peu plus haut (section III-1-2), qu'il existe un lien direct entre les déplacements du stretching et la chaleur d'adsorption. Au début de ce manuscrit nous avons traité du lien entre la spectroscopie et la thermodynamique. Si nous voulons exploiter par la suite ces relations afin de déterminer des propriétés thermodynamique de l'eau interfaciale, nous devons obtenir des données spectroscopiques précises, ce qui peut être fait par la spectroscopie isotopique. Mais la question qui reste posée est de savoir comment tenir compte de la différence de propriétés engendrées par la dilution isotopique. Nous devons donc déterminer quel est le rôle des couplages dans les propriétés thermiques de l'eau.

IV] Etude expérimentale.

Rappelons que les premiers objectifs de cette étude sont simples, d'abord nous cherchons à savoir si la DRIFTS est un outil efficace pour la détection de l'eau interfaciale. Si tel est le cas nous pourrions utiliser cette méthode dans le cadre d'une étude plus vaste visant à étudier les propriétés de structuration de l'eau en fonction du caractère hydrophile/hydrophobe des poudres. Le but étant de vérifier le lien que nous avons souligné

Chapitre III

dans le chapitre I, entre l'hydrophilicité, la structuration du film et la capacité de dissolution de l'eau.

Nous allons présenter en détail les résultats acquis sur 3 poudres, une poudre d'oxyde de fer, d'oxyde de magnésium et une poudre de MCM-41. Les 2 premières poudres servent à étudier l'effet d'adsorption uniquement, l'oxyde de fer est très peu hydroxylée en surface alors que le MgO l'est beaucoup plus ce qui lui confère un caractère plus hydrophile. La MCM-41 est une silice mésoporeuse que nous utilisons pour étudier l'effet confinement sur la structure de l'eau.

IV-1) Protocole.

Les poudres utilisées sont des oxydes synthétiques achetés chez Prolabo et Alpha Aesar. Les fournisseurs garantissent la composition chimique et la pureté de la poudre.

Les poudres sont placées dans une coupelle en acier stockées au moins 24 heures dans une enceinte hermétique saturée en vapeur d'eau. La présence de condensation sur la paroi garantit les conditions de saturation ou de sursaturation. Dans ces conditions nous partons avec un état d'hydratation maximale de la poudre. La coupelle s'installe directement sur le kit de réflectance placé dans le spectromètre IR. On déshydrate la poudre sous un balayage d'air sec à quelques % d'HR. On procède ensuite à l'acquisition des spectres IR au cours de la désorption à des intervalles de temps définis en fonction de la cinétique d'évaporation. Comme l'évaporation est rapide au départ l'intervalle entre 2 acquisitions est de l'ordre de la minute, puis lorsqu'elle ralentit on enregistre le signal toutes les heures ou 2 heures (les temps sont indiqués sur les figures, voir l'article).

L'essentiel du travail est compilé dans l'article suivant publié dans "Journal of Colloid and Interface Science". Suivra une discussion complémentaire ou plus approfondie que celle faites dans l'article.

IV-2) Article publié dans JCIS.

Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy as a tool to characterise water in adsorption/confinement situations

Thierry Richard^{a,*}, Lionel Mercury^a, François Poulet^b, Louis d'Hendecourt^b

^a UMR-CNRS 8148, IDES, Université Paris-Sud, Bât. 504, 91405 Orsay, France

^b UMR-CNRS 8617, Institut d'Astrophysique Spatiale, Université Paris-Sud, Bât. 121, 91405 Orsay, France

Received 15 March 2006; accepted 22 August 2006

Available online 24 August 2006

Abstract

We present experimental data acquired by diffuse reflectance infrared spectroscopy in the mid-IR (4000–400 cm^{-1}), on micrometric-sized mineral grain powders. The spectral evolution of the OH-stretching band is followed when the adsorbed water film is thinned under dry conditions, from high to low hydration states. The IR bands are found to be characteristic of the degree of adsorption/confinement of the liquid water. The OH-stretching band is shifted toward shorter wavenumbers than in bulk water, showing that a significant portion of adsorbed water has a higher intermolecular bonding energy. Complementary treatment of the kinetics of water desorption, varying with the surface forces in the water film, confirms the relationships of these bands with the constrained water state. We distinguish different water types obeying liquid–liquid interactions (free and capillary water) or dominated by solid–water interactions (confined and adsorbed water). Part of this study is devoted to mesoporous silica MCM-41, of interest due to the restricted geometries of its mesopores (4.7 nm) favouring the confined water state. The methodology allows us to distinguish bulk and adsorbed/confined water, using spectral analysis coupled with an understanding of the dynamic behaviour of the desorption process.

© 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: IR spectroscopy; Diffuse reflectance; Adsorbed water; Confinement; Desorption rate

1. Introduction

The nature of water adsorbed on solid surfaces in a given physicochemical environment have been studied for a long time, from ultra-high vacuum conditions on clean and well-ordered crystal surfaces to ambient situations at room temperature and vapour-saturated air on amorphous and/or polycrystalline samples (e.g., [1–8]). These studies have highlighted the important role of the adsorbed layer in the water–solid interactions, the properties of which are not relevant to the bulk liquid properties but to a specific interfacial combination of the solid and liquid properties. Among other techniques, many infra-red (IR) investigations show that water adsorbed on hydrophilic surfaces has stronger intermolecular interactions than bulk water from the first up to the third (statistical) monolayer, the

following overlayers being liquid-like [9–15]. Interfacial water may be distinguished in two forms. The adsorbed water is deposited as a thin film on a solid surface without any influence from other components, especially another solid surface. In the other form, the confined water is located inside solid walls, for instance in finely dispersed colloids or in a thin porous medium. In case of the nanometric confinement, it should be clearly distinguished between capillary water, having bulk properties, and the confined water bridges. Nanometrically-confined fluid has been experimentally studied (e.g., [2,16–35]), and shows properties different from those of bulk water and more or less closer to those of adsorbed water.

Our aim is to determine macroscopic methods distinguishing adsorbed, confined and capillary water from its bulk counterpart in real-type porous media and assess the variability of these spectra with respect to the relative amounts of these three different states. The chosen method is IR spectroscopy for its capability to “read” the molecular states of matter, via a macroscopic IR beam travelling through a thick amount of matter,

* Corresponding author. Fax: +33 01 69 154 917.

E-mail address: richard@geol.u-psud.fr (T. Richard).

that ultimately gives the average properties of the material. Practically, diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) is used on different solid powders first wetted with saturated humid air, then dried by a dry air flow in the spectrometer while recording the IR signal. It offers interesting prospects, recording spectra able to be interpreted in terms of the bulk behaviour of a powdered assemblage.

2. Materials and method

2.1. Materials and configuration

The spectra were recorded with a Brüker IFS-66V Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer with a “Specac” reflectance kit. This kit has a biconical geometry and allows the measurement of only the diffuse component, since the specular reflection is not collected. A global source emitting in the mid-IR was used, with a KBr beam splitter and a DTGS room temperature detector. The diaphragm aperture was 10 mm, the scanning frequency 6–10 kHz, with a Mertz phase correction and a three-terms Blackman–Harris apodisation function. Spectra were taken from 400 to 4000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . The temperature was 21 °C for each experiment.

The synthetic powders were purchased from Prolabo and Alpha Aesar, of guaranteed stoichiometry and purity. As for the surface states, it is explicitly assumed that the present results were obtained on already hydrated/hydroxylated surfaces.

2.2. Measurements

The oxide powders used here are typical materials, that present a lot of advantages such as easy and low-cost availability, well-known properties and surface states spanning hydrophobic to hydrophilic behaviours. The powders were put into a small steel cell without any pressing and stored in a closed container whose atmosphere is saturated with water vapor. After a minimum of 24 h, the saturated powders were placed into the IR spectrometer under a dry air flow while the IR spectrum acquisition was started. Spectra acquired during the five first minutes may be affected by the varying conditions of the atmosphere inside the spectrometer since the purge must be interrupted to install the sample. We can consider that relative humidity (RH) remains constant within the spectrometer after 5 min, because the “atmospheric” bands (water and CO_2) are completely removed after this time. Considering the drying system (purge of the ambient air), the final RH might be still a few percent saturated.

2.3. Data reduction

2.3.1. Spectral study

Each raw reflectance spectrum is converted into an absorbance-like one by a simple arithmetic operation: $A = -\log R$ (Fig. 1a). The conversion from reflectance spectra to real absorbance spectra is complex and often impossible, but the arbitrary conversion used here is supported by some laboratory experiments. Yen et al. [36] used this apparent absorbance and

showed that the logarithmic conversion partly cancels the grain size effect and gives a good correspondence to the adsorbed quantity. They highlighted that “apparent absorbance is reproducible for a constant water content and a varying particle size, while reflectance band depths change with particle size.” The last spectrum collected is taken as a dry reference, and corresponds to a few hours under dry air flow with a possible additional time (another few hours) under complete vacuum pumping. Then the reference and sample absorbance spectra are subtracted from each other (Fig. 1a). This operation removes the solid bands, including the surface OH band(s) and eventually those of the residual molecular water on the surface. Thus, the obtained spectra contain only the adsorbed water component (Fig. 1a) and this relative absorbance is noted $R_d\text{Abs}$ (the index d stands for dry reference). This first treatment step leads to the direct spectral observation of the intermolecular interactions through the position of the absorption bands.

To measure OH relative absorbance area, a baseline intercepting two points of the spectra has to be drawn. The continuum limits are determined by two minima in the $R_d\text{Abs}$ curve and defined as a flat line of nil or low absorbance representing the spectrum without any absorption. The segment used for OH baseline ranges from 2500 to almost 4000 cm^{-1} and strongly depends on the substrate. Absorbance represents the water “quantity” adsorbed on the grain surface, and a $R_d\text{Abs}$ vs time plot indicates the evolution of this water “quantity” through time.

In addition, a second reference state was defined, that is the spectrum recorded at another hydrated state other than that of interest. The difference between an actual spectrum and that of a hydrated reference (that is a spectrum recorded at further but not final time) gives us the spectrum of the water involved in the desorption event defined by the interval time between the two signals (Fig. 1b). This gives the spectral signature of the water that has left the powder, the relative absorbance is then noted $R_h\text{Abs}$ (the index h stands for hydrated reference).

In summary, the spectra of adsorbed water ($R_d\text{Abs}$, Fig. 1a) may result from a mix of the spectra attributed to the different kinds of water adsorbed on the powder. The evaporated water spectra ($R_h\text{Abs}$, Fig. 1b) may be attributed to a distinct type of water leaving the powder during the drying process. This treatment is valuable because it neither affects the presence of the OH-stretching absorption band nor its position.

Raw data can have reflectance values largely exceeding that of the infragold reference used here as the standard (Fig. 1a). It has a plane rough surface, and thus the sample powder must scatter more light than the standard. In this case, the reflectance to absorbance transformation gives a negative absorbance due to the logarithmic relation between absorbance and reflectance. Later, after the data reduction, the signal of the standard is removed by the absorbance difference (i.e., reflectance ratio), this then is of no consequence.

2.3.2. Kinetics of desorption

In a second step, a dynamic view of the water desorption can be revealed by differentiating the relative absorbance with respect to time. The first objective is to detect a possible threshold

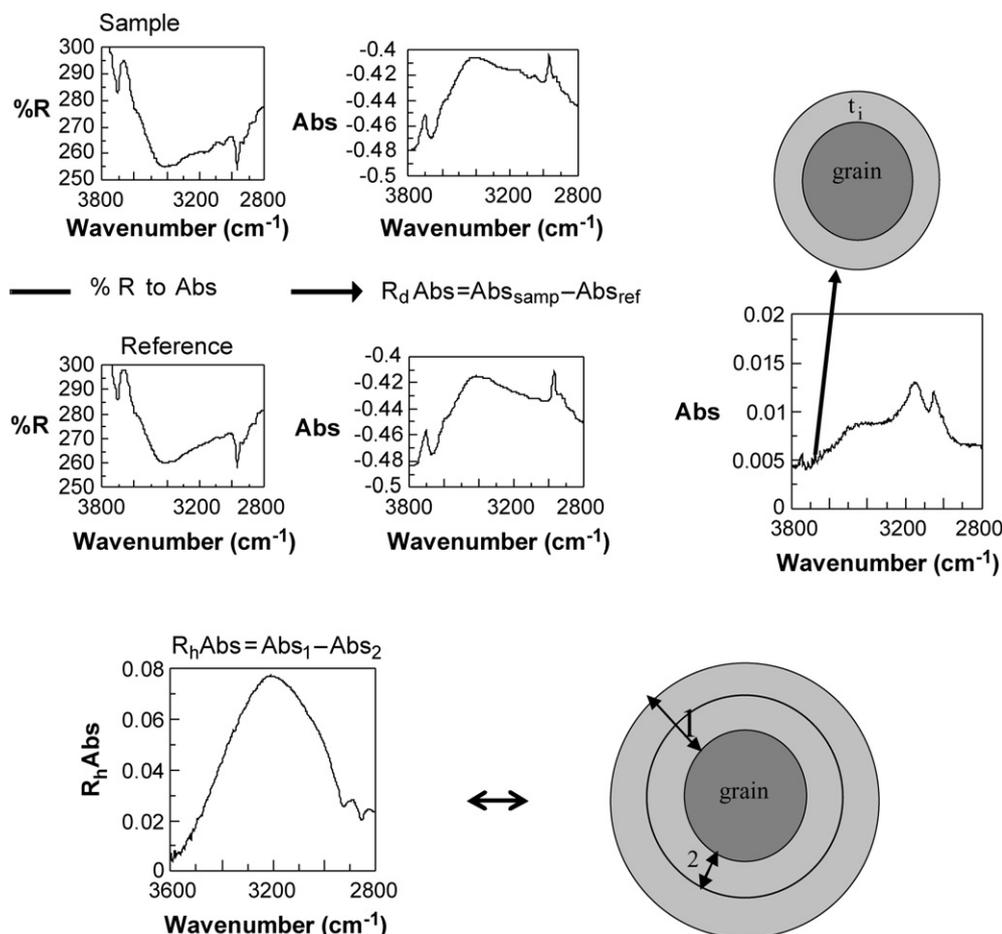


Fig. 1. (a) From reflectance to absorbance, and subtractive combination of the more or less hydrated powder spectrum with that of the dry reference. The resulting final spectrum (R_dAbs for absorbance relative to dry reference) represents adsorbed water at time i ; the example displays water adsorbed on hematite, spectra at $t = 6$ min. (b) Subtraction of the IR signals from two hydrated states 1 and 2. The spectrum from the state 2 is called the hydrated reference. This operation displays the spectrum of water leaving the powder between t_1 and t_2 , the resulting relative absorbance is noted R_hAbs (h for the hydrated reference state). The example displays evaporated water on MCM-41 during stage 3 (“stage” defined in Section 2.3.2).

effect when passing from the bulk to the adsorption “regime.” The second objective is to test the capability of adsorbed water to resist evaporation, also as a function of the solid substrate composition.

It has been known for a long time that the heat of evaporation of adsorbed water increases as the amount of adsorbed water decreases (e.g., [37]), whereas the desorption rate increases with the water coverage on hydrophilic [38] and hydrophobic [39] surfaces. Others studies showed that adsorbed/confined water does not evaporate, even at low relative pressure and temperature greater than 100 °C at 1 bar pressure [24,26,40].

Thus, the desorption of interfacial water might depend on a “mass” parameter (water coverage) and an “energetic” parameter (activation energy of the film/confined water). And the observed relationship between the desorption kinetics and the amount of adsorbed water indicates that the interaction potential between the solid surface and the adsorbed water depends on the thickness of the adsorption film.

In our experiment, the measured R_dAbs (arbitrary units, A.U.) is directly linked to the amount of water present inside the powder at the recording time. The variation of the water content in the sample with time (R_dAbs vs time curve) can then

be monitored, and the possible discontinuities referred to different rates of desorption, that is assigned to different types of evaporated water. Classically, there are free water, then capillary water and finally, confined/adsorbed water. To highlight the potential transition zone(s), the “desorption rate” is defined as the relative absorbance variation by time unit, that is the R_dAbs difference at two consecutive times divided by the time lapse. Thus, the mean rate V_{12} between t_1 and t_2 is: $V_{12} = (R_dAbs_2 - R_dAbs_1)/(t_2 - t_1)$. These curves represent the flow rate variations throughout the drying process. The discontinuities now appear as a fast increase followed by a decrease in the desorption rate. Thus, the absorbance has dramatically changed corresponding to the evaporation of a certain type of water (increasing V_{12}), before resuming a constant relative absorbance with time (constant V_{12} , no evaporation).

In summary, one should outline that three methods are available to detect the change in the water state conditions inside the powder. The first is a shift in the spectral signature of the powder, especially in the OH-stretching band, when a water type is removed from the sample. This shift is made clearer by the proposed relative absorbance method, using R_hAbs , which characterizes the nature of evaporated water. The third method is a

change in the kinetics of the desorption rate, where desorption peaks may be interpreted as a transition from one water type to another. The notion of stage used in the following analysis is introduced in order to differentiate the water types. Stages are determined by convergent information from these three methods.

2.3.3. The quantity of water

The TGA (thermal gravimetry analysis) method allows the mass measurement of powder samples as a function of time and/or temperature changes. The same hydration/dehydration protocol as that in the IR spectroscopy was used, with the dry air flow supplied from bottled synthetic air. The temperature was maintained at 30 °C because room temperature was around 28 °C. A programmed temperature stage of desorption from 30 to 450 °C was also performed to differentiate the different kinds of water by their difference in the activation energy of evaporation. TGA is used here as a tool to assess the percentage of bulk (“free” and capillary), confined and adsorbed water. This estimate is compared to that from the IR analysis, which is calculated by dividing the absorbance variation over the desorption event by the total absorbance.

3. Experimental results

This part is divided in two sections, each devoted to one “class” of water. The first deals with water adsorbed on a nonporous oxide powders. Such a configuration corresponds to a solid–water–vapour system (adsorbed thin film). The second part focuses on the study of a mesoporous silica MCM-41, with a high specific area ($\sim 750 \text{ m}^2/\text{g}$) and a controlled pore diameter of 4.7 nm wherein the water is confined. The confinement corresponds to a solid–water–solid system (water bridging the solid walls) owing to the interaction of the surface fields of the opposing pore walls. In order to compare the liquid water vibrations to those characterizing the adsorbed water, one can refer to the tables of the respective vibrations (Tables 1 and 2).

Table 1
Water vibration in the MIR

Frequency (cm^{-1} , μm)	Vibration mode	Phase state	Reference
395.5, 25	L_1 librations	Liquid	[55]
686.3, 15	L_2 librations	Liquid	[55]
3280, 3.05	Stretching OH Symmetric, ν_1	Liquid	[56]
1645, 6.08	Bending ν_2	Liquid	[56,57]
1643.5, 6.08			
3490, 2.86	Stretching OH Asymmetric, ν_3	Liquid	[56]
2125, 4.70	Association band $\nu_2 + \nu_1 - \nu_t$ (ν_1 and ν_t are librational and translational bands)	Liquid	[56]
3221, 3.105	ν_1	Solid	[56]
1650, 6.06	ν_2	Solid	[56]
3400, 2.94	ν_3	Solid	[56]

3.1. Water adsorbed on a nonporous oxide powder

3.1.1. Synthetic hematite

The powder was annealed for one year at 100–120 °C, to obtain the most hydrophobic possible starting surface state. To compute the above-mentioned spectral curves, the reference under dry air was preferred to the vacuum spectrum because there was no significant variation in the water absorption band of the powder when the vacuum reference was used.

The spectral evolution of the stretching band during the desorption process (Fig. 2) clearly shows the presence of three components. The bulk component centred at 3430 cm^{-1} ($2.91 \mu\text{m}$) disappears within the first 5 min and becomes a weak shoulder. The other two peaks are sharp and centred at 3150 cm^{-1} ($3.17 \mu\text{m}$) and 3050 cm^{-1} ($3.28 \mu\text{m}$). These bands are related to a close association of water with the solid surface. Their intensities decrease slightly during desorption, meaning that there is little change in the water mass in these components. After some time, these bands disappear, implying that either the drying conditions have overcome the stability of this water or equilibrium between adsorbed water and residual humidity

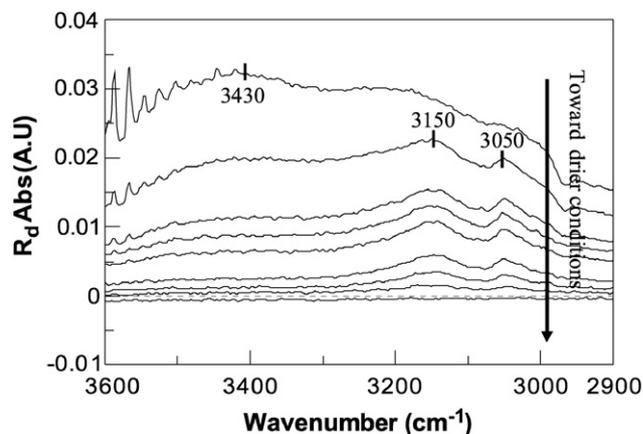


Fig. 2. Spectral evolution of the OH-stretching of water adsorbed on annealed hematite during the drying process time (1, 2, 3, 6, 13, 120, 240, 390, 810 min from top to bottom), that is at RH. The reference spectrum corresponds to 900 min under dry air.

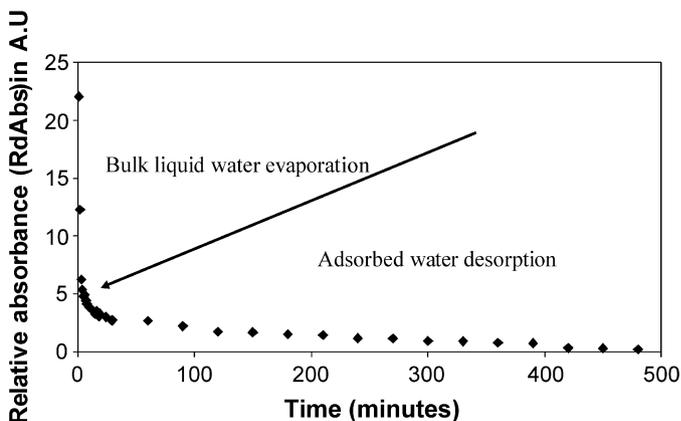


Fig. 3. Variation of the IR relative absorbance ($R_d\text{Abs}$) of the annealed hematite powder with the experiment time, while the RH inside the spectrometer decreases due to dry air flow.

Table 2
Adsorbed water vibrations in the MIR

Frequency (cm^{-1} , μm)	Vibration mode	Water type	Samples	References
[3750–2900], [2.67–3.45]	Stretching OH	OH groups on surface or at specific crystallographic sites and liquid water	All	[58,59]
3280, 3.05	Stretching OH Symmetric, ν_1	Liquid	All	[56]
3490, 2.86	Stretching OH Asymmetric, ν_3			
[3300–3000], [3.03–3.33]	Stretching OH Hexameric and more complex clusters	Adsorbed water	Mica (001)	[46]
3430, 2.91	Stretching OH	Bulk water	Synthetic hematite	This work (Fig. 2)
3150, 3.17		Water firmly bound to a specific site, perhaps with a cluster structure		
3050, 3.28		First spectrum: mix of bulk and adsorbed water components		
3250, 3.08				
3135, 3.19		Adsorbed water before vacuum pumping (stage 3)		
3100, 3.22	Adsorbed water under vacuum pumping (stage 3)	Synthetic MgO	This work (Fig. 7)	
3430, 2.91	Bulk water evaporated during the stage 1			
3405, 2.94	Capillary water evaporated during the stage 2			
3300, 3.03	Evaporated adsorbed water, stage 3 Dry air process			
3135, 3.19	Evaporation of adsorbed water under vacuum, stage 3 The stage closes the experiment, so $R_h = R_d$			
[3200–3230], [3.12–3.09]	Stretching OH	Confined water in mesopores (4.7 nm) The band shifts in this range from stage 1 to stage 3b	MCM-41	This work (Fig. 9)
3535, 2.83		Evaporated water of stage 1. Free bulk liquid departure		
3450, 2.90		Evaporated water during stage 2		
3020, 3.31	Stretching OH	Bulk and adsorbed water on external surface of the grains	MCM-41	This work (Fig. 11)
3200, 3.12		Average absorption band of evaporated water during stage 3		

is reached. The observation of three bands close to saturation (first spectrum) illustrates that the oxide surface is not hydroxylated enough to enable thick adsorption films and that water is not adsorbed as a true continuous film.

In terms of the desorption kinetics, the absorbance as a function of time (Fig. 3) shows rapid desorption during the first three to five minutes attributed to the free water departure. This is confirmed spectroscopically by the fact that the bulk component at 3430 cm^{-1} disappears within a few minutes (Fig. 2). Following this, desorption of the adsorbed water, characterised by the 3150 and 3050 cm^{-1} peaks, takes place. After the bulk water departure, the remaining water abundance is so low that the absorbance variations are below the measurement error, leading to erratic behaviour in the flow rate of desorption vs time curve (Fig. 4). To conclude, the presence of strongly bound water is well revealed by our experiment and the proposed data treatment. The two “structured” peaks, at 3150 ($3.17 \mu\text{m}$) and 3050 cm^{-1} ($3.28 \mu\text{m}$) are also present in the raw reflectance

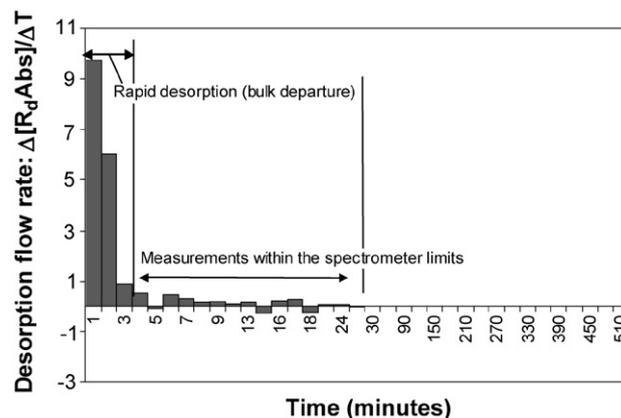


Fig. 4. Variation of the desorption rate (that is the differential of $R_d \text{ Abs}$ with respect to time) through the experiment time of the water adsorbed on annealed hematite grains.

spectra, so their appearance cannot be attributed to the data treatment.

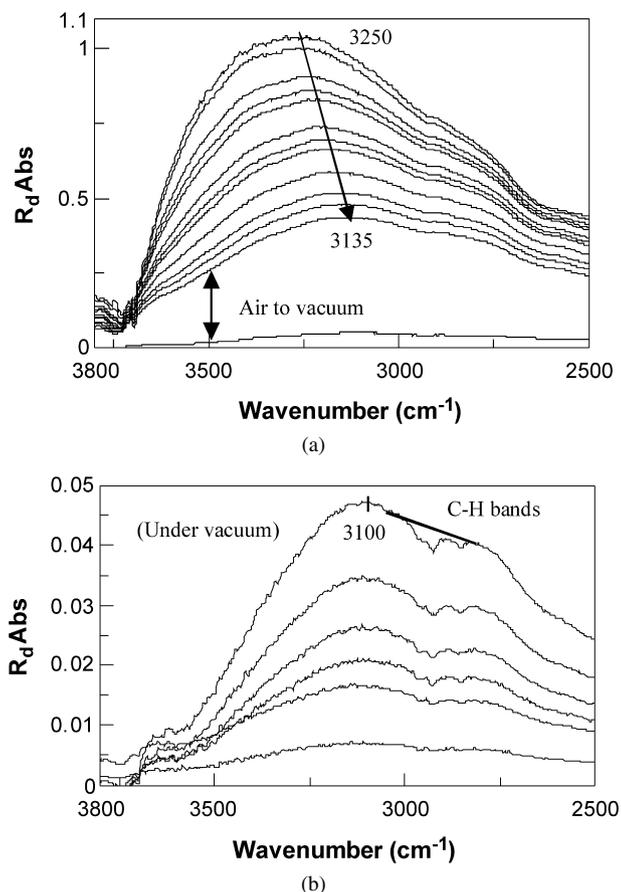


Fig. 5. (a) Variation of the IR relative absorbance (R_dAbs) through the whole experiment time for water adsorbed on MgO at 1, 5, 8, 12, 42, 72, 102, 132, 252, 552, 852, 1392, 1493 min from top to bottom. (b) Spectral evolution under vacuum at 1493, 1523, 1553, 1583, 1650, 1712 min from top to bottom (reference at 1329 min under dry air and an additional time of 376 min under vacuum). The OH-band is red-shifted when the film is thinned (drying conditions). The CH baseline is a guide to the eye, the splitting of the OH band relates to this “pollutant.”

3.1.2. Synthetic MgO

The main peak of the first R_dAbs spectrum is at approximately 3250 cm^{-1} (Fig. 5a), pointing to a large fraction of “structured” water. Its exact position is difficult to plot because the spectrum is quite flat, this is possibly related to the saturation of the absorption band and/or to the superimposition of a two component band (at least theoretically). During the drying process the low wavenumber component is clearly seen and the last spectrum under dry air has a main peak at 3135 cm^{-1} ($3.19\text{ }\mu\text{m}$) characteristic of structured water. From dry air to vacuum we observe a significant red-shift with one band centred around 3100 cm^{-1} ($3.22\text{ }\mu\text{m}$) (Fig. 5b). A slight uncertainty in the exact peak position is introduced by the presence of a CH band (Fig. 5b). This CH band is of no consequences here, but is highlighted to avoid some confusion in the main peak location or a mistaken attribution of a second structured component.

The slope of the absorbance vs time curve (Fig. 6) decreases rapidly during the first few minutes and then seems to reach a plateau after a long time under dry air, however the desorption is not complete and progresses slowly. The transition from dry air to vacuum shows that a significant part of the adsorbed water

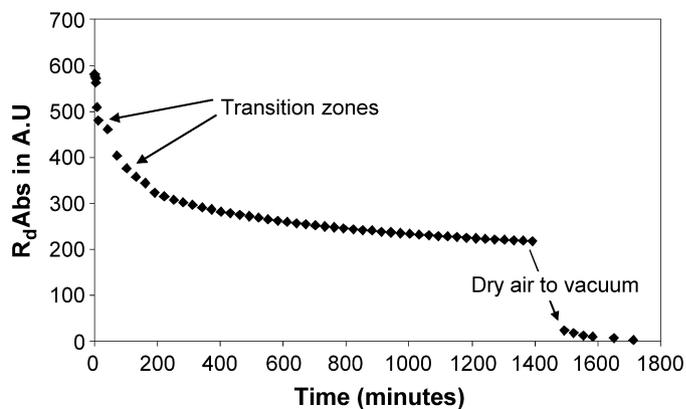


Fig. 6. IR relative absorbance (R_dAbs) as a function of time for the OH-stretching of water adsorbed on MgO powder. The presence and position of transition zones are determined by plotting the slope of the curve as a function of time (Fig. 7).

is still present on the powder. One can see that the desorption curve seems to be discontinuous during the first few minutes.

The kinetic study of the desorption process enables us to discuss whether these variations are significant. The transition zones are plotted using the flow rate of desorption (“derivative curve” of the absorbance variation as a function of time). As seen above, using a hydrated spectrum as a reference (R_hAbs signal) makes it possible to attribute a spectrum of the corresponding leaving water to each zone of desorption. The addition of spectral and kinetic information defines the “stages” of desorption (in the sense given in Section 2.3.2).

The desorption rate (Fig. 7) clearly displays the presence of three “stages.” One stage corresponds to the evaporation step of one “type” of water characterised by the insert in the same figure. The first observed stage is attributed to the bulk water departure according to the OH-stretching position of evaporated water (R_hAbs signal), centred at 3430 cm^{-1} ($2.91\text{ }\mu\text{m}$) (Fig. 7). To obtain this spectrum the absorbance of the first one is subtracted to the last one of the current cycle. The second stage starts with the second desorption peak (Fig. 7), involving bulk water. The spectrum of evaporated water (Fig. 7) has almost the same shape and OH position for the 2 first cycles, respectively 3430 and 3405 cm^{-1} (2.91 and $2.94\text{ }\mu\text{m}$). The appearance of 2 stages in terms of absorption rate, yet related to a similar bulk water spectra, is interpreted by the respective behaviour of bulk free water and bulk capillary water. The latter evaporates later because its cohesion makes it possible to resist to drier conditions.

To conclude, the collected information (Figs. 5–7) points to a logical desorption scenario. After capillary water evaporation, the desorption keeps on decreasing (slowly) without reaching a final plateau (Fig. 6). The evaporated water spectrum (R_hAbs) (Fig. 7) is different from those of the free and capillary water and has an OH-band at 3300 cm^{-1} ($3.03\text{ }\mu\text{m}$). The removal of the high wavenumber component explains why the OH peak position keeps on shifting toward shorter wavenumbers in the R_dAbs curve (Fig. 6). The DRIFTS method shows that the IR signal of the water adsorbed on MgO red-shifts as the film thickens. Thin film water adsorbed on this powder is charac-

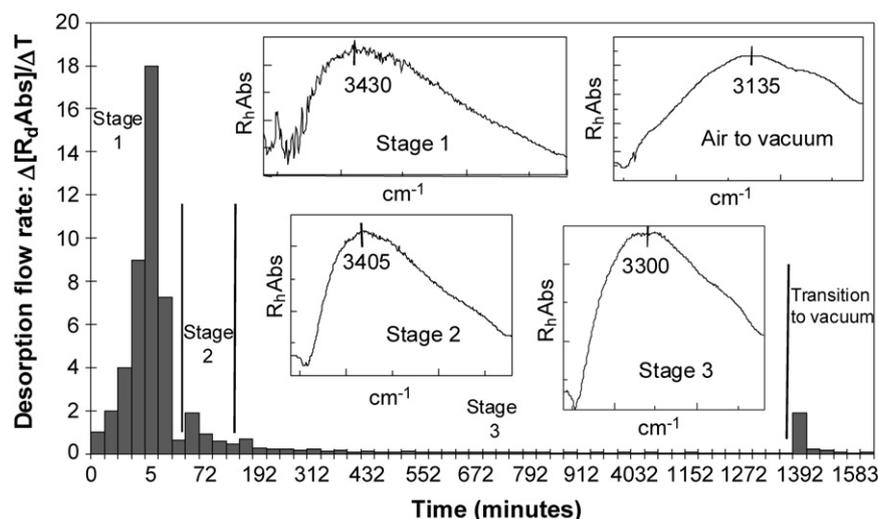


Fig. 7. Variation of the desorption rate through time of the water adsorbed on the MgO grains. Inside the curve are represented the R_hAbs of evaporated water during the stages 1, 2, and 3 and during transition from air to vacuum. Each spectrum corresponds to the difference between the first and the last hydrated spectrum of the current stage.

terised by low wavenumber absorption due to the presence of higher hydrogen bond interactions between the water molecules. Bulk and adsorbed water are clearly differentiated by the kinetic behaviour of the desorption and by the corresponding IR signal, although both are present in rather complex medium, that is a random arrangement of solid grains.

3.2. Water confined in mesoporous silica MCM-41

($\phi = 4.7$ nm)

3.2.1. TGA analysis

The interest in using TGA analysis is that this method provides direct mass measurement whereas DRIFTS give the absorbance which is assumed to be proportional to the quantity of water. Therefore, it allows a quantitative assessment of the water present in the MCM-41 sample at the different stages identified by the IR spectra. The thermal behaviour of the desorption process is linked to the activation energy of water. TGA is then a suitable method to detect the presence of different water types.

In this experiment we characterise the water confined in MCM-41 in a quantitative way using the Setaram TG.DTA 92.1618 device. The sample was first dehydrated at 30 °C for 19 h 30 min under dry air (Fig. 8a), followed by a programmed desorption from 30 to 450 °C at 5 °C/min rate (Fig. 8a). An initial and net change in the desorption curve is observed under dry air. The actual inflection points in the TGA curves are difficult to plot graphically, so the transition zone (drastic slope change) was determined with the logarithm of the mass variation vs time (Fig. 8b). The transition zone is found to be located between 5400 and 5750 s. The change in the kinetics of the desorption is interpreted as the transition of the water from a lower to a higher activation energy state. In other words, this is a transition from a 3D (bulk) to a 2D (surface) kinetic of desorption. Even after a long time under dry conditions equilibrium is not reached and a net increase in the desorption rate is instantaneously recorded when the temperature starts to rise above

30 °C (frame of Fig. 8a). From 30 up to 150 °C the desorption corresponds to the evaporation of a significant quantity of water, interpreted as high activation energy adsorbed water (displayed in Fig. 8a). At temperatures higher than 150 °C, the activation energy for the desorption of the adsorbed water is lower than the thermal energy so that it cannot persist on the surface. The small desorption event, from 90 °C and going on up to 200 °C, shows that the thermal energy (kT) is approaching the activation energy of the desorption and almost no desorption occurs in this temperature range. A new strong desorption is observed around 200 °C and we placed the inflexion point at 150 °C approximately. From 150 to 450 °C, the structural water present inside the solid matrix is desorbed.

The total desorption of MCM-41 involved 43% water by mass consistent with the high porosity of this material. The percentage (by mass) for each type of water can be estimated at the transition zone the mass loss of bulk water was 3.17 mg, that is 73% of “free” water. By the same method, we estimate the presence of 23% of film water and 4% of structural water. The presence of 4% of structural water must be noted as an example of residual water on what we call the “dry reference.”

3.2.2. Spectroscopic study

The MCM-41 was put under dry air for 3808 min with an additional time of 466 min under vacuum. The vacuum process contributes to the drying of the reference as much as is possible. The R_dAbs spectra of the adsorbed water (Fig. 9) first show a band shape centred at 3200 cm^{-1} , with the reference taken in the dry vacuum state. The first spectrum is slightly different, centred at 3215 cm^{-1} probably due to the presence of bulk water when the desorption starts. Subsequent desorption makes the band shift toward slightly higher wavenumbers (Figs. 9a and 9b). This event is observable at low R_dAbs , i.e., at assumed low adsorbed water content. However, as stated previously, the dry reference contains structural water (end of Section 3.2.1). Recording at very low water content and referencing to the vacuum pumped state, reveals this structural water signal and can

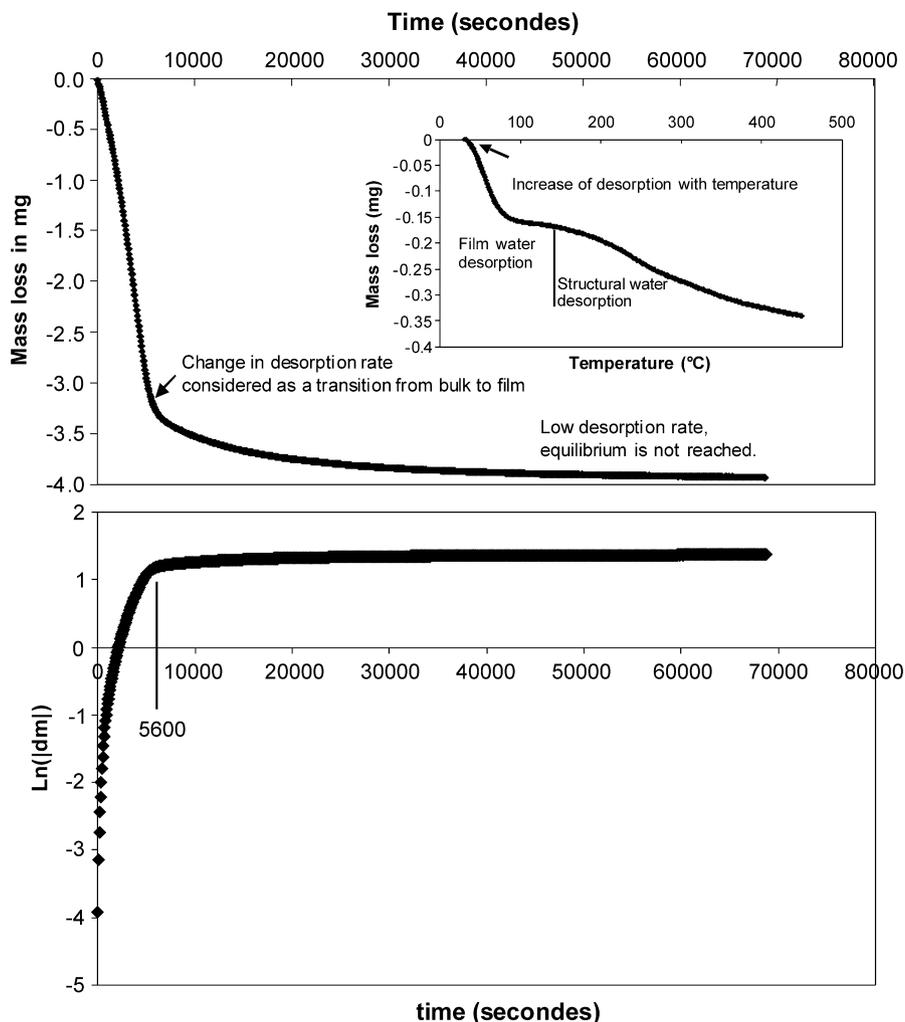


Fig. 8. (a) Mass desorption curve of the MCM-41 powder at 30 °C during 19 h 30 min under dry air. In the frame, the mass desorption of this pre-heated sample as the temperature spans from 30 to 450 °C. (b) The logarithmic transformation enhances the slope change position and makes the determination of the bulk/film transition point more precise.

strongly influence the resulting spectra, leading to treatment artifacts.

The R_d Abs vs time curve (Fig. 10) displays discontinuities that can be highlighted and characterised by a kinetic study of the desorption (Fig. 11) coupled with the spectral signal of the evaporated water (Fig. 11). The desorption flow rate displays the presence of extrema that allow us to define three stages, each of them is illustrated by the corresponding R_h Abs spectrum. The main R_h Abs peak is observed at 3535 cm^{-1} ($2.83\text{ }\mu\text{m}$) (Fig. 11), characteristic of bulk free water. Stage 1 corresponds thus to the bulk liquid water desorption during the first three minutes. The powder initially contains condensed water because of the saturated conditions of the powder preparation step, and this “type” of water is the most sensitive to the evaporation stress. It should be noted again that R_h Abs (frames, Fig. 11) are not referenced to the final vacuum spectra but to the final spectra of the given current stage. Therefore, these absorbance curves give the IR characteristics of the evaporated water.

Cycle 2 is clearly a transition zone with evaporation of a bulk component, still visible on the R_h Abs spectrum (3450 cm^{-1}

or $2.90\text{ }\mu\text{m}$ component), and also of a more structured water (the 3020 cm^{-1} or $3.31\text{ }\mu\text{m}$ component) (Figs. 10 and 11). This latter component may be related to the departure of the water adsorbed on the external surface of silica grains. The position of the band is close to that of water adsorbed on a hematite surface (and/or on a mica surface, see Section 4), meaning that these adsorption films are closely related to the surface hydroxyl groups.

Stage 3 is defined by three discontinuities in the desorption flow rate curve (Fig. 11) that motivates this a–b–c distinction, but they have a specific and rather constant R_h Abs signature centred at 3200 cm^{-1} ($3.12\text{ }\mu\text{m}$) (see the last frame in Fig. 11). It should be remembered that MCM silica is constituted of numerous individual grains, each of which contains an hexagonal pore with strictly defined size (4.7 nm diameter). Stages 1 and 2 are interpreted as the departure of liquid water in the external volume of grains. The following three stages (3a–3c) are then related to the dynamics of the intra-grains water, either as water bridges or as thin films inside the grain pore. The most logical proposition is to suppose that the confined water bridges are mobilized (stages 3a and 3b) prior to the confined adsorbed wa-

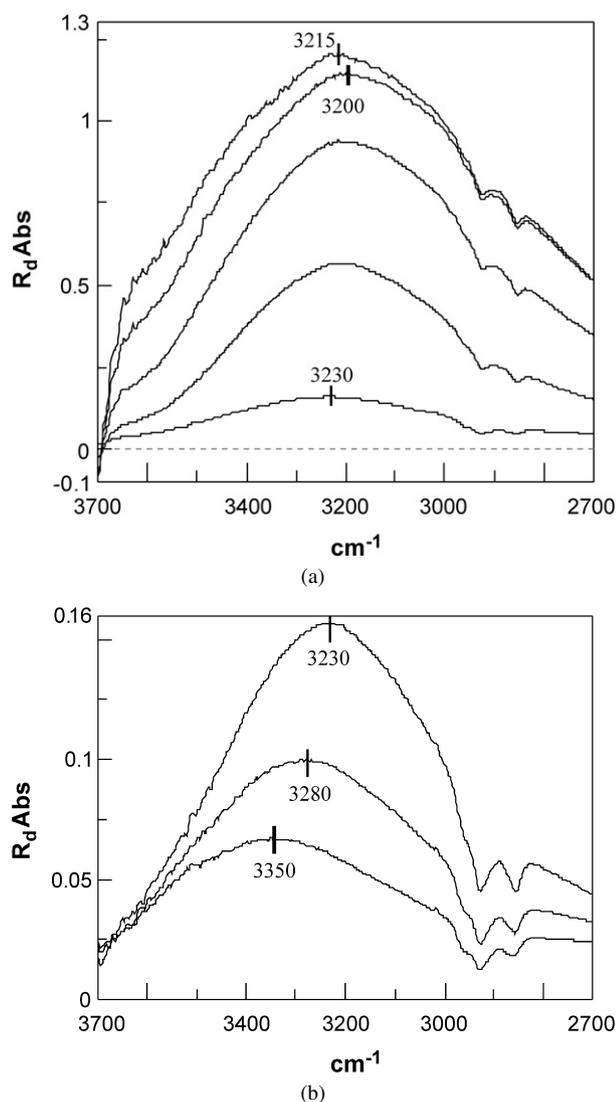


Fig. 9. Relative absorbance (R_dAbs) variation of water onto MCM-41 in the OH-stretching region during the drying process. The reference signal corresponds to 3808 min under dry air flux, with additional 466 min on vacuum line. The top frame represent the variation due to dry air flow at 0, 1, 11, 36, 91 min. The bottom frame shows spectra at 91, 159, 3808 min.

ter (stage 3c), but this conclusion is somewhat far-fetched with respect to the present investigation. As a conclusion, from the present IR interpretation, most of water within the MCM powder is confined, with the absorbance centred around 3200 cm^{-1} . In any case, the constant signature refers, in our interpretation, to the fact that the surface forces dominate the interaction potential inside the grains, for the confined water bridges as for the water films. It should be noted that IR spectroscopy is able to distinguish bulk and confined water, which the TGA obviously cannot do. Actually, more precise thermal methods enable these types of distinctions. Staszczuk [3] performed Q-TG and Q-DTG (thermogravimetry and differential thermogravimetry in quasi isothermal conditions) on silica gel with pore sizes of 4, 6, and 10 nm. Recorded as a function of time, these curves can be considered as a “spectrum of thermodesorption process describing an energetic state of water molecules” [3]. The resulting types of water identified by this method in the porous gel were

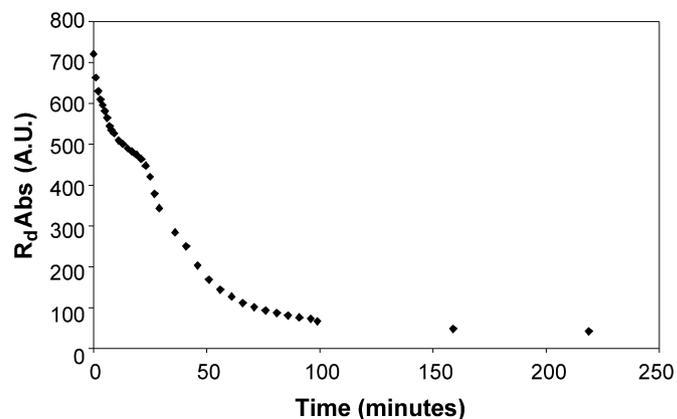


Fig. 10. R_dAbs variation as a function of time displays the presence of different rates of desorption that can be defined accurately by the desorption flow rate coupled with the corresponding spectra (next figure).

the following (by order of desorption): bulk water, intergranular or capillary water, water confined in mesopores, water adsorbed on surface of mesopores and water from active sites of surface [43]. The agreement with our own analysis is rather good.

In addition, the mass percentage from TGA (73 and 23%) are qualitatively consistent with those from the IR methods (86 and 10%). We note that the sample preparation for TGA measurement is longer (2 or 3 min) than for IR measurement (less than 1 min) that could be an explanation for the difference between TGA and IR mass percentages. Experimental conditions (temperature, RH) cannot be strictly compared but the thermogravimetric method is useful to assess the mass measurement performed with DRIFTS.

4. Discussion

4.1. Limitations of the method

DRIFTS has the advantage of increased optical thickness which favours a multiple scattering process. The mean grain size of the oxide powders were reduced to approximately 1 μm in order to increase the adsorbed water mass, enhancing the surface-to-volume ratio and the number of solid–water interfaces crossed by the IR beam. These working conditions are important because the adsorbed water absorption can be seen only if the optical pathlength is of the order of tenths of a micron [11]. In addition, these conditions enhance the absorption band intensities and improve the detection of adsorbed water.

The usual reflectance theory [41] highlights the complexity of the reflectance spectra, and, depending on specific light path conditions (e.g., absorption coefficient, mean optical path), some spectral deformation may occur. For this reason, the band morphology was not used but only the main OH peak positions.

Two methods could be used to transform reflectance into (apparent) absorbance. The logarithmic transformation usually yields excellent results [36], though it is not often recommended for diffuse reflectance measurement. Kubelka–Munk (K-M) transformation (e.g., [42]) is the usual method to convert the reflectance spectra, with some limitations [41]. But all the assumptions of the K-M theory are not here verified, for

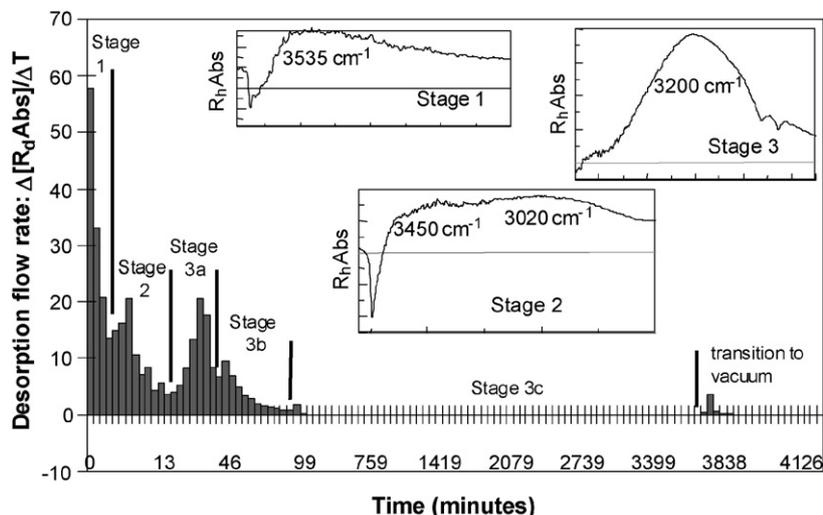


Fig. 11. Desorption flow rate for water contained in mesoporous silica MCM-41, under dry air flow through stages 1 to 3 and under vacuum pumping. In addition we report the associated OH-stretching signals (R_{hAbs}) characterising three different kinds of water in the powder.

example our powder grains are smaller than the wavelength of the irradiation [42]. As the K-M and logarithmic methods are both arbitrary in their conversion, we checked that they result in the same spectral variations, and then we chose the simpler one (Ockham's razor principle).

Our hematite and magnesium oxide powders are in the same grain size range (about 1 μm), so the grain size effect will not be taken into account in the spectral analysis. It is obvious that in our experiment the grain size does not vary with time, so the reflectance variations are only due to water desorption. For MCM-41 powder the linear approximation is controlled with thermal gravimetric method and a rather good correlation was found.

It should be noted that the appearance of shoulders as well as the "ice-like" shifts of the main OH-stretching peak can be attributed to the occurrence of a Fermi resonance (see the reviews in [43,44] and references therein). A Fermi resonance appears when two resonating modes are energetically close. Here, it corresponds to the frequency overlapping between the first harmonic of the bending mode of water ($2\nu_2 = 3290\text{ cm}^{-1}$; $3.04\text{ }\mu\text{m}$) with the main stretching mode ($\nu_1 = 3280\text{ cm}^{-1}$; $3.05\text{ }\mu\text{m}$). Recognising the complexity of the question, our results support the dominance of the water structuring effect rather than the Fermi resonance, since the spectra of MgO and hematite are clearly centred at low wavenumbers without any bulk component at low RH. Thus, in this case, no coupling with the first harmonic of the bending mode is possible. Even in the case of the MCM-41 spectra, the observation of the broad and intense band at 3200 cm^{-1} cannot be accounted for by a Fermi resonance, because the resonance band cannot be more intense than that of the bulk stretching component at around 3400 cm^{-1} .

4.2. Discussions of the results

The full experiment had been made 3 times for the hematite and 2 times for the MgO and MCM-41. The observation and measurement are absolutely reproducible.

At low coverage the adsorbed water displays some specific IR characteristics. The stretching absorption band shifts toward shorter wavenumbers and peaks or shoulders are present between 3000 cm^{-1} ($3.33\text{ }\mu\text{m}$) and 3300 cm^{-1} ($3.03\text{ }\mu\text{m}$) (see, for example, the spectrum of water adsorbed on synthetic annealed hematite, Fig. 2). This powder is hydrophobic with only a partial hydroxylation of the surface, which induces some hydrophilic areas where water adsorption can occur, but without enabling the film to thicken significantly. The water adsorbed in these specific areas may lead to the formation of the three peaks defined above. The adsorbed water was identified in the low wavenumber region by two distinct peaks centred at 3150 cm^{-1} ($3.17\text{ }\mu\text{m}$) and 3050 cm^{-1} ($3.28\text{ }\mu\text{m}$), which can then be related to the water firmly bound to the solid substrate. This conclusion is consistent with that already inferred [45] from water adsorbed on mica (001), which revealed the presence of four sharp absorption bands in the low wavenumber region: 3250 cm^{-1} ($3.08\text{ }\mu\text{m}$), 3050 cm^{-1} ($3.28\text{ }\mu\text{m}$), 2900 cm^{-1} ($3.45\text{ }\mu\text{m}$), and 2800 cm^{-1} ($3.57\text{ }\mu\text{m}$) when the surface coverage parameter varied from $\theta = 0.1$ to 0.3. At higher coverage, these bands diminished but were still present. Also, the whole absorption band between 3300 and 3000 cm^{-1} agrees with the calculated positions of the vibration modes of the hexameric water clusters and more complex clusters [46]. The shorter wavenumbers component increases when the RH and therefore the water coverage decreases, corresponding to water nearer to the solid surface. The known relation between the OH-stretching frequency and the hydrogen bonds length [10] indicates that these observations are consistent with the presence of short hydrogen bonds in the adsorbed water, a reason accounting for its "ice-like" or "hard water" assignment. At least, the first monolayer corresponds to highly structured water, in ways depending on the solid surface as evidenced in the references cited above. The distance from the interface defining the transition from adsorbed to bulk water was hotly debated prior to the present consensus varying from the short-range usual opinion (0.5–1.5 nm) up to about ten nanometers (e.g., [47]). Whatever its

exact range, it is usually concluded that the water overlying the first structured region grows with a quasi-epitaxial or cooperative mechanism(s) from the first layers. In this respect, the density of hydroxyl and other H-donor groups at the surface can be linked to the hydrophilic character of this very surface, and then to its capability to develop multilayers adsorption with larger adsorption quantity than on the hydrophobic surfaces. Furthermore, as highlighted by Tarasevich et al. [48], the hydrophilic character of any surface is generally connected to a more ordered structure of the water boundary layers than that of the bulk. The observations made on the hematite powder evidenced that the water adsorption occurs in conjunction with a prior hydroxylation of the surface, that is a localized process. The way these adsorbed “patches” further connect together to form a continuous more or less structured water layer is certainly at the source of the resulting organisation of the thin film. The hydrophobic/hydrophilic character depends certainly on the energy required to establish such a connection. This is consistent with the proposition [49–51] relating the structure of interfacial layers with the solubility of the whole mineral. This conclusion is itself consistent with the well-known relationship between surface tension and solubility (e.g., [52,53,58]).

The water confined in nanometric pores shows an IR signal close to that of the adsorbed water. There is no, or almost no, bulk water inside the mesoporous net wherein structured water dominates. The main difference between the two forms of hard water is possibly the quantity existing in each configuration. As pointed out above, the thickness of the adsorption film remains limited, and as soon as the RH decreases below about 98%, it cannot exceed a nanometer. So, the quantity of the adsorbed water depends on the specific surface of the sampled powder. In a confined porous environment, the two opposite films collapse due to the overlapping of the surface fields of the two opposite solid walls. Actually, the two solids interact, and the predicted “easy” range to do so is around 5–10 nm (obviously depending on the solid, and on the composition of the confining aqueous solution). This results in water bridging the pore and then to more important water quantity undergoing the confinement effect than that under adsorption effect. In such a situation, it is clear that the water–solid interactions are dominated by the specific properties of the confined water. Tackling the question through molecular simulations leads to consistent conclusions showing that, in the confined mode, the water density, structure and phase diagram may be very different from the liquid bulk phase (see references above).

5. Conclusions

Three main conclusions can be inferred: (1) Interfacial water has a specific IR signal around 3200 cm^{-1} , its IR signature is a function of the distance from the adsorbent solid surface. Actually, vicinal water always presents a specific distribution of hydrogen bonds linked to stronger intermolecular interactions. Higher energetic interactions between water molecules in confined media should have important consequences in many domains as outlined in the Introduction, and the fact that adsorbed water vibrates in a specific way may be an expression

of different properties. (2) Confined water in mesoporous silica contains a large quantity of firmly bounded water characterised by its spectral signature and its desorption dynamics. As already concluded [9], there is no real distinction between the adsorbed and confined water, because water confined in the present mesoporous silica sample vibrates at 3200 cm^{-1} , that is in the adsorbed water range. (3) DRIFTS is a suitable method to get information on the presence of adsorbed water, even on powdered samples. A simple arithmetic treatment procedure allows us to distinguish the different kinds of water present in the sample. The present study needs to be extended more systematically, by studying a larger range of mineral powders in terms of hydrophilic nature, hydroxylation of the solid surfaces, and type of confinement (other mesoporous silica, zeolites). The structural and compositional heterogeneity of this sample should help us to learn more about the effect of the substrates on the films. The simultaneous measurement of the relative humidity of the air inside the IR spectrometer will be introduced into the protocol. The absolute dryness of the reference state should be ensured by in situ heating under vacuum conditions to avoid erratic behaviour of IR spectra in the very final step of the desorption process. The strong interest of the DRIFTS in laboratory conditions is its relevance to the interpretation of spectroscopic observations of planetary surfaces obtained with IR spectrometers. In this sense, our spectra can be compared with those recorded, for instance with the OMEGA instrument on board MARS EXPRESS [54].

In a further study we will try to re-create T and P conditions close to the Martian condition. Isotopic spectroscopy can also be performed to get accurate peak positions for the water absorption bands. Complete spectroscopic data may lead to the determination of the partition functions from which thermodynamic data can be derived.

Acknowledgments

The TGA studies were carried out in the laboratory of P. Berthet (Université Paris-Sud, UMR-CNRS 8648 “LPCES”). We thank him for his kind support and guidance. The MCM-41 powder was graciously supplied by C. Alba-Simionesco (Université Paris-Sud, UMR-CNRS 8000 “Elyse”). Anonymous reviewers and Dr Anthony Jones (“Institut d’Astrophysique Spatiale”, Orsay) are gratefully acknowledged for their readings, which have considerably improved the writing style and the scientific content of the initial manuscript.

References

- [1] G.E. Brown Jr., V.E. Henrich, W.H. Casey, D.L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D.W. Goodman, M. Grätzel, G. Maciel, M.I. McCarthy, K.H. Nealson, D.A. Sverjensky, M.F. Toney, J.M. Zachara, *Chem. Rev.* 99 (1999) 77–174.
- [2] J. Dore, *Chem. Phys.* 258 (2000) 327–347.
- [3] P. Staszczuk, *Thermochim. Acta* 308 (1998) 147–157.
- [4] M.A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 46 (2002) 1–308.
- [5] P.A. Thiel, T.E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* 7 (6–8) (1987) 211–385.
- [6] M. Salmeron, H. Bluhm, *Surf. Rev. Lett.* 6 (6) (1999) 1275–1281.
- [7] L. Michot, F. Villiéras, M. François, I. Bihannic, M. Pelletier, J.-M. Cases, *Geosciences* 334 (2002) 611–631.

- [8] M.L. Merrick, W. Luo, K.A. Fichtorn, *Prog. Surf. Sci.* 721 (2003) 117–134.
- [9] V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo, V. Venuti, *J. Mol. Liq.* 117 (2005) 165–171.
- [10] K. Nakamoto, M. Margoshes, R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6480–6488.
- [11] G.F. Ershova, Z.M. Zorin, N.V. Churaev, *Colloid J. USSR* 41 (1979) 13–16.
- [12] M.C. Foster, G.E. Ewing, *J. Chem. Phys.* 112 (15) (2000) 6817–6826.
- [13] V. Sadtchenko, P. Conrad, G.E. Ewing, *J. Chem. Phys.* 116 (10) (2002) 4293–4301.
- [14] V. Sadtchenko, G.E. Ewing, *J. Chem. Phys.* 116 (11) (2002) 4686–4697.
- [15] H.A. Al-Abadleh, V.H. Grassian, *Langmuir* 19 (2003) 341–347.
- [16] J. Dore, B. Webber, M. Hartl, P. Behrens, T. Hansen, *Physica A* 314 (2002) 501–507.
- [17] V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo, V. Venuti, M.-C. Bellissent-Funel, *Mol. Phys.* 101 (22) (2003) 3323–3333.
- [18] A. Faraone, L. Liu, C.-Y. Mou, P.-C. Shih, C. Brown, J.R.D. Copley, R.M. Dimeo, S.-H. Chen, *Eur. Phys. J. E* 12 (2003) S59–S62.
- [19] N. Floquet, J.P. Coulomb, N. Dufau, G. Andre, R. Kahn, *Physica B* 350 (2004) 265–269.
- [20] N. Floquet, J.P. Coulomb, N. Dufau, G. Andre, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13,107–13,115.
- [21] A.I. Kolesnikov, J.-M. Zanotti, C.-K. Loong, P. Thiyagarajan, A.P. Moravsky, R.O. Loutfy, C.J. Burnham, *Phys. Rev. Lett.* 93 (3) (2004) 035503-1–035503-4.
- [22] Y.P. Handa, M. Zakrzewski, C. Fairbridge, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 8594–8599.
- [23] T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* 274 (1997) 152–158.
- [24] B. Grünberg, T. Emmeler, E. Gedat, I. Shenderovich, G.H. Findenegg, H.-H. Limbach, G. Buntkowsky, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 5689–5696.
- [25] V.V. Turov, V.M. Gun'ko, V.M. Bogatyrev, V.I. Zarko, S.P. Gorbik, E.M. Pakhlov, R. Lebeda, O.V. Shulga, A.A. Chuiko, *J. Colloid Interface Sci.* 283 (2005) 329–343.
- [26] Yu.E. Kirsh, N.P. Bessonova, N.A. Yanul', S.K. Gordeev, S.F. Timashev, *Russ. J. Phys. Chem.* 74 (4) (2000) 540–543.
- [27] M. Zakrzewski, Y.P. Handa, *J. Chem. Thermodynam.* 25 (1993) 631–637.
- [28] E. Tombari, G. Salvetti, C. Ferrari, G.P. Johari, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 104712-1–104712-9.
- [29] T. Takei, K. Mukasa, M. Kofuji, M. Fuji, T. Watanabe, M. Chikazawa, T. Kanazawa, *Colloid Polym. Sci.* 278 (2000) 475–480.
- [30] J. Alcaniz-Monge, A. Linares-Solano, B. Rand, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3209–3216.
- [31] R.R.M. Zamora, C.M. Sanchez, F.L. Freire Jr., R. Oprioli, *Phys. Status Solidi* 201 (5) (2004) 850–856.
- [32] J.J. Valle-Delgado, J.A. Molina-Bolivar, F. Galisteo-Gonzalez, M.J. Galvez-Ruiz, A. Feiler, M.W. Rutland, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 034708-1–034708-12.
- [33] U. Raviv, P. Laurat, J. Klein, *Nature* 413 (2001) 51–54.
- [34] U. Raviv, J. Klein, *Science* 297 (2002) 1540–1543.
- [35] D.B. Asay, S.H. Kim, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 16,760–16,763.
- [36] A.S. Yen, C. Murray, G.R. Rossman, *J. Geophys. Res.* 103 (E5) (1998) 11,125–11,133.
- [37] W.D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 919–927.
- [38] O. Sneh, M.A. Cameron, S.M. Georgen, *Surf. Sci.* 364 (1996) 61–78.
- [39] S.W. Rutherford, J.E. Coons, *Langmuir* 20 (2004) 8681–8687.
- [40] C. Dirksen, S. Dasberg, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57 (1993) 660–667.
- [41] B. Hapke, *Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1993.
- [42] P.R. Griffiths, J.M. Olinger, in: J.M. Chalmers, P.R. Griffiths (Eds.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, vol. 2, Wiley, New York, 2002, pp. 1125–1139.
- [43] J.R. Scherer, in: R.J.H. Clark, R.E. Hester (Eds.), *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, vol. 5, Heyden, London, 1978, chap. 3.
- [44] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand–Reinhold, New York, 1945.
- [45] W. Cantrell, G.E. Ewing, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 5434–5439.
- [46] E. Estrin, L. Paglieri, G. Corongiu, E. Clementi, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8701–8711.
- [47] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, sixth ed., Wiley, New York, 1997.
- [48] Yu.I. Tarasevich, I.G. Polyakova, V.E. Polyakov, *Adsorp. Sci. Technol.* 20 (9) (2002) 927–935.
- [49] J. Arsic, D. Kaminski, P. Poodt, E. Vlieg, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 245406-1–245406-4.
- [50] M.F. Reedijk, J. Arsic, F.A. Hollander, S.A. de Vries, E. Vlieg, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 066103-1–066103-4.
- [51] J. Arsic, D. Kaminski, N. Radenovic, P. Poodt, W.S. Graswinckel, H.M. Cuppen, E. Vlieg, *J. Chem. Phys.* 120 (20) (2004) 9720–9724.
- [52] O. Söhnel, *J. Cryst. Growth* 57 (1982) 101–108.
- [53] O. Söhnel, *J. Cryst. Growth* 63 (1983) 174–176.
- [54] J.P. Bibring, Y. Langevin, A. Gendrin, B. Gondet, F. Poulet, M. Berthé, A. Soufflot, R. Arvidson, N. Mangold, J. Mustard, P. Drossard, *Science* 307 (2005) 1576–1581.
- [55] R. Zelsmann, *J. Mol. Struct.* 350 (1995) 95–114.
- [56] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford Univ. Press, New York, 1969.
- [57] S.Yu. Venyaminov, F.G. Prendergast, *Anal. Biochem.* 248 (1997) 234–245.
- [58] Y.I. Ryskin, in: V.C. Farmer (Ed.), *The Infra-Red Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London, 1974, pp. 137–183.
- [59] V.C. Farmer, in: V.C. Farmer (Ed.), *The Infra-Red Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London, 1974, pp. 361–364.

IV-3) Discussion.

IV-3-1) Lien entre la quantité d'eau et l'absorbance.

L'absorbance n'est pas une fonction facile à obtenir à partir des spectres de réflectance diffuse. Les différents paramètres influant sur le coefficient d'extinction ne permettent pas de faire l'hypothèse d'une relation linéaire entre la concentration de matière et l'absorbance. A défaut de pouvoir modéliser correctement le transfert radiatif la transformation de Kubelka-Munk ou l'utilisation de l'absorbance apparente (logarithme de la réflectance) peuvent être utilisées pour améliorer la linéarité entre l'intensité du signal en absorbance et la concentration en matière absorbante. En utilisant la première méthode [Gustafsson et al. 2005] trouvent une bonne corrélation entre les mesures ATG (Analyses ThermoGravimétriques) et DRIFTS, les auteurs estiment que le lien entre quantité de matière absorbante et signal IR est linéaire jusqu'à 55% HR, correspondant à la formation de la monocouche d'eau adsorbée sur de la calcite. A des HR plus élevés la méthode IR sous évalue la quantité d'eau. On peut expliquer cela par le fait que lorsque la quantité d'eau adsorbée augmente, la réflectance diminue ce qui a pour effet de diminuer le contraste de bande, c'est à dire que l'aire de la bande diminue. Cet effet peut expliquer la divergence de corrélation entre les deux méthodes ATG et DRIFTS pour les hautes humidités. Pour ce qui est de la méthode logarithmique, [Yen et al. 1998] montrent une bonne corrélation entre l'absorbance déduite de $A = -\log R$ et la teneur en eau de ces échantillons et ce, indépendamment de la taille de grain qui a pourtant un effet important sur la réflectance (et donc sur le contraste des bandes). De notre côté, nous constatons un bon accord expérimental entre les pourcentages d'eau mesurés par ATG et ceux déduits à partir de l'absorbance apparente sur nos échantillons.

IV-3-2) Courbes de variation d'absorbance en fonction du temps de désorption.

Sachant cela nous faisons l'hypothèse que les effets de contraste de bandes liés à l'augmentation de la réflectance au cours de la déshydratation sont secondaires et nous assimilons l'aire de la bande d'absorbance à la quantité d'eau adsorbée sur la poudre. On peut justifier cette hypothèse en remarquant que lorsque la poudre se déshydrate, la réflectance augmente ce qui a pour effet d'augmenter l'aire des bandes OH. Hors on constate expérimentalement que la variation d'absorbance (aire de la bande OH) diminue fortement au cours de la désorption ce qui signifie que le départ d'eau domine largement les variations du stretching OH.

Chapitre III

Ces effets de contrastes peuvent modifier l'allure générale de la courbe de désorption mais ce qui nous intéresse ce sont les discontinuités, c'est à dire les modifications ponctuelles et brèves d'absorbance auxquelles nous associons de surcroît des modifications spectrales.

IV-3-3) Condition du transfert radiatif.

Il est difficile, voir impossible de connaître la valeur du paramètre $\alpha \langle D \rangle$ et de définir les conditions du transfert radiatif dans les échantillons. Nous allons quand même essayer de discuter de ces conditions avec des considérations purement qualitatives.

IV-3-3-a) "hematite":

Par pesé nous avons déterminé que la teneur en eau de l'échantillon à saturation correspond à environ 1,5% de la masse totale. Les mesures ATG révèlent qu'il n'y a pas d'eau de structure dans l'hématite. L'observation des spectres bruts (Fig.3-13) montre que l'hématite est une poudre peu hydroxylée comparativement aux autres oxydes, ce qui est en accord avec les "petites" quantités d'eau adsorbée à saturation. La faible concentration en OH de surface et la présence d'hydrocarbure sont probablement l'origine de la faible hydrophilicité de cette hématite. Les poudres hydrophobes ont une faible capacité à retenir l'eau capillaire aux joints de grains à cause de la valeur élevée de l'angle de contact eau-grains. La réflectance est intense et la bande d'absorption est loin d'être saturée. Dans la région du stretching le coefficient d'absorption moyen devrait être inférieur à 0,1 à cause de la faible teneur en eau. La poudre est micrométrique et nous estimons que $\alpha \langle D \rangle$ est plus petit que 3. A partir de toutes ces considérations on suppose que la diffusion en volume domine le signal. Par conséquent le spectre peut être interprété comme un spectre de transmission [Hapke 1993], ce qui renforce la validité des conclusions. Ce qui est remarquable c'est que les 2 pics structurés à 3150 (3.17 μm) et 3050 cm^{-1} (3,28 μm) sont présent sur les spectres de réflectance brutes. L'apparition de ces bandes ne peut pas être attribuée aux conditions de diffusions ou au traitement des spectres.

IV-3-3-b) MgO:

L'exercice est beaucoup plus difficile pour cette poudre très hydrophile, la bande d'absorption OH est saturée pour les premiers spectres. La taille de grain est micrométrique ce qui joue en faveur du processus de transmission mais le coefficient d'absorption doit être élevé. Il est difficile de trancher entre la diffusion en surface et la diffusion en volume.

IV-3-3-c) MCM-41:

La MCM a des grains très fins et une structure ouverte, $\alpha \cdot \langle D \rangle$ doit être inférieur à 3 ce qui correspond à un mode de transmission dans l'échantillon. Cependant la quantité d'eau est importante et le k moyen pourrait atteindre la valeur limite de 0,1 dans la région du stretching, auquel cas les conditions de diffusion en surface domineraient et expliqueraient la largeur de la bande du stretching OH.

Le bon accord entre les mesures ATG et les estimations faites à partir des bandes d'absorbance nous permet de supposer que l'écart à la linéarité est petit ou suffisamment corrigé par l'application du logarithme népérien. C'est un argument que l'on peut mettre en faveur du processus de transmission.

IV-3-4) Spectre brut des références "sèche" utilisée.

La présence d'une bande large et intense situé autour de 3500 cm^{-1} sur les spectres brut en réflectance des références "sèche" suffit pour conclure que les poudres restent partiellement hydratée (Fig. 3-13). Seule une élévation significative de la température est susceptible de pouvoir éliminer la totalité de l'eau physisorbée. En effet en chauffant des poudres à 600°C on constate que la large bande OH disparaît et que le pic OH libre s'intensifie [Koretsky et al. 1997; Versaud 1973].

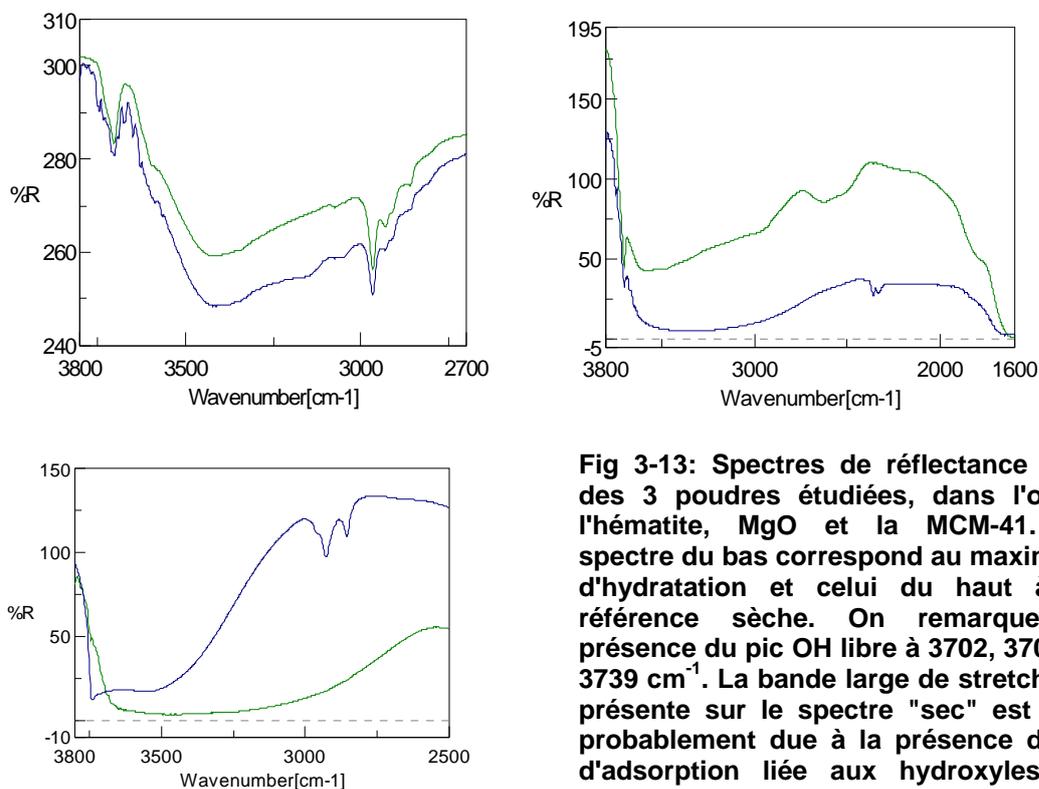


Fig 3-13: Spectres de réflectance brut des 3 poudres étudiées, dans l'ordre l'hématite, MgO et la MCM-41. Le spectre du bas correspond au maximum d'hydratation et celui du haut à la référence sèche. On remarque la présence du pic OH libre à $3702, 3700$ et 3739 cm^{-1} . La bande large de stretching, présente sur le spectre "sec" est très probablement due à la présence d'eau d'adsorption liée aux hydroxydes de surfaces.

Chapitre III

Les problèmes d'hydratation de la référence devront être pris en compte par la suite, notamment pour la MCM-41 qui contient une quantité non négligeable d'eau de structure que l'on soustrait au spectre de poudre hydraté au cours du traitement. Cela peut expliquer la distorsion des spectres et le déplacement du centre de la bande OH à faible humidité pour cette poudre.

Chapitre IV

Etude expérimentale du fractionnement isotopique en deutérium de l'eau adsorbée dans des tubes de silices poreux.

I] Introduction.

Les interactions entre l'eau et la roche ainsi que les processus de dissolution et de diffusion sont au moins en partie contrôlée par les propriétés de l'eau confinée dans les milieux poreux. Les argiles sont un bon exemple de milieu naturel poreux, dans de tels matériaux le transport des solutés est presque uniquement diffusif.

La composition isotopique de l'eau liée aux solides est une information importante pour les (hydro)géologues qui se servent des isotopes stables de l'eau comme traceurs pour suivre les évolutions de l'eau dans le sol. A partir de raisonnement assez simple certains auteurs considèrent que l'eau liée est enrichie en isotopes lourds relativement à l'eau liquide [Rübel et Bath 2002]. Cette hypothèse tient au fait que l'on considère que plus le milieu est ordonné ou structuré, plus le fractionnement isotopique est important. Elle est contredite par des études expérimentales menées sur le sujet [Stewart 1972; Araguás-Araguás et al., 1995; Karlsson 2001; Karlsson and Clayton, 1990; Feng and Savin 1993; Noto and Kusakabe, 1997]. Ces travaux ont été réalisés sur des zéolithes et montrent qu'à l'équilibre l'eau confinée est enrichie vis à vis de la vapeur mais appauvrie comparativement à l'eau liquide. Par exemple l'eau confinée dans les pores de la stilbite est enrichie en ^{18}O de 6‰ par rapport à la vapeur ce qui correspond à un appauvrissement de 3‰ par rapport à l'eau liquide [Feng and Savin 1993].

Toutes ces mesures ont été faites sur des supports naturels dont la structure complexe et la composition rendent l'interprétation difficile. En effet comment distinguer les effets d'interactions de l'eau avec les différents cations constituant les zéolithes et les argiles des "purs" effets d'adsorption et de confinement. Pour étudier les propriétés de l'eau adsorbée/confinée, il est important de travailler sur des systèmes simples à porosité et à composition chimique contrôlée, afin d'estimer le rôle spécifique de la nature de la surface et de déterminer le seuil de confinement intrinsèque. On entend par "seuil de confinement" le diamètre limite des pores au-delà duquel les effets de surface sont négligeables et pour lequel l'eau a des propriétés de liquide.

C'est en partie pour régler la question de la signature isotopique de l'eau d'adsorption et de l'eau confinée nous avons décidé de mesurer le fractionnement isotopique à l'équilibre entre de la vapeur d'eau et de l'eau interfaciale adsorbée sur des supports modèles poreux en silice. Il s'agit également de tester la potentialité de l'utilisation des isotopes dans l'analyse de l'eau dans des systèmes poreux.

II) Approche qualitative de l'origine du fractionnement-rôle de la masse dans une liaison chimique.

II-1) Distribution sélective des isotopes.

Si tous les isotopomères (molécules qui ne diffèrent que par la présence d'isotopes) avaient les mêmes propriétés physico-chimiques, les équilibres mettant en jeu ces espèces devraient présenter une répartition statistique des isotopes suivant la règle de la moyenne géométrique. Cette règle s'applique en distribuant de façon aléatoire les isotopes entre les diverses espèces chimiques et permet de retrouver les coefficients d'équilibre des réactions d'échanges isotopiques.

Par exemples si on étudie l'équilibre isotopique suivant: $\text{NH}_3 + \text{ND}_3 = \text{NH}_2\text{D} + \text{NHD}_2$. Il y a 1 seule façon de former les réactifs et 3 façons de former les produits en distribuant aléatoirement les isotopes de l'hydrogène. Le coefficient de réaction que l'on appellera classique est donc: $K_{cl}=9$

Prenons maintenant l'exemple de l'eau, bien que les substances H_2O et D_2O pures existent, HDO ne peut dépasser les 50% en concentration, sa présence en solution résulte d'un équilibre entre l'eau H_2O et l'eau lourde D_2O :



L'application de la moyenne géométrique conduit à: $K_{cl}=4$. Hors à 25°C [Friedman et Shriener 1966] trouvent expérimentalement $K = 3,76 \pm 0,02$ et [Duplan et al. 2005] trouvent $K = 3.82$, 25°C. Le coefficient d'équilibre est proche d'une distribution aléatoire des atomes d'hydrogènes (i.e. concentration égale de HOH, HOD, DOH et de DOD donnant $K_{eq} = 4$) mais il reflète en réalité une préférence pour le deutérium dans les clusters présentant les liaisons H les plus intenses. A partir de considérations sur les propriétés de H_2O et D_2O on s'attend à ce que l'atome de D forme des liaisons hydrogène plus stable que L'H [Buzzacchi et al.1998]. Les liaisons H dans D_2O sont plus directives (linéaire), plus courte et par conséquent plus forte que dans H_2O [Chen et al. 2003] de même celles dans T_2O devraient

être plus forte que celles dans D₂O. D'un point de vue énergétique la liaison H se forme préférentiellement suivant la séquence O-T····O > O-D····O > O-H····O. Les différences de masses entre les isotopes entraînent des différences de polarité au sein des molécules et renforcent ou affaiblissent les liaisons H formées en phase condensée.

Le coefficient d'équilibre décroît avec la température [Kakiuchi 2000] et avec une coopérativité croissante des liaisons H [Anick 2005]. Ce comportement du fractionnement n'est plus respecté si la liaison H est trop courte comme dans H₅O₂⁺ [Anick 2005], il existe une fréquence ou une longueur limite de la liaison H pour laquelle le fractionnement s'inverse.

Il existe donc une légère différence entre le coefficient réactionnel classique et réel signifiant que la répartition des isotopes n'est pas aléatoire. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer la solution à l'équation de Shrödinger pour une liaison chimique contient par nature l'hypothèse que l'énergie potentielle est indépendante de la masse des isotopes. En effet l'énergie électronique d'une molécule ne dépend que des numéros atomiques des noyaux qui la constituent. Dans une liaison chimique c'est une fonction de la position relative des noyaux et l'énergie électronique de surface est l'énergie potentielle dans laquelle se meuvent ces noyaux.

On comprend que les isotopomères occupant, de par leur différence de masse, des niveaux d'énergie différents (chapitre 3, équations 3-3 à 3-5) dans un même puits de potentiel (approximation de Born-Oppenheimer), ont des énergies de dissociations différentes. Par conséquent au cours d'une réaction la présence d'isotope modifie légèrement l'enthalpie libre de réaction. Le fractionnement isotopique résulte de la différence d'énergie de stabilité entre les liaisons impliquant un isotope léger et celle impliquant un isotope lourd. Les énergies libres de formations des isotopomères étant très proches, lors de réactions d'échanges isotopiques, le calcul direct du coefficient réactionnel K à partir de l'enthalpie libre de réaction peut conduire à inverser le sens de la réaction (incertitude sur la valeur de l'enthalpie). Il est préférable d'utiliser la relation existante entre K et les fonctions de partitions des produits et des réactifs.

III] Lien entre le fractionnement isotopique et les fonctions de partitions.

L'équilibre isotopique entre l'eau adsorbée et la vapeur s'écrit:



Le coefficient K de cette réaction s'exprime par le produit des activités des réactifs et des produits:

$$K = \frac{(HOD)_{ads} (HOH)_v}{(HOH)_{ads} (HOD)_v} \quad (4-2)$$

Le facteur de fractionnement est défini (et mesuré) grâce à la relation suivante :

$$\alpha = \frac{\left(\frac{D}{H}\right)_{ads}}{\left(\frac{D}{H}\right)_{vap}} \quad (4-3)$$

Dans chacune des phases de l'équilibre (4-1) la concentration en deutérium (D) = (HOD). Celle en hydrogène vaut (H)=2(HOH)+(HOD), mais on peut considérer que la concentration en H est déterminée par la concentration en molécule d'eau, on a donc 2(HOH)~(H) car la concentration en HOD est négligeable devant la concentration en H₂O, en d'autres termes (HOD)<<(HOH). La valeur du coefficient de fractionnement α est donc très proche de celle du coefficient d'équilibre de la réaction d'échange isotopique entre l'eau adsorbée et la vapeur d'où $K \sim \alpha$.

III-1) Lien entre K et les fonctions de partitions des réactifs et produits.

Quelle que soit la température et la réaction chimique, la constante d'équilibre est liée à la différence d'énergie libre standard entre les réactifs et les produits:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

Cette énergie est la somme algébrique des enthalpies libres de formations des produits et réactifs pondérés par les coefficients stœchiométriques v_i :

$$\Delta G_r^\circ = \sum v_i \Delta G_{f_i}^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \quad (G=H-TS)$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta U_r^\circ - T \Delta S_r^\circ + P \Delta V_r \quad (H=U+PV)$$

On considère que la variation de volume associée à la réaction d'échange isotopique est nulle, par conséquent:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta U_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = \Delta F_r^\circ$$

En thermodynamique statistique l'enthalpie libre d'Helmholtz s'écrit: $F = -RT \ln Q$ (cf. chapitre I), Q est la fonction de partition. Pour une espèce i, $F_i = -RT \ln Q_i$ et $\Delta F_i^\circ = -RT \ln(Q_i/Q_a)$. L'enthalpie de formation des molécules se calcule à partir des atomes pris dans leur état standard, l'enthalpie libre des atomes est nulle et $Q_a = 1$.

$$\Delta F_r^\circ = \sum v_i \Delta F_{fi}^\circ = \sum v_i \Delta F_{fi}^\circ = -RT \sum v_i \ln Q_i = -RT \ln Q_i^{v_i}$$

$$\text{d'où } K = \prod_i Q_i^{v_i} \quad (4-4)$$

Le coefficient de fractionnement entre l'eau adsorbée et la vapeur s'exprime donc à partir des fonctions de partitions des isotopomères de l'eau. La fonction de partition de l'eau contient par définition les termes relatifs à ses différentes formes d'énergies intramoléculaires (de vibration) et intermoléculaires (de rotation et de translation). Toutes modifications de ces modes entraînent une nouvelle valeur de la fonction de partition et du coefficient K (d'après 4-4). En ce sens la mesure du coefficient de fractionnement α est l'expression macroscopique des modifications énergétiques qui ont lieu à l'échelle moléculaire.

IV] Etude expérimentale.

Cette étude comporte 2 objectifs. Le premier est de mettre au point une méthode d'extraction et de mesure du signal isotopique de l'eau confinée dans des milieux poreux. Le deuxième est d'exploiter les données acquises afin de dégager des informations sur les propriétés de l'eau adsorbée.

IV-1) Détail du procédé expérimental.

IV-1-1) Matériel.

IV-1-1-a) Support solide utilisé.

Des tubes poreux pleins, composés de silices et d'un diamètre extérieur de 3mm, généralement utilisés en chromatographie liquide nous ont servi d'adsorbant. La distribution porale est centrée autour de 10 nm, les pores compris entre 10 et 16 nm représente 65% du volume porale (tableau 4-1). Les mesures sont réalisées avec une masse constante de silice (452,68 mg), les tubes ont une surface spécifique BET de $290,3 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Le contrôle de la température est assuré dans la pièce par un climatiseur réglé sur 20°C avec une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$.

La surface spécifique est calculée à partir du modèle BET appliqué aux mesures d'adsorption tirées d'une isotherme à l'azote (entre 0,05 et 20% d'HR). L'isotherme a été faite à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, DPRE/SERGD (Fontenay-aux-Roses), avec un COULTER SA 3100 et à l'aide du logiciel COULTER 2.13 (Fig.4-1).

diamètre des pores (nm)	Volume porale (ml/g)	Volume porale (%)
Under 6	0.01541	1.56
6-8	0.06098	6.19
8-10	0.12007	12.19
10-12	0.23357	23.70
12-16	0.40788	41.39
16-20	0.09951	10.10
20-80	0.03589	3.64
Over 80	0.01207	1.22
BJH Total	0.98538	100.00

Tableau 4-1 distribution porale de l'échantillon calculée avec la méthode BJH [Barret et al. 1951].

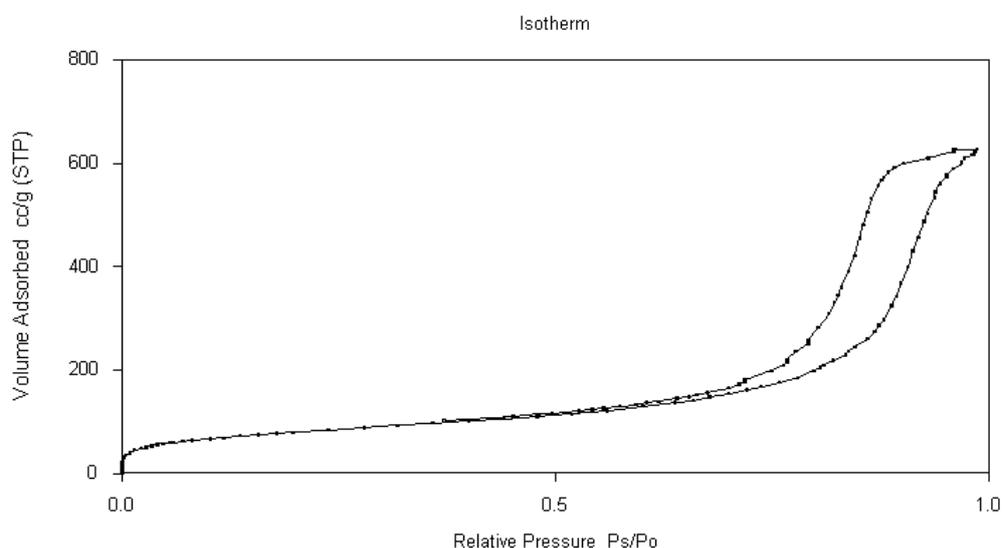


Figure 4-1 Isotherme d'adsorption (courbe du bas) et de désorption (courbe du haut) à l'azote des tubes de silices poreux.

IV-1-1-b) Eau injectée.

Le réservoir d'eau utilisée est une eau distillée dans le laboratoire présentant un $\delta = -47$ ‰. La réaction d'équilibre isotopique $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} = 2 \text{HDO}$ a un coefficient de réaction proche de 4, la teneur en D_2O est négligeable. Nous considérons que l'eau du réservoir est constituée d'un mélange isotopique de HDO très dilué dans H_2O .

IV-1-1-c) Élément de la ligne d'extraction.

Les raccords et tubes de la ligne sont en acier, la portion de ligne entre les vannes 3 et 5 (Fig. 4-2) est entourée d'un fil chauffant à 70°C pour limiter l'adsorption d'eau sur les parois lors du prélèvement. Cette température n'est pas optimale mais la température doit être inférieure à la capacité limite en température des joints des raccords. Evidemment toute la portion de ligne servant à l'équilibre (entre l'enceinte et le robinet 3) n'est pas chauffée

puisque'on étudie la réaction à la température ambiante de 20°C. L'enceinte réactionnelle est en verre.

IV-1-2) Protocole.

Nous avons développé une ligne d'extraction de l'eau porale, dont voici le schéma de principe:

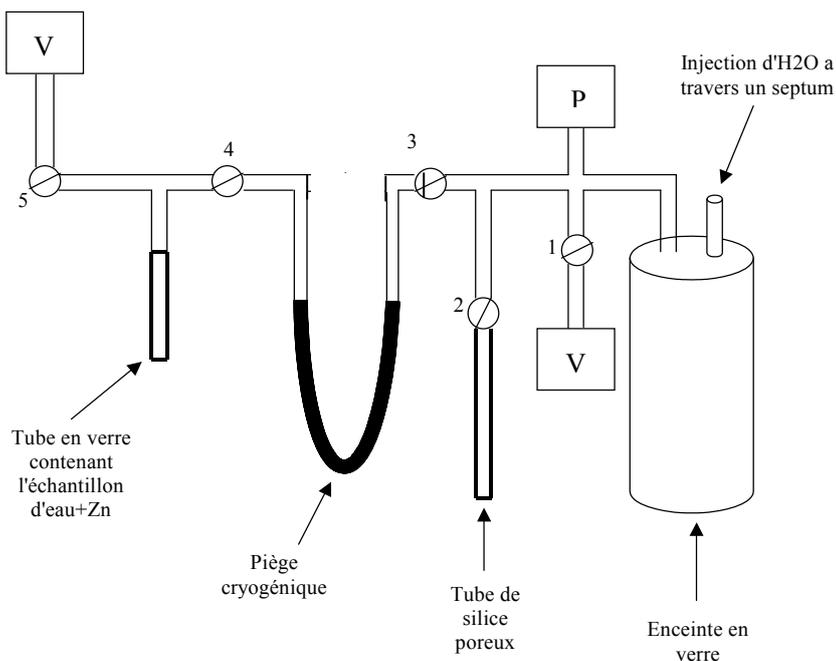


Figure 4-2 Schéma de la ligne d'extraction de l'eau adsorbée et confinée dans des pores de silices. Les dessins associés aux numéros de 1 à 5 représentent les vannes. Le "P" encadré représente la jauge de pression absolue et le "V" les points de branchement de la pompe à vide.

Avant de commencer une mesure on place l'ensemble du système sous un vide secondaire de 10^{-6} mbar atteint à l'aide d'une pompe turbomoléculaire. Les tubes de silice sont placés dans un tube en verre et sont chauffés 1 heure à 450°C sous vide à l'intérieur d'un petit four conçu à la taille du porte échantillon.

L'enceinte "réactionnelle" est constituée de 2 pièces en verre d'un volume total d'environ 2 litres, la partie inférieure est cylindrique avec un fond en forme de calotte sphérique. Le dessus est muni de deux extensions, l'une est raccordée à la ligne et l'autre est associée à un septum. L'enceinte est rendue hermétique par application de graisse à vide entre les 2 parties maintenues par un collier en acier. On l'isole du vide et des tubes de silices à l'aide de 3 vannes (1, 2 et 3). Le reste de la ligne reste sous vide pendant que l'expérience commence par l'injection d'eau liquide dans l'enceinte. L'introduction d'eau se fait avec une seringue de 5µl au travers d'un septum. L'eau injectée se vaporise, on enregistre la pression de

Chapitre IV

vapeur avec une jauge de pression absolue ce qui permet de contrôler l'humidité relative (HR) de départ. Cette mesure n'est pas déterminante mais elle permet d'avoir une relation expérimentale entre le volume d'eau liquide injecté et la pression dans l'enceinte. Cette relation nous permet également de contrôler la quantité d'eau introduite. On met la vapeur et les tubes en contact en ouvrant le robinet 2, l'adsorption provoque une diminution de pression dans l'enceinte jusqu'à ce que l'on atteigne l'équilibre de pression entre le film d'eau adsorbée et la vapeur. On détermine l'HR par mesure de la valeur de la pression d'équilibre (= pression de vapeur d'eau) que l'on divise par la pression de vapeur saturante de l'eau à 20°C. Nous procédons à 2 extractions successives de la vapeur puis de l'eau porale. La vapeur contenue dans l'enceinte et l'eau porale sont séparées par une vanne (n°2) ce qui permet de les extraire séparément. L'eau est d'abord piégée dans le tube en U grâce à un bain d'azote liquide à -196°C, le piège cryogénique peut être accompagné d'un pompage. On vaporise cette eau par chauffage à 360°C à l'aide d'un pistolet chauffant et on la piège à nouveau dans un tube en verre contenant du zinc, voir partie mesure (III-1-3). Ce porte échantillon se fixe directement sur l'une des entrées du spectromètre de masse qui nous permet de mesurer sa composition isotopique. Le principe est le même pour la récupération de l'eau porale. Cependant il est nécessaire de chauffer les tubes pour désorber l'eau liée. Les tubes sont chauffés à 450°C pendant 45 mn dans un petit four avec un piège cryogénique à l'azote (tube en U), on termine avec 15 mn de pompage sous vide en complément du piège à azote. Ces conditions "extrêmes" nous assurent l'extraction totale de l'eau moléculaire tout en conservant l'hydroxylation de la surface. L'eau porale est extraite directement suivant la procédure décrite précédemment si la quantité adsorbée est comprise dans la gamme de mesure (1 à 7µl). Si elle est supérieure on l'extrait intégralement et on la piège dans le tube en U, elle est ensuite réintroduite dans l'enceinte. La procédure d'échantillonnage est alors identique à celle de la phase vapeur.

IV-1-3) Mesures.

IV-1-3-a) Méthode d'analyse.

A partir de l'échantillon prélevé dans un porte échantillon en verre contenant du Zn on applique le procédé standard de réduction de l'eau et d'analyse du deutérium décrit dans [Coleman et al 1982]. Le spectroscope de masse IRMS de type double entrée nous permet d'analyser une quantité en hydrogène entre 1 et 7µl d'eau. On mesure les valeurs de δ de chaque échantillon relativement à un standard interne de valeur très proche du standard international V-SMOW avec une précision de $\pm 2\%$. Le spectroscope de masse donne une

mesure en δ de l'enrichissement ou de l'appauvrissement en deutérium de l'échantillon vis à vis de la référence. On définit δ par la relation suivante :

$$\delta = (R_e/R_r) - 1 \text{ avec } R = [D]/[H] \quad (4-5)$$

R_e et R_r sont respectivement les rendements (rapport isotopique des concentrations en isotopes lourd et léger) mesurés dans l'échantillon et dans la référence. On déduit de ces mesures le facteur de fractionnement $\alpha_{\text{eau adsorbée-eau vapeur}}$ grâce à la formule suivante:

$$\alpha_{\text{eau adsorbée-eau vapeur}} = (1000 + \delta_{\text{eau adsorbée}})/(1000 + \delta_{\text{vapeur}}) = R_{\text{ads}}/R_{\text{liq}} \quad (4-6)$$

Comme les δ mesurés sont en ‰ la relation (3-37) est multiplié par 1000.

III-1-3-b) méthode d'extraction.

Lorsque le volume d'eau à analyser dépasse la valeur limite de 7 μ l l'extraction ne peut plus se faire en 1 fois. Le prélèvement "par portion" de volume d'eau est susceptible d'induire un fractionnement isotopique par distillation de Rayleigh. Nous avons essayé et comparé 3 méthodes d'extractions, (tableau 4-2) :

1) Par extraction successive de différentes quantités d'eau contenue dans la gamme de mesure. Cette méthode est à priori mauvaise puisqu'elle devrait conduire par définition à un fractionnement par distillation.

2) Nous avons doublé la capacité de prélèvement en mettant un "double porte échantillons" (deux tubes en verre). Nous avons simplement raccordé à la ligne 2 portes échantillons identiques de façon à répartir le volume prélevé.

3) Et pour finir nous avons détendu la vapeur d'eau dans un volume additionnel (ballon de 2 l). Le ballon est placé entre la vanne 4 et 5 à la place du porte échantillon. On contrôle l'équilibre de pression dans la ligne grâce à la jauge de pression. Lorsqu'il est atteint, on élimine la vapeur contenue dans le ballon par pompage. L'excédent d'eau est ainsi éliminé par palier d'équilibre, on répète l'opération jusqu'à ce que le volume final corresponde au volume de prélèvement. Cette méthode est théoriquement la plus fiable car les paliers d'équilibres isotopiques garantissent l'absence de fractionnement.

n°	Volume injecté (µl)	$\delta_1 \pm 2\%$	$\delta_2 \pm 2\%$	$\delta_3 \pm 2\%$
210	45		-64	
			-64	
			-67	
			-66	
212	45		-68	
			-67	
			-68	
			-68	
213	45		-52	
			-66	
			-64	
			-64	
214	45		-65	
			-64	
			-64	
			-65	
215	45		-64	
			-65	
			-63	
216	45		-68	
			-67	
			-67	
			-67	
221	55		-70	
			-70	
222	55		-69	
			-70	
223	55		-68	
			-69	
226	55			-68
227	55			-68

Tableau 4-2 Comparaison des 3 méthodes d'extractions. $\delta_{1,2,3}$ sont les mesures correspondantes aux méthodes 1, 2 et 3 exposées dans le texte. Les échantillons n°210 à 216 servent à comparer les deux premières méthodes et les échantillons n° 221 à 227 la première et la dernière.

Comparativement les 3 méthodes donnent des résultats identiques. L'extraction d'eau avec la méthode 1 ne provoque pas de fractionnement par distillation ce qui peut paraître surprenant. La raison de cela est sans doute d'origine cinétique, en effet à la température de l'azote liquide (-196°C) la pression de vapeur saturante peut être considérée comme nulle et la transition de phase "glace"-vapeur se fait très rapidement interdisant les échanges isotopiques. Cette méthode d'extraction étant la plus rapide c'est celle qui a été utilisée préférentiellement.

IV-2) Résultats

IV-2-1) Validité des mesures.

IV-2-1-a) Fractionnement de la ligne.

Par une procédure d'injections répétées, de prélèvement et de mesure d'échantillon d'eau de composition isotopique connue nous avons vérifié que la ligne et la méthode de prélèvement ne sont pas cause de fractionnement (tableau 4-3).

Echantillon	$\delta \pm 2 \text{ ‰}$	Méthode
Standard	-47	procédure "normale" - injection directe
Standard	-48	procédure "normale" - injection directe
Standard	-47	procédure "normale" - injection directe
Test 1	-48	Standard extrait avec la ligne
Test 2	-48	Standard extrait avec la ligne
Test 3	-48	Standard extrait avec la ligne
Test 4	-47	Standard extrait avec la ligne
Test 5	-46	Standard extrait avec la ligne
Test 6	-47	Standard extrait avec la ligne
Test 7	-47	Standard extrait avec la ligne

Tableau 4-3: Etude du fractionnement de la ligne, pour chaque mesure le volume injecté est de 5 μ l.

Les standards sont d'abord mesurés avec une procédure ("normale") d'injection directe, c'est à dire que l'eau est injectée directement dans le porte échantillon contenant du zinc. On mesure ensuite le même standard en l'injectant dans la ligne et en appliquant le protocole de prélèvement (Tests 1 à 7, tableau 4-3).

IV-2-1-b) Autres sources de fractionnement.

Il y a 2 sources de fractionnement possibles qui pourraient "parasiter" nos mesures:

1) La première est l'adsorption d'eau sur les parois du système ou effet "mémoires". La surface interne du système où a lieu l'équilibre est d'environ 0,2m² ce qui est tout à fait négligeable devant la surface spécifique de la silice (290,3m²). On peut estimer le volume d'eau adsorbée sur les parois de la cellule en verre en étudiant l'isotherme d'adsorption de la

Chapitre IV

vapeur d'eau sur un verre de silice poreux à 20°C [Naono et al., 1979]. A partir de cette isotherme on trouve qu'approximativement 4 μmol d'eau sont adsorbées à 80% d'humidité relative, ce qui correspond à $7,2 \cdot 10^{-2}$ μl d'eau liquide. Les volumes d'eau vapeur ou adsorbée dans les tubes de silices sont présents en quantité dépassant de plusieurs ordres de grandeur l'eau adsorbée sur les parois internes de la ligne. Les échanges isotopiques entre la vapeur et les parois sont négligeables.

2) La seconde est l'existence d'un volume mort dans le porte échantillon contenant nos tubes. La vapeur contenu dans ce volume est extraite et se mélange avec l'eau porale, mais la quantité d'eau correspondante est négligeable devant la quantité d'eau contenue dans le volume porale. On l'estime avec de simples considérations géométriques, en soustrayant le volume de la ligne contenant les tubes de silice au volume des tubes de silice ($V_{\text{résiduelle}} \sim 1,38 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$). Le nombre de moles d'eau correspondant est déduit en supposant qu'à basse pression la vapeur d'eau respecte la loi des gaz parfaits (dans notre système $n \sim 5,66 \cdot 10^{-7} \cdot P$, avec P la pression absolue mesurée à l'équilibre en mbar). La pression de vapeur varie entre 4 mbar (5 μl injectés) et 20 mbar (85 μl injectés), ce qui correspond à une variation de quantité de matière de $n=0,226 \cdot 10^{-5}$ à $n=1,132 \cdot 10^{-5}$ moles. En divisant ces quantités par le nombre de moles d'eau contenu dans un litre (55,55 mol l^{-1}) on trouve un volume d'eau équivalent variant de $4,07 \cdot 10^{-2}$ μl à $2,04 \cdot 10^{-1}$ μl . Ce sont de petites quantités comparées aux 1,32 (5 μl injectés) et 58 μl (85 μl injectés) d'eau adsorbée sur la silice. Cela correspond respectivement à 3% et 3‰ du volume adsorbé, le volume mort peut donc être négligé. On peut vérifier que la mesure du δ_{ads} est peu modifier par la présence de cette vapeur en appliquant l'équation de conservation du deutérium: $\delta_{\text{mesurée}} V = \delta_{\text{ads}} V_{\text{ads}} + \delta_{\text{vap}} V_{\text{vap}}$, V est le volume total échantillonné. En reprenant les valeurs d'eau adsorbée de 1,32 et 58 μl d'eau adsorbée et les valeurs correspondantes de δ_{vap} i.e en moyenne -55 et -80 on trouve que $\delta_{\text{vap}} V_{\text{vap}}/V$ varie de -1,6 à -0,3. On peut toujours mesurer le volume mort avec précision et corriger l'erreur sur la mesure du signal d'eau porale avec le bilan isotopique. Nous estimons que cette correction n'est pas nécessaire dans ce cas précis.

IV-2-1-c) équilibre isotopique.

Pour être sûr que l'équilibre isotopique a été atteint pour chaque mesure, nous avons étudié les variations du coefficient de fractionnement en fonction du temps D'un point de vue thermodynamique l'état stationnaire en milieu fermé est par définition l'état d'équilibre. L'invariance dans le temps d' α prouve que l'on atteint un état stationnaire c'est à dire un

Chapitre IV

régime permanent ce qui est une condition nécessaire pour la détermination de l'équilibre isotopique. Nécessaire mais pas suffisante dans le cas des équilibres isotopiques où peuvent intervenir des effets cinétiques. Un exemple bien connu en géochimie illustre ce fait, c'est le cas de la réaction de précipitation d'un solide à partir d'une solution sursaturée en sels dissous de ce même solide. La précipitation est en générale cinétiquement déterminante, si bien que lorsque l'on atteint la saturation, les échanges de matière entre les deux phases s'arrêtent mais aussi les échanges isotopiques du fait de l'immobilité des molécules dans le réseau du solide. La différence de cinétique peut conduire à une composition isotopique hétérogène entre le cœur du solide et sa périphérie. Le régime permanent atteint en fin de réaction peut correspondre à un équilibre isotopique entre la couche externe du solide et la solution mais pas forcément entre le solide (dans son intégralité) et la solution.

Nous devons prouver que de tels effets cinétiques n'interviennent pas, c'est à dire que les 2 phases sont capables d'échanger des isotopes jusqu'à l'équilibre isotopique indépendamment de l'établissement de l'équilibre de pression. Une procédure expérimentale possible consiste à perturber isotopiquement l'état supposé d'équilibre en injectant un volume très faible d'eau fortement marqué en isotopes de l'eau. La quantité d'eau ne doit pas modifier l'équilibre de pression et la composition isotopique de l'eau suffisamment enrichie en deutérium pour pouvoir mesurer un déséquilibre. Si le système est capable d'échanger, on doit enregistrer une modification de l'équilibre. N'ayant pas le temps de réaliser cette expérience, nous avons choisi de montrer que l'équilibre isotopique est atteint en comparant les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre de pression (équilibre chimique) et le régime permanent pour le coefficient de fractionnement isotopique.

Le temps d'acquisition d'un point varie de 1 à 3 jours en fonction de la durée d'équilibration, nous ne pouvons pas faire une étude complète pour chaque valeur d'humidité. Les courbes présentées ci-dessous (Fig. 4-3) représentent l'évolution d' α en fonction du temps d'équilibration pour deux valeurs "extrêmes" d'humidité relative i.e. 20 et 80%. Ces courbes encadrent la quasi-totalité du domaine d'HR étudié et nous serviront donc de repères pour les valeurs intermédiaires.

Chapitre IV

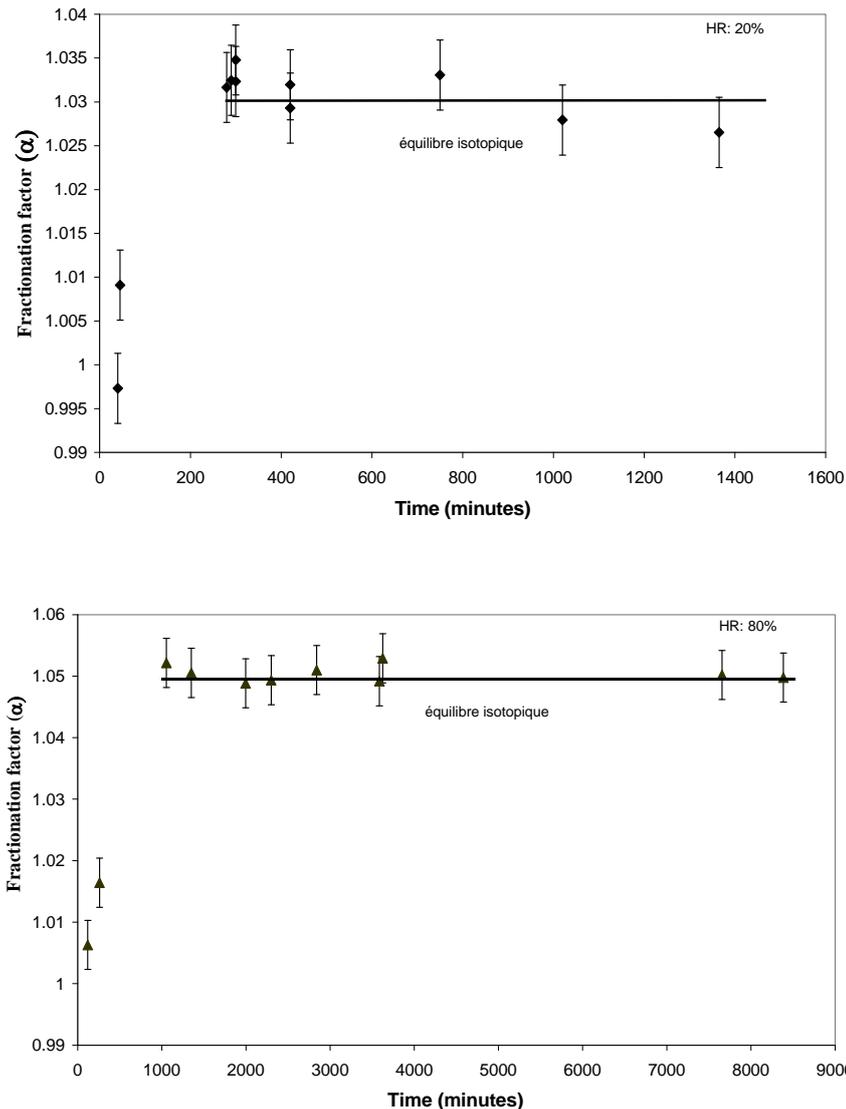


Figure 4-3 Variation d' α dans le temps pour une humidité relative (HR) à l'équilibre de 20% (haut) et 80% (bas).

D'après la figure 4-3 on voit que le temps d'équilibration croit avec l'HR ou avec la quantité d'eau mise en jeu. Il faut environ 6 heures pour une injection de 10 μ l (20% HR à l'équilibre de pression) et environ 16 heures pour 55 μ l (80% HR à l'équilibre de pression) avant d'atteindre un plateau "d'équilibre". Pour des raisons pratiques liées à l'organisation du temps de travail nous avons pris une demi-journée d'équilibration pour les faibles humidités et le plus souvent 1 journée complète au minimum pour l'ensemble des mesures.

Voyons comment évolue l'équilibre des pressions au cours du temps, dans le cas d'une injection d'eau conduisant à une HR à l'équilibre de 20%:

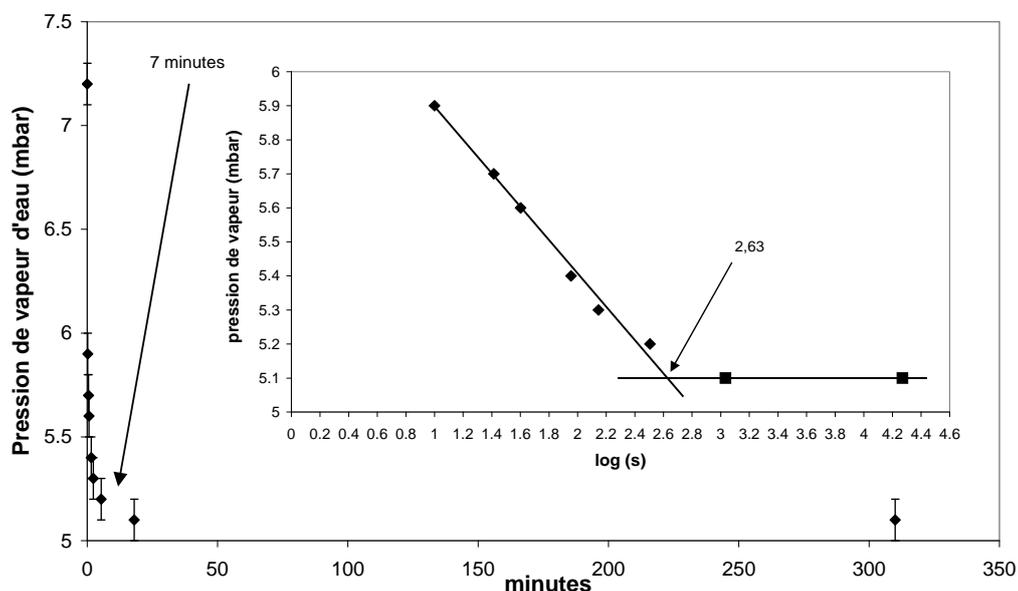


Figure 4-4 Evolution de la pression d'équilibre de vapeur d'eau au cours de l'adsorption. L'HR final est de 20% (injection de 10 μ l). Le temps d'équilibre est déterminé sur la courbe pression en fonction du log du temps en seconde (voir courbe encadrée).

En comparant la figure 4-4 (ci-dessus) et la figure 4-3 on voit que le temps d'adsorption est largement plus rapide que le temps d'échange isotopique ce qui montre que les 2 "phases" échangent des isotopes longtemps après avoir atteint l'équilibre de pression, les molécules d'eau adsorbées sont donc suffisamment mobiles pour échanger avec la vapeur. L'équilibre d'adsorption est dynamique et il n'y a aucune raison pour que la réaction d'échange s'arrête avant que l'équilibre isotopique soit atteint.

Nous savons qu'au moins la première couche adsorbée est liée fortement au solide et d'une façon plus ou moins ordonnée, nous pouvons alors nous demander si la composition isotopique de l'eau interfaciale est homogène en épaisseur. Il est difficile de croire que ces couches soient liées au point d'avoir des temps de résidence supérieurs au temps d'équilibration qui est de plusieurs heures. D'ailleurs le temps caractéristique d'échange entre les couches d'hydratations et le volume est allongé à cause des interactions électrostatiques mais reste inférieur à la seconde. Il faudrait donc que cette couche soit véritablement "solide" pour ne pas être en équilibre isotopique avec les couches qui la recouvrent. A partir des figures 4-3 et 4-4 on voit aussi que lorsque la couche d'eau adsorbée se forme le fractionnement est nul, c'est à dire que la composition isotopique entre l'eau interfaciale et la

vapeur est la même. La différence de cinétique entre l'adsorption et les échanges isotopiques est telle que les deux processus se font pratiquement en 2 étapes. Le fait que les 2 milieux échangent après l'équilibre de pression contredit la présence de couches immobiles ou solides même à des humidités inférieures à 20% c'est à dire avant la formation de la monocouche statistique.

En conclusion, nous pouvons véritablement assimiler l'établissement d'un régime permanent à celui de l'équilibre isotopique.

IV-2-2) Isotherme d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption à $20\pm 1^\circ\text{C}$ déduite des mesures de pressions entre 10 et 80% d'HR est représentée sur la figure 4-5.

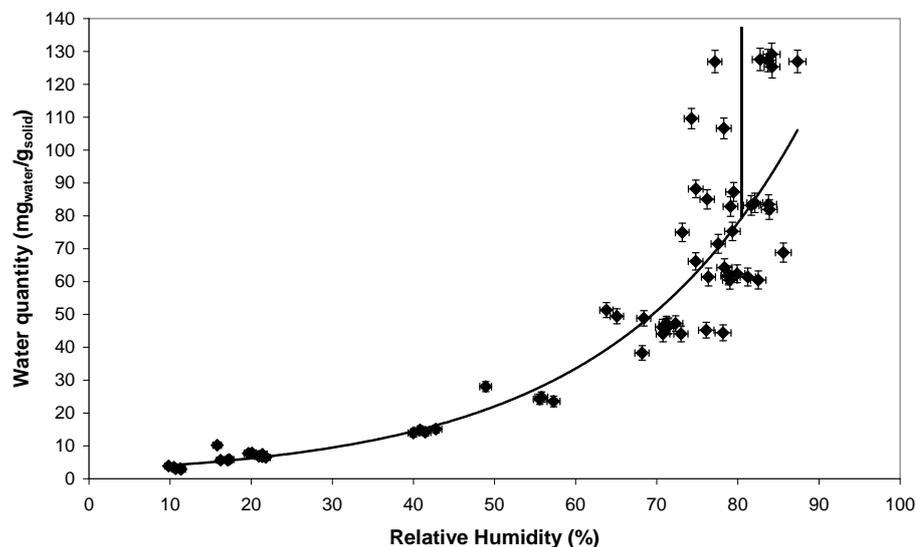


Figure 4-5 Isotherme d'adsorption à l'eau faite à 20°C . On voit nettement la condensation capillaire de l'eau dans les pores de 10 nm à 80% d'HR.

Un phénomène de condensation capillaire se produit autour de 80% d'HR, à cette humidité l'isotherme a un profil vertical. En utilisant l'équation de Kelvin [Mercury et al. 2003] on trouve que cette valeur correspond à la condensation capillaire dans des pores de 9.8 nm de diamètre. Vers 80% d'humidité on atteint donc la pression de vapeur saturante dans les pores de 10 nm représentant un volume important comme le montre les mesures de distribution porale de nos tubes (Tableau 4-1). L'HR est maintenue constante et toute l'eau injectée se condense jusqu'à ce que les pores soient remplis (Fig. 4-6).

En établissant la relation entre l'humidité relative et le volume d'eau injectée correspondante dans l'enceinte (Fig.4-6) on voit que le profil est linéaire jusqu'à une certaine

quantité injectée où l'on retrouve un palier de saturation. L'humidité relative est alors constante sur un large domaine de volume d'eau injectée.

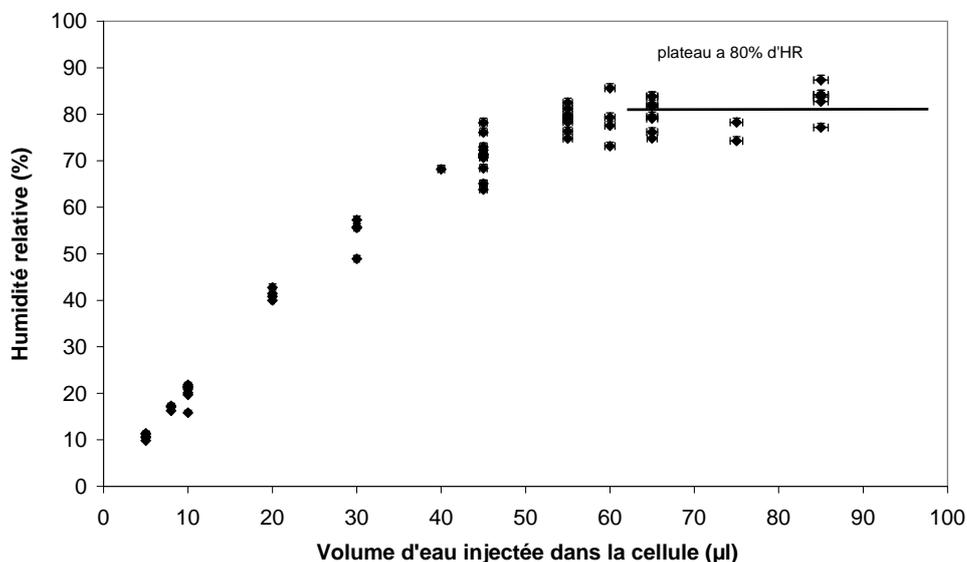


Figure 4-6 Evolution de l'HR à l'équilibre en fonction du volume d'eau injectée (µl). La condensation dans les pores de 10nm explique l'atteinte du plateau à 80%.

Sur la figure 4-6 le passage du régime linéaire au régime permanent s'effectue à une humidité relative comprise entre 60 et 70%. Sur l'isotherme (Fig.4-5) on peut voir que l'établissement du processus de condensation se fait autour de 60% d'HR. La rupture de pente est clairement corrélée avec le processus de condensation dans les mésopores et illustre de fait la transition entre 2 mécanismes d'adsorption sur lesquelles on reviendra dans la discussion.

IV-2-3) Fraction d'eau adsorbée.

A partir des isothermes d'adsorption, on a l'habitude de séparer la croissance de la monocouche statistique de la croissance polymoléculaire sur des critères énergétiques. On peut en effet mesurer qu'au-dessus de la monocouche l'enthalpie d'adsorption correspond à une interaction liquide-liquide. Pour séparer les deux domaines sur les isothermes on utilise une méthode graphique consistant à déterminer la position du point d'inflexion qui se situe entre 30 et 40% d'HR sur des matériaux hydrophiles. La courbe représentative des évolutions de la quantité d'eau adsorbée en fonction des quantités d'eau injectée montre une rupture de pente très nette à ~60% d'HR (Fig.4-7), ce qui nous permet encore de séparer les processus d'adsorption des processus de condensation. Il est d'usage d'utilisée la masse spécifique adsorbée plutôt que les volumes d'eau mais la courbe établie à partir des volumes permet de discriminer plus facilement les 2 régimes.

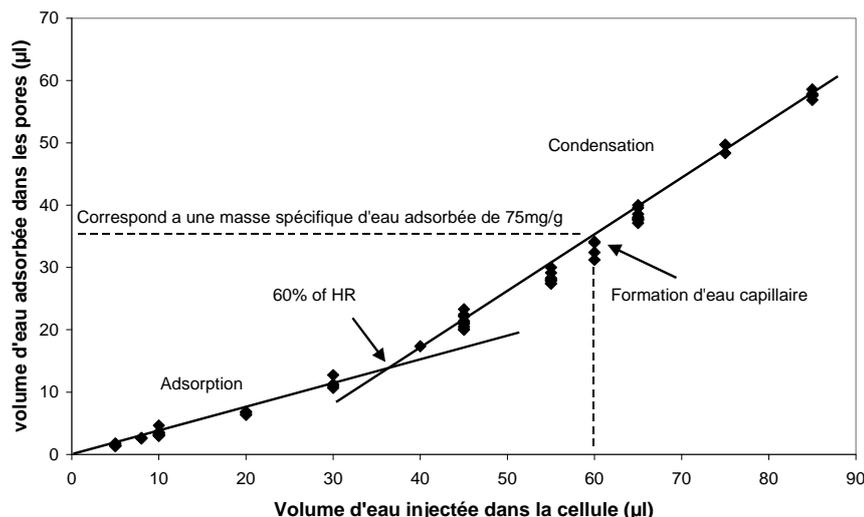


Figure 4-7 Relation entre le volume d'eau adsorbée sur une masse constante d'échantillon et le volume d'eau injectée. Le passage entre le régime d'adsorption et de condensation est nettement marquée par une rupture de pente qui a lieu a une HR à l'équilibre de 60%.

La figure 4-7 permet de caractériser plus nettement la transition entre les processus d'adsorption et de condensation. Cette transition est plus difficile à déterminer à partir de l'isotherme ce qui est sûrement du à sa mauvaise qualité.

IV-2-4) Evolution du facteur de fractionnement avec l'humidité relative.

Le facteur de fractionnement varie faiblement avec l'HR de 10 à environ 60%, dans ce domaine α est compris entre 1,030 et $1,037 \pm 0.004$. Entre 60 et 80% α augmente de façon nettement plus prononcée jusqu'à une valeur moyenne de 1,055 où elle reste constante, aux erreurs expérimentales près (Fig 4-8). On sait que pendant la condensation capillaire l'eau tend rapidement vers des caractéristiques volumiques d'eau liquide. Mais ce que la figure 4-8 montre clairement c'est que du point de vue isotopique, l'eau condensée dans les mésopores de diamètres inférieurs ou égaux à 10 nm conserve une signature qui lui est propre !

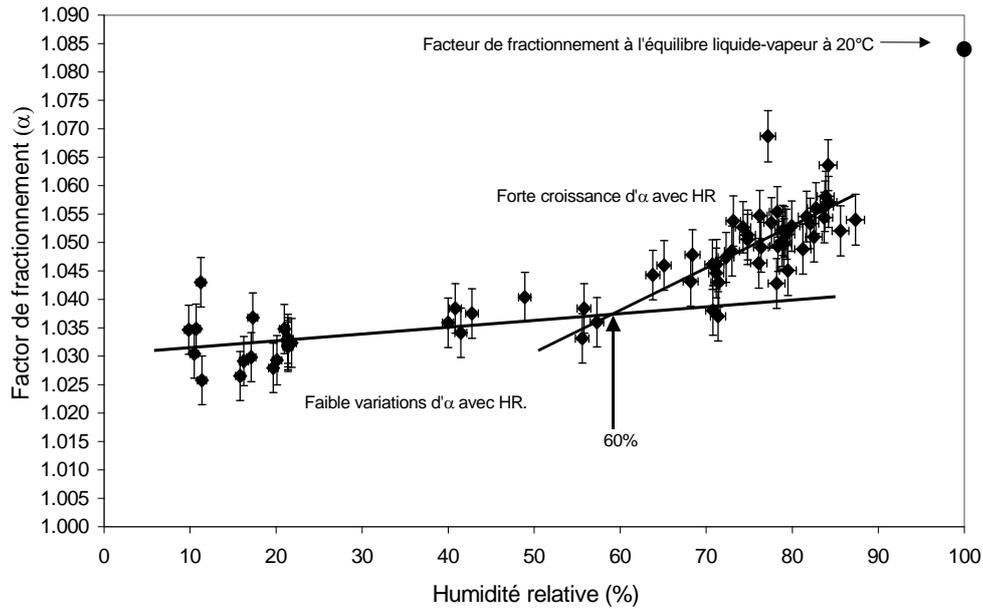


Figure 4-8 Variation du facteur de fractionnement avec l'HR. Apparition de 2 régimes quasi-linéaire marquant le passage du film 2D à une eau 3D.

IV-2-5) Variation d' α avec la masse d'eau adsorbée.

Le signal isotopique du film d'adsorption est quasi-constant et n'augmente que très peu jusqu'à 60%. Entre 60 et 80% le coefficient de fractionnement croit rapidement avec l'HR (Fig 3-8) et avec la quantité d'eau (Fig.4-9). Sur la figure 4-9 on voit nettement que le signal devient constant à 80% HR. Quelle que soit la quantité d'eau condensée, le remplissage des mésopores de 10nm ne modifie pas la valeur de α . Cette observation est consistante avec le mécanisme de formation de ponts capillaires dans les milieux confinés où le remplissage des pores se fait par collapse de films plutôt que par condensation de vapeur [Churaev et al. 2000].

On ne peut donc pas expliquer la valeur du signal par un modèle de mélange à 2 pôles dont le premier serait l'eau de film et le second de l'eau capillaire liquide car dans ce cas le fractionnement augmenterait avec la quantité d'eau et tendrait vers la valeur du coefficient de fractionnement du liquide. En revanche, on peut considérer que l'eau d'adsorption à un signal constant et que le signal de l'eau condensée est une fonction de l'HR.

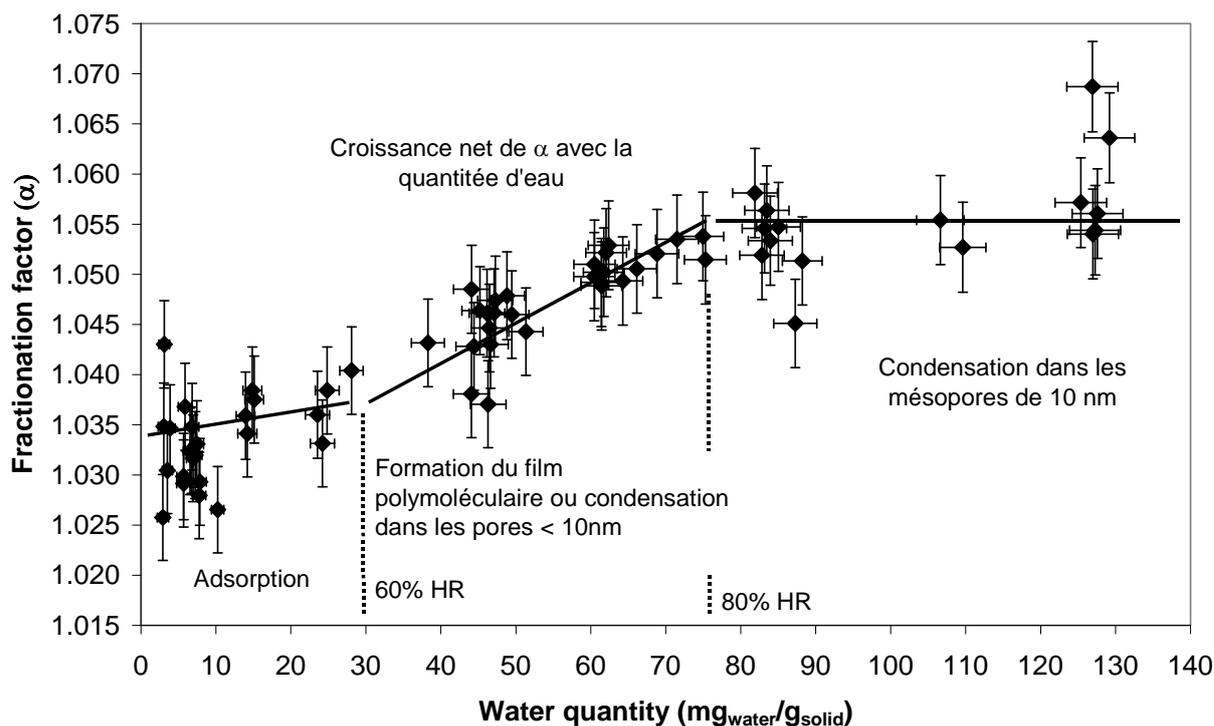


Figure 4-9 Variations d' α en fonction de la masse spécifique d'eau adsorbée.

V) Discussion.

V-1) Compatibilité du signal isotopique avec les résultats IR.

Le coefficient de fractionnement $\alpha_{\text{film-vapeur}}$ est inférieur au coefficient $\alpha_{\text{liquide-vapeur}}$ à la même température: $\alpha_{\text{film-vapeur}} < 1,055$ alors que $\alpha_{\text{liquide-vapeur}} = 1,085$ à 20°C [Majoube 1971-b]. L'eau adsorbée est néanmoins enrichie en deutérium vis à vis de la vapeur et se comporte du point de vue des isotopes comme une phase condensée. Le fait que le signal soit plus faible et corresponde à celui d'une eau en équilibre avec sa vapeur à 70°C [Majoube 1971-b] ne signifie pas que les interactions intermoléculaires soient pour autant comparables i.e. affaiblis et nous allons voir pourquoi.

Le facteur de fractionnement liquide-vapeur peut être calculé avec précision dans le cadre du modèle de Bigeleisen-Stern-Van Hook-Wolfsberg (BSVHW) (Stern et al., 1963) développé au chapitre V. Nous avons vu dans l'introduction de ce chapitre qu'un coefficient d'équilibre mettant en jeu différentes espèces isotopiques pouvait être mesuré par le biais des fonctions de partitions relatives à chacune de ces espèces. Le lien entre le facteur de fractionnement et ces fonctions a été formalisé par Bigeleisen dans le cas de solutions non idéales infiniment dilués en isotopes [Bigeleisen, 1963; Jancso et Van Hook 1974]:

$$\ln\alpha = \frac{\ln\left(\frac{A}{A'}\right)_c}{\ln\left(\frac{A}{A'}\right)_g} = \ln \frac{f_c}{f_g} - \frac{(V - V')^2}{2RT \cdot \beta' V'} \quad (4-7)$$

Dans notre cas A et A' correspondent respectivement à D et H, f_c et f_g sont les fonctions de partitions réduites (chapitre IV) [Bigeleisen et Mayer, 1947], le signe ' marque l'isotope le plus léger. Les indices c et g indiquent que le rapport est mesuré (ou calculé) dans les phases condensées et gaz. β est le coefficient de compressibilité isotherme et V et V' sont les volumes molaires des isotopomères lourd et léger. Dans le cas de solutions infiniment diluées, les volumes molaires des isomères sont identiques et définis par l'environnement [Jancso et Van HooK 1974], on considère souvent que $V \approx V'$. Le dernier terme correctif est donc en général très petit et souvent négligé. Cette relation s'adapte parfaitement à l'étude du fractionnement isotopique à l'équilibre entre une phase condensée et sa vapeur.

Nous avons également vu à la fin du chapitre I que la fonction de partition est une somme des différents niveaux d'énergies de rotation, de translation, de vibration et électronique. Nous verrons au chapitre suivant que la fonction vibrationnelle contribue le plus largement à la fonction totale et au fractionnement isotopique, la fonction de partition réduite associée au mode d'étirement de la molécule dans la phase condensée est 5 à 6 fois plus grande que celle des autres modes. On calcule facilement cette fonction en utilisant les fréquences de vibration IR de l'eau (Majoube, 1971; Kakiuchi et al., 2001).

En fait, comme on le verra également de façon plus détaillée au chapitre suivant, c'est la différence de (δZPE) entre les phases condensées et gazeuses qui domine le fractionnement isotopique. Rappelons que le ZPE (Zero Point Energy) ou littéralement énergie de point zéro correspond au niveau fondamental de la molécule d'eau. Il se calcule en faisant la somme de tous les niveaux fondamentaux relatifs à chaque mode de vibration: $\sum v_i/2$. δZPE étant la différence d'énergie de zéro entre OH et OD dans une même phase. La loi de dépendance en température du fractionnement isotopique dérive directement du modèle BSVHW, sa forme polynomiale rend compte de façon explicite du rôle δZPE en le reliant directement à α (Bigeleisen 1961; Kistemaker et al., 1958):

$$\ln\alpha = \frac{A}{T^2} - \frac{B}{T} \quad (4-8)$$

Chapitre IV

A et B peuvent être calculés à partir des données spectroscopiques de l'eau dans la phase liquide et vapeur à partir des expressions suivantes:

$$A = \frac{1}{24} \left(\frac{hc}{k} \right)^2 \left[\sum^{\text{ext}} v_i'^2 - v_i^2 \right]; u_i \ll 2\pi \quad (4-9)$$

Les v_i sont les transitions fondamentales mesurées en cm^{-1} , h , k et c sont les constantes de Planck, de Boltzmann et la vitesse de la lumière. u_i est l'énergie réduite : $u_i = hv_i/kT$ et le "ext" signifie que A est calculé à partir des modes externes de vibration (libration et translation).

$$B = \frac{1}{2} \frac{hc}{k} \left[\left(\sum^{\text{int}} v_{i,g}' - \sum^{\text{int}} v_{i,c}' \right) - \left(\sum^{\text{int}} v_{i,g} - \sum^{\text{int}} v_{i,c} \right) \right]; u_i > 2\pi \quad (4-10)$$

Le "int" au-dessus du symbole de sommation indique que la somme se fait sur les modes internes de vibration.

Le ZPE de l'eau se définit comme la somme des 3 niveaux énergétiques fondamentaux ou, de façon équivalente, par la somme des énergies de zéro relatives à chaque mode de vibration de la molécule:

$$\text{ZPE} = \sum_{i=1}^3 \frac{v_i}{2} \quad (4-11)$$

$$B = \frac{hc}{2k} \left[\sum^{\text{int}} (v_{i,c} - v_{i,c}') - \sum^{\text{int}} (v_{i,g} - v_{i,g}') \right] = \frac{hc}{k} [\delta(\text{ZPE})_{i,c} - \delta(\text{ZPE})_{i,g}] \quad (4-12)$$

A est toujours positif et conduit à un effet isotopique dit "normal" c'est à dire ($\alpha > 1$). D'après la dépendance en température du fractionnement, A domine α pour les basses températures.

Si $\delta(\text{ZPE})$ est le ZPE de l'isotopomère le plus lourd moins celui du plus léger, alors B dépend de la différence de $\delta(\text{ZPE})$ entre la phase condensée et la vapeur. B est alors positif pour l'eau mais conduit à réduire α à cause du signe – dans l'équation (4-8). A température ambiante B domine largement le fractionnement, par conséquent α va dépendre principalement de la différence de $\delta(\text{ZPE})$ entre les deux phases en équilibre.

Chapitre IV

Considérons que la température est de 20°C et que le fractionnement est uniquement dû à B. Quelle est la modification du ZPE de l'eau à l'origine d'une diminution du facteur de fractionnement de l'équilibre eau adsorbée-vapeur, relativement à l'équilibre liquide vapeur ($\alpha_{\text{film-vapor}} < \alpha_{\text{liquid-vapor}}$)?

Une diminution d' α signifie que B croît: $\alpha_2 < \alpha_1 \rightarrow B_2 > B_1$, en particulier:

$$\left[\delta(\text{ZPE})_{i,c} - \delta(\text{ZPE})_{i,g} \right]_2 > \left[\delta(\text{ZPE})_{i,c} - \delta(\text{ZPE})_{i,g} \right]_1 \quad (4-13)$$

Les fréquences de vibrations sont invariantes dans la vapeur il n'y a donc pas de variation de ZPE dans la vapeur d'eau, cette inégalité devient:

$$\left[\delta(\text{ZPE})_{i,c} \right]_2 > \left[\delta(\text{ZPE})_{i,c} \right]_1 \quad (4-14)$$

Le mode de cisaillement de la molécule d'eau ν_2 varie très peu avec la température (le coefficient en température est de $-0.1 \text{cm}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$, [Eisenberg and Kauzmann, 1969]) et avec l'environnement moléculaire. On peut le considérer comme constant dans la phase condensée. On prend une valeur unique de ν_{OH} correspondant à une moyenne de ν_1 et ν_3 , ce ν_{OH} conduit à la même valeur de ZPE. Mais il a aussi un sens physique puisque l'on retrouve expérimentalement cette valeur dans les spectres de HOD dilué dans D_2O [Eisenberg and Kauzmann, 1969], dans ce mélange les OH sont découplés des autres liaisons, ce qui permet de définir plus précisément la position du pic principal de la bande d'absorption. L'utilisation de ν_{OH} est compatible avec le modèle BSVHW qui suppose que l'ensemble des modes est découplé et utilise ces fréquences "découplées". Par définition du ZPE on peut développer l'inégalité (3-13) et introduire les modes d'étirement dans l'expression, les modes de cisaillement se simplifient.

$$(\nu_{\text{OD}} - \nu_{\text{OH}})_2 > (\nu_{\text{OD}} - \nu_{\text{OH}})_1 \quad (4-15)$$

Par commodité on multiplie cette expression par -1 , de façon à obtenir des grandeurs positives:

$$(\nu_{\text{OH}} - \nu_{\text{OD}})_2 < (\nu_{\text{OH}} - \nu_{\text{OD}})_1 \quad (4-16)$$

On conclut à partir de cette dernière inégalité que si $\alpha_2 < \alpha_1$, i.e. $\alpha_{\text{film-vapor}} < \alpha_{\text{liquid-vapor}}$, la différence entre ν_{OH} et ν_{OD} dans le film d'eau adsorbée (2) est plus petite que dans le liquide

(1). Cela se traduit d'un point de vue spectroscopique par un déplacement de la vibration OH vers les courts nombres d'ondes, un fait maintenant bien établi grâce aux nombreuses études de l'eau adsorbée sur des poudres d'oxydes (Ershova et al., 1979; Foster et Ewing, 2000; Al-Abadleh et Grassian, 2003; Asay et Kim 2005; Sadtchenko et al., 2002) et confinée dans des silices mésoporeuses (e.g. Crupi et al., 2005; Richard et al., 2006). On peut schématiser ce qui se passe en représentant la vibration OH dans un puits de potentiel.

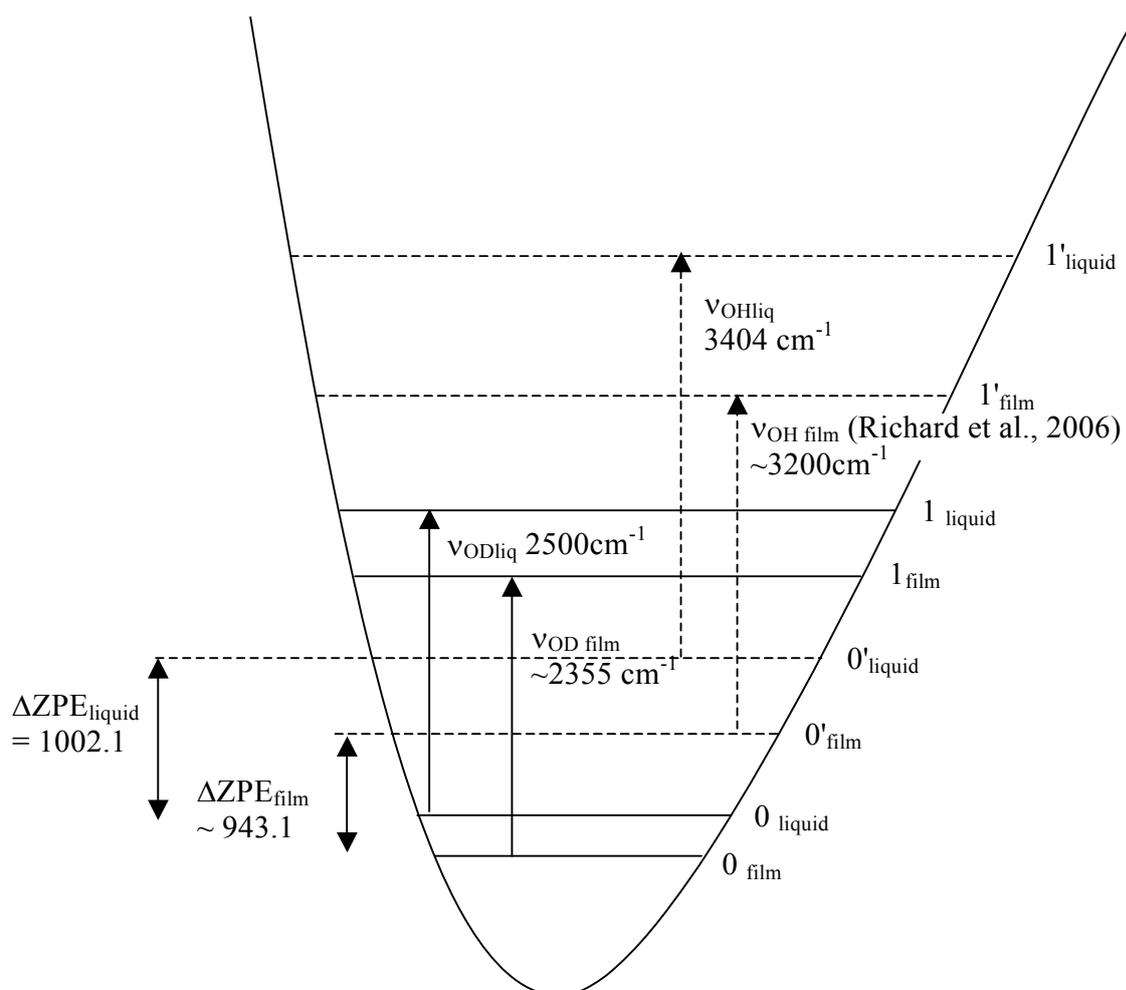


Figure 4-9 Représentation idéalisée du puits de potentiel HOD et HOH. Le 0 et 0' correspondent au niveau fondamental de HOD et HOH. Les transitions vers le premier état excité du stretching OH et OD sont également représentés. Les fréquences de vibrations liquide sont connues et prise dans [Eisenberg et Kauzmann 1969], les fréquences dans le film sont estimés à partir des observations IR sur la MCM-41 ($\nu_{OH \text{ film}} \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$). Pour déterminer ν_{OD} on se base sur la conservation du rapport de fréquences entre les modes identiques de vibration, on constate que $\nu/\nu' = \text{constante}$ quelque soit la phase dans laquelle on le mesure [Majoube 1971], ce rapport est établi avec les fréquences de vibration du liquide (nous discutons de cela au chapitre suivant). Les énergies de point zéro sont calculées à partir des données du tableau (3-4). Cette figure illustre qu'un renforcement des liaisons hydrogène diminue la valeur du stretching et entraîne un déplacement du niveau fondamental vers les faibles énergies (redshift) et une diminution du ΔZPE .

Frequences (cm ⁻¹)	H ₂ ¹⁶ O cm ⁻¹ (Δv/ΔT)	ZPE ^c (cm ⁻¹)	HD ¹⁶ O (cm ⁻¹)	ZPE ^c (cm ⁻¹)
v ₁	3657 ^a	4503.8	2726.7 ^a	3918.2
v ₂	1594.6 ^a		1402.2 ^a	
v ₃	3756 ^a		3707.5 ^a	
v _{OH-OD}	3404 (0.7) ^{a,b}	4225.5	2500 (0.5) ^{a,b}	3223.4
v ₂	1643 (-0.1) ^{a,b}		1446.8 (-0.06) ^{a,b}	
v _L	440 (-0.7) ^a	no	345 (0.7) ^a	no
	576 (-0.7) ^a		475.2 (0.7) ^a	
	475.2 (-0.7) ^a		776.4 (0.7) ^a	
v _T	171 (-0.2) ^{a,b}	no	167.9 (-0.2) ^a	no
v _{OH-OD}	3200	4021.5	2355	3078.4
v ₂	1643 (-0.1) ^{a,b}		1446.8 (-0.06) ^{a,b}	

Tableau 4-4^a Majoube (1971); ^b Eisenberg and Kauzmann (1969); ^cLe ZPE de l'eau est calculée selon la relation: $ZPE = (v_1+v_2+v_3)/2$, comme $(v_1+v_3)/2 = v_{OH}$, $ZPE = v_{OH}+v_2/2$. v₁, v₃, v₂ sont respectivement le stretching symétrique et asymétrique et le bending de l'eau. v_{OH-OD} sont les vibrations OH et OD non couplées. v_L and v_T sont les rotations (librations) et translations bloquées.

En se basant sur ce résultat et en observant la (Fig. 4-7) on constate que α varie très peu jusqu'à 60% d'humidité relative, cela signifie que les caractéristiques spectroscopiques du film contenues dans A et B ne sont que très légèrement modifiées. En première approximation on peut considérer que le stretching OH est quasi invariant. La rupture de pente qui caractérise la condensation signifie implicitement que les caractéristiques spectrales de l'eau sont fortement perturbées et en particulier que le nombre d'onde du stretching OH augmente. C'est ce que l'on observe par IR sur nos poudres (chapitre III) et sur les spectres ATR de l'eau adsorbée sur un cristal d'oxyde de silice ou jusqu'à 60% les spectres sont quasiment identique [Asay et Kim 2005].

V-2) Effets du champ de surface. Analogie entre l'adsorption et l'hydratation des ions en solution aqueuse.

L'eau capillaire est considérée comme de l'eau liquide, mais à saturation l'eau qui remplit les pores de 10 nm a une signature isotopique différente de celle-ci. En effet dans le

cas contraire le fractionnement mesuré tendrait vers la valeur de $\alpha_{\text{liquide-vapeur}}$ au fur et à mesure que l'eau se condense dans les pores, alors qu'expérimentalement le signal reste constant. L'eau porale est donc légèrement confinée dans le sens où les parois solides exercent une interaction au travers du pont capillaire. La pression de disjonction dans un pore de silice de 10 nm peut être calculée selon la théorie de Derjaguin [Derjaguin et Churaev 1987]. Avec une constante de Hamaker tiré de [Churaev et Derjaguin 1985] Π (10 nm) est d'environ -50 mbar ce qui correspond à un faible confinement par interaction répulsive des parois.

La modification du potentiel intermoléculaire de l'eau interfaciale est identifiée comme une cause du fractionnement isotopique dans les équilibres mettant en jeu des phases condensées. A l'interface c'est une conséquence de la présence d'un champ de surface du solide. Nous allons montrer, par une étude bibliographique, l'influence que peut avoir un champ d'origine électrostatique sur le fractionnement isotopique. L'étude de l'équilibre isotopique entre des solutions ioniques aqueuses et la phase vapeur est dans ce cas très intéressante à cause de l'analogie existante entre les processus d'hydratation d'ions et d'adsorption. [Wolfsberg 1972] a montré que les effets isotopiques sur la pression de vapeur (VPIE= vapor pressure isotopic effects) pouvaient être utilisés pour mesurer les effets des forces intermoléculaires sur le mouvement des molécules en phases condensées. La relation existant entre le VPIE et l'activité de l'eau en phase condensée a été mise en évidence expérimentalement en étudiant le fractionnement isotopique en fonction de la composition ionique de solutions aqueuses. Le rapport D/H de la vapeur en équilibre avec de telles solutions croît avec la salinité [Horita et al 1993]. A la même molalité les effets varient selon la nature du sel dissout dans l'ordre: $\text{CaCl}_2 \geq \text{MgCl}_2 \geq \text{MgSO}_4 \geq \text{KCl} \approx \text{NaCl} \geq \text{Na}_2\text{SO}_4$. Pour les équilibres concernant les ions alcalins ou halogènes, plus le rayon de l'ion est grand et plus la vapeur est enrichie comparativement à celle en équilibre avec de l'eau liquide pure, l'effet suit l'ordre suivant: $\text{CsCl} \geq \text{KCl} \geq \text{NaCl} \geq \text{LiCl}$, $\text{KBr} \geq \text{NaBr}$, $\text{NaI} \geq \text{NaBr} \geq \text{NaCl}$ et $\text{KI} \geq \text{KBr} \geq \text{KCl}$ [Horita et al 1993]. La nature des interactions entre les anions et les cations ainsi que leurs implications sur la structure de l'eau, autrement dit leurs propriétés structurantes ou déstructurantes ont probablement une influence significative sur le rapport isotopique [Horita et al 1993]. Ces données illustrent l'effet isotopique du solvant.

V-3) "Dynamique" de l'adsorption-Passage 2D-3D.

La variation du facteur de fractionnement α en fonction de l'humidité relative (Fig 4-7) suit 2 régimes bien distincts. Au cours du premier α croît très légèrement (de 1.030 à

Chapitre IV

1.037±0.004) jusqu'à une limite d'HR égale à 60% où il augmente sensiblement. Ce comportement est nettement corrélé avec l'isotherme d'adsorption sur laquelle on mesure aussi, à 60% HR, une nette augmentation de la quantité d'eau adsorbée, liée à la condensation.

A faible HR les interactions solide-liquide dominent largement le mécanisme d'adsorption, on sait que l'adsorption y est fortement exothermique [Douillard 1996] (nous n'avons pas exploré ce domaine). Ensuite l'adsorption ralentit sur une large portion de l'isotherme, on a un domaine de transition où se forme "difficilement" les couches supérieures (Fig.4-5). Sur cette gamme d'HR le fractionnement est quasi constant. Ce qui signifie qu'en première approximation le stretching OH n'est pas modifié ou alors très peu. Les molécules des couches adsorbées qui se forment ont un environnement moléculaire identique. Les molécules sont sans interactions entre elles et le stretching OH est défini par des interactions directes avec la surface (modèle de gaz adsorbé) c'est ce qui peut expliquer que les molécules d'eau vibrent toutes de la même façon. On peut rendre ce schéma de l'adsorption un peu plus sophistiqué en admettant qu'il puissent y avoir des interactions latérales entre molécules d'eau voisines, ce qui constitue probablement une vision un peu plus réaliste de l'adsorption.

A 60% d'humidité il y a un changement net dans l'isotherme d'adsorption, on commence à former des multicouches et compte tenu de la distribution porale de l'adsorbat, le processus de condensation se met également en place dans les pores inférieurs à 6nm (loi de Kelvin). Dans les 2 cas les interactions liquide-liquide commencent à dominer la construction du film. Le fractionnement croît avec l'humidité, ce qui signifie que le stretching ne conserve pas sa valeur et si on se base sur le raisonnement développé plus haut (V-1), il se déplace vers le bleu (plus l'humidité augmente et moins les interactions intermoléculaires sont intenses). Nous avons vu au chapitre II que le stretching de l'eau est un indicateur de l'environnement moléculaire, par conséquent les variations d' α indiquent des modifications de la structure du film avec l'humidité relative. Nous pensons que cette variation d' α indique la formation d'un réseau tridimensionnel et dynamique de liaison H, dynamique dans le sens où il évolue avec l'HR. La création de ce réseau et son comportement dynamique rappelle le comportement de l'eau liquide qui possède cette capacité de changer de structure en modifiant son réseau de liaison H en fonction des conditions physiques (par exemple la température).

Nous observons le passage d'une eau adsorbée surfacique (2-D) à une eau adsorbée multicouches ou condensée (3-D). Ce passage est peut être significatif de la formation d'une "phase" et devrait se traduire par l'activation chimique du film. On entend par-là qu'à partir

d'une certaine valeur de l'activité de l'eau vapeur, le film à l'équilibre est capable d'interagir en tant que système étendu avec la surface du solide considérée. Cette transition a été enregistrée avec d'autres méthodes à des humidités relatives proches de la limite que nous avons déterminée. Le film d'eau interfoliaire adsorbé sur de la saponite sodique reste structuré en 2D jusqu'à 95% HR à 80°C alors que la passage à un réseau 3D est observé dès 60% RH à 30°C [Rinnert 2004]. Grâce à une étude infrarouge sur de la calcite [Al-Hosney et Grassian, 2005] ont détecté le passage d'une monocouche bidimensionnelle d'eau "ice-like" à une eau "water-like" pour une valeur d'HR de 50%. Toujours sur de la calcite [Kendall et Martin 2005] ont observé que le passage d'une eau 2-D à une eau ayant une structure 3-D se faisait à 55% d'HR, mais cette fois la détermination de cette transition s'est faite à partir de données acquises par un microscope à polarisation. Cette transition se traduit par une mobilité ionique sur la surface due à 2 faits, d'abord le film est capable de solvater les ions de surface; ensuite il permet un déplacement sur toute la surface. De nouveau sur de la calcite, une dernière approche couplant la microscopie à force atomique à la spectroscopie par diffusion d'ion a permis de détecter cette transition aux alentours de 45% d'HR [Hausner et al., 2006]. Le changement de structure semble être à l'origine d'une nette amélioration des propriétés de transport des produits de dissolution à l'interface.

Une dernière remarque, d'après nos données expérimentales nous ne pouvons pas attribuer la transition à 60% à la formation de multicouches ou à la condensation. Dans les expériences que nous venons de présenter sur la calcite le passage 2-D/3-D est observé sur des surfaces planes donc en adsorption et concerne forcément la formation d'un film polymoléculaire.

VI] Conclusions.

La diminution du coefficient de fractionnement entre l'eau adsorbée et la vapeur d'eau lorsque l'on diminue l'humidité peut s'expliquer simplement par une modification de l'énergie de point zéro de l'eau. Nous faisons la même conclusion concernant le déplacement vers le rouge du stretching OH de l'eau confinée et adsorbée.

L'eau confinée se comporte, du point de vue des effets isotopiques, de façon identique à l'eau adsorbée, même si ces effets diffèrent en amplitude. On attribue souvent à l'eau capillaire des caractéristiques de liquide volumique, mais on constate qu'elle marque de légères différences dans un pore de 10nm. Les mesures de fractionnement montrent

Chapitre IV

clairement que les interactions intermoléculaires dans l'eau condensée dans ces pores sont légèrement plus fortes que dans l'eau liquide. Nous mesurons donc un léger effet de confinement dans une eau capillaire formée dans des pores de 10 nm, ce qui semble être en contradiction avec la portée des forces de surface estimée à environ 1,5 nm [Michot et al. 2002].

L'étude de la "dynamique" d'établissement de l'équilibre isotopique que nous avons fait (IV-2-1-c) montre que même en dessous de la monocouche statistique les molécules d'eau sont suffisamment mobiles pour échanger avec la vapeur. Dans l'ensemble la dynamique du film est sans doute ralentie par rapport à celle de l'eau liquide mais les molécules ne sont pas "figées" comme dans un solide. D'ailleurs la viscosité d'un film d'eau subnanométrique est relativement proche de celle de l'eau liquide [Raviv et al 2001]. L'eau confinée présente alors peut être des propriétés de transport suffisantes pour exporter des produits de dissolution ce qui est un point important lorsque l'on étudie la réactivité des surfaces.

Mais le point le plus important concerne la transition 2D-3D qui semble se faire à peu près à la même HR pour une température donnée et peut être corrélé avec le transport de matière. Nous pensons qu'il est possible que l'activation du film et donc sa capacité d'altération soit associée à ces transitions 2D-3D de l'eau vicinale.

Chapitre V

Théorie du fractionnement isotopique et estimation quantitative du stretching OH de l'eau porale à partir des mesures du coefficient de fractionnement isotopique.

Le but de ce chapitre est de donner plus de consistance à l'argumentation développée au chapitre précédent, en faisant ressortir de façon plus quantitative le lien étroit qui existe entre le fractionnement isotopique et l'IR. Nous commençons par un rappel théorique sur le fractionnement isotopique dans lequel il apparaît que le fractionnement peut se déduire des fréquences de vibrations IR de l'eau. Puis nous tenterons d'appliquer le modèle exposé mais dans une démarche inverse, pour obtenir une estimation quantitative des fréquences du stretching dans le film d'eau.

I] Théorie du Fractionnement isotopique de Bigeleisen du point de vue de la mécanique statistique.

Cette partie traite des effets isotopiques dans les phases condensées et particulièrement sur la pression de vapeur. Notée avec l'abréviation anglaise, la VPIE (vapor pressure isotopic effect), peut être employée comme une mesure des effets des forces intermoléculaires sur le mouvement des molécules dans les phases condensées [Wolfsberg 1972].

La phase vapeur sera considérée comme un gaz parfait. Cette hypothèse est d'autant plus vraie que la pression est faible. Quoiqu'il en soit l'écart à l'idéalité se corrige assez facilement et ne constitue pas un obstacle. Chaque molécule de gaz est considérée comme un oscillateur harmonique présentant $3N-6$ modes de vibrations internes, N est le nombre d'atomes (cas des molécules non linéaire, voir chapitre III, IR). En phase gazeuse les mouvements de translations et de rotations sont considérés comme classique.

Lors de la condensation les molécules de gaz "tombent" dans le puits de potentiel intermoléculaire ce qui a 2 conséquences majeures: la première est de perturber les niveaux d'énergies des modes de vibrations internes des molécules. La seconde est de donner naissance à 6 modes externes quantifiés, 3 rotations et 3 translations bloquées par la présence de liaisons intermoléculaires.

I-1) Relation entre le coefficient de fractionnement isotopique (α) et K .

On a vu au chapitre précédent que le coefficient réactionnel s'exprime à partir des fonctions de partitions des réactifs et produits par la définition suivante:

$$K = \prod_i Q_i^{v_i} \quad (4-4)$$

v_i et Q_i sont respectivement les coefficients stœchiométriques et fonctions de partitions relatifs à l'espèce chimique i .

Prenons l'équilibre d'échange isotopique suivant:



Par convention le ' indique la présence de l'isotope le plus léger. Le fractionnement isotopique est un effet purement quantique puisque, nous l'avons vu, d'un point de vue classique la distribution des isotopes est aléatoire et l'expression classique du coefficient de réaction doit conduire à une séparation isotopique nul ($\alpha=1$). On pose:

$$\alpha = \frac{K_{mq}}{K_{cl}} \quad [\text{Ishida 2002}] \quad (5-2)$$

Le coefficient de fractionnement est le rapport du K_{mq} réel (mq pour mécanique quantique) sur le K_{cl} (cl pour classique).

Dans l'expression de la fonction de partition ($Q = \sum e^{-E_i/\beta}$) l'énergie totale E_i se décompose en énergie translationnelle, rotationnelle, vibrationnelle et électronique :

$$E_i = E_t + E_r + E_v + E_e \quad (5-3)$$

Q et E étant reliés par une fonction exponentielle on peut facilement décomposer la fonction de partition totale en produit de fonctions de partition relatives à chacune de ces énergies.

$$Q = Q_t \cdot Q_r \cdot Q_v \cdot Q_e \quad (5-4)$$

I-2) Fonction de partition réduite.

[Bigeleisen et Mayer 1947] ont introduit la notion de fonction de partition réduite (FPR) pour distinguer les effets quantiques (fractionnant) des effets classiques (non fractionnant). Par définition la FPR d'un isotopomère est le rapport de sa fonction de partition quantique Q_{mq} avec sa fonction de partition classique Q_{cl} . Le fractionnement résulte en quelque sorte de l'écart entre les propriétés classiques et quantiques des molécules. Les grandeurs introduites dans la théorie du fractionnement isotopique "mesure" cet écart, c'est pour cela que l'on retrouvera souvent des rapports "quantique/classique".

$$\frac{Q_{mq}}{Q_{cl}} = (\text{FPR}) \quad (5-5)$$

Les fonctions de partitions translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle s'obtiennent en résolvant l'équation de Schrödinger pour une particule dans une boîte carrée, un rotateur rigide et un oscillateur harmonique. La configuration électronique et l'énergie d'un atome ne sont pas affectées par les substitutions isotopiques. La fonction de partition électronique ne participe pas au fractionnement isotopique et peut donc être ignorée par la suite. De plus les énergies d'excitations électroniques sont largement supérieures à l'énergie de dissociation de la molécule d'eau [Harris et al 1998] et l'approximation $Q_e \sim 1$ est bonne pour l'eau [Martin et al 1992 a-b]. Prenons l'exemple de la fonction de partition vibrationnelle dont la forme analytique nous servira de base à la construction du modèle BSVHW :

Les niveaux d'énergies de l'oscillateur harmonique (modèle de liaison diatomique) sont quantifiés: $E_n = (n+1/2) h\nu$. On en déduit l'expression de la fonction de partition relative à la vibration de la liaison en injectant cette relation dans la fonction de partition: $Q_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{\beta}}$

Pour simplifier l'écriture on introduit l'énergie réduite: $u = h\nu/\beta$, avec h la constante de Planck, ν la fréquence en s^{-1} et $\beta = kT$ avec k la constante de Boltzmann et T la température.

$$Q_v = e^{-\frac{1}{2}u} + e^{-\frac{3}{2}u} + \dots$$

$$Q_v \cdot e^u = e^{\frac{1}{2}u} + Q_v$$

$$Q_v \cdot (e^u - 1) = e^{\frac{1}{2}u}$$

Chapitre V

$$Q_v = \frac{e^{\frac{1}{2}u}}{e^u - 1}$$

$$Q_v = \frac{e^{\frac{1}{2}u}}{e^u - 1} \times \frac{e^{-u}}{e^{-u}}$$

$$\boxed{Q_v = \frac{e^{-u/2}}{1 - e^{-u}}} \quad (5-6)$$

On peut retrouver la fonction de partition vibrationnelle classique à partir de cette dernière expression. Lorsque la température devient élevée la distribution des isotopes devient aléatoire, tous les niveaux d'énergies deviennent équiprobables ($\pi \sim 1$) et logiquement la fonction quantique tend vers la fonction classique.

$$Q_{cl} = \lim_{T \rightarrow \infty} Q_{mq} \quad (5-7)$$

Le développement en série de Taylor du numérateur et du dénominateur donne une bonne approximation de ce résultat pour $u \ll 1$ (haute température), on trouve :

$$Q_{cl} = \frac{1}{u} \quad (5-8)$$

Une molécule polyatomique non linéaire possède $3N-6$ modes de vibrations, N représentant le nombre d'atome dans la molécule. La fonction de partition vibrationnelle d'une telle molécule est le produit des fonctions de partition relatives à chaque mode de vibration :

$$Q_v = \prod_{j=1}^{3N-6} \frac{e^{-\frac{U_j}{2}}}{1 - e^{-u_j}} \quad (5-9)$$

u_j est l'énergie réduite correspondant à la $j^{\text{ème}}$ vibration. La fonction de partition réduite s'écrit en appliquant la définition (5-5) et en injectant les expressions (5-8) et (5-9):

$$\frac{Q_{mq}}{Q_{cl}} = \prod_{j=1}^{3N-6} \frac{u_j e^{-\frac{u_j}{2}}}{1 - e^{-u_j}} \quad (5-10)$$

Nous allons maintenant écrire le coefficient K de la réaction d'échange isotopique entre 2 espèces A et B (4-1) avec les fonctions de partitions et introduire une nouvelle fonction.

$$K = \frac{Q_A \cdot Q_{B'}}{Q_{A'} \cdot Q_B} \quad (5-11)$$

On modifie cette expression pour faire apparaître le coefficient: $K_{cl} = \frac{\left(\frac{Q_A}{Q_{A'}}\right)_{cl}}{\left(\frac{Q_B}{Q_{B'}}\right)_{cl}}$

$$K_{mq} = \frac{\left(\frac{Q_A}{Q_{A'}}\right)_{mq}}{\left(\frac{Q_B}{Q_{B'}}\right)_{mq}} = \frac{\frac{\left(\frac{Q_{mq}}{Q_{cl}}\right)_A}{\left(\frac{Q_{mq}}{Q_{cl}}\right)_{A'}} \times \frac{\left(\frac{Q_{cl}}{Q_{cl}}\right)_A}{\left(\frac{Q_{cl}}{Q_{cl}}\right)_{A'}}}{\frac{\left(\frac{Q_{mq}}{Q_{cl}}\right)_B}{\left(\frac{Q_{mq}}{Q_{cl}}\right)_{B'}} \times \frac{\left(\frac{Q_{cl}}{Q_{cl}}\right)_B}{\left(\frac{Q_{cl}}{Q_{cl}}\right)_{B'}}} \quad (5-12)$$

D'après [Bigeleisen et Mayer 1947]: $\left(\frac{Q}{Q'}\right)_{cl} = \frac{s'}{s} \prod_i^N \left(\frac{m_i}{m'_i}\right)^{\frac{3}{2}}$

s et s' sont les nombres ou facteurs de symétrie, leur rapport représente la probabilité relative de former une molécule symétrique ou asymétrique. La valeur de ce rapport n'a pas vraiment d'importance puisqu'il n'est pas source de fractionnement. Nous avons donc:

$$K_{cl} = \frac{\left(\frac{s'}{s}\right)_{A/A'}}{\left(\frac{s'}{s}\right)_{B/B'}} \quad (5-13)$$

$$K_{mq} = \frac{\left(\frac{Q_A}{Q_{A'}}\right)_{mq}}{\left(\frac{Q_B}{Q_{B'}}\right)_{mq}} = \frac{\frac{\left(\frac{Q_{mq}}{Q_{cl}}\right)_A}{\left(\frac{Q_{mq}}{Q_{cl}}\right)_{A'}} \times \frac{\left(\frac{s'}{s}\right)_{A/A'}}{\left(\frac{s'}{s}\right)_{B/B'}}}{\frac{\left(\frac{Q_{mq}}{Q_{cl}}\right)_B}{\left(\frac{Q_{mq}}{Q_{cl}}\right)_{B'}}} \quad (5-14)$$

On pose:

$$\left(\frac{s'}{s}\right)_{A/A'} f_{A/A'} = \frac{\left(\frac{Q_{mq}}{Q_{cl}}\right)_A}{\left(\frac{Q_{mq}}{Q_{cl}}\right)_{A'}} \quad (5-15)$$

Cette fonction est appelée rapport de fonction de partition réduite (RFPR), elle est définie pour une paire d'isotopomère donnée. On peut maintenant exprimer le coefficient de séparation (α) et K à partir de cette fonction.

$$K_{mq} = \frac{\left(\frac{S'}{S}f\right)_{A/A'}}{\left(\frac{S'}{S}f\right)_{B/B'}} \times K_{cl} \quad (5-16)$$

$$\alpha = \frac{\left(\frac{S'}{S}f\right)_{A/A'}}{\left(\frac{S'}{S}f\right)_{B/B'}} \quad (5-17)$$

I-3) Modèle de Bigeleisen-Stern-Van-Hook-Wolfsberg (BSVHW) [Stern et al 1963].

Le modèle est fondé sur la théorie de Bigeleisen et permet de calculer α à partir des données spectroscopiques complètes dans les phases vapeurs et condensées. Les calculs sont fait dans l'approximation harmonique. Pour le gaz les fonctions de partitions de rotation et de translation sont données dans l'approximation classique i.e. $(Q_r)_{mq} \approx (Q_r)_{cl}$ de même pour les translations. Ce modèle fait également l'hypothèse de la non existence de couplages rotations-vibrations et postule l'indépendance des différents modes de vibrations de la molécule. La représentation physique des 2 phases peut paraître simpliste mais le modèle donne des prévisions sur la valeur du fractionnement très satisfaisantes.

Le RFPR pour le gaz s'écrit :

$$\frac{S'f_g}{Sf_g} = \frac{\left(\frac{Q'_v}{Q_v}\right)_{mq}}{\left(\frac{Q'_v}{Q_v}\right)_{cl}} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{u_i}{u'_i} \times \left[\frac{\exp(-u_i/2)}{1-\exp(-u_i)} \right] \times \left[\frac{1-\exp(-u'_i)}{\exp(-u'_i/2)} \right] \quad (5-18)$$

La somme se fait sur les $3N-6$ modes normaux de vibrations interne de la molécule. Les mouvements externes de rotations et de translations de la molécule étant considérés comme classique le rapport des fonctions correspondantes s'annule. Le RFPR de la phase vapeur se réduit donc à sa fonction vibrationnelle.

Dans la phase condensée chaque molécule présente $3N$ degrés de libertés, les $3N-6$ modes normaux de vibrations internes sont traités de la même façon que pour le gaz. Les 6

autres modes externes de rotations et de translations dites "bloquées" sont aussi quantifiés. Pour homogénéiser et simplifier l'expression du RFPR on les modélise par des oscillateurs harmoniques. Ils seront donc introduits sous une forme mathématique équivalente à l'expression de la fonction de partition vibrationnelle.

$$\frac{s_c}{s_g} f_c = \prod_{i=1}^{3n} \frac{u_i}{u_i'} \times \left[\frac{\exp(-u_i/2)}{1-\exp(-u_i)} \right] \times \left[\frac{1-\exp(-u_i')}{\exp(-u_i'/2)} \right] \quad (5-19)$$

Le rapport de ces fonctions nous donne α . En séparant les modes internes et externes ce rapport s'écrit:

$$\alpha = \frac{f_c}{f_g} = \prod_{v.\text{int.}}^{3n-6} \left[\frac{(u_i/u_i')_c}{(u_i/u_i')_g} \times \frac{\exp\{(u_i'-u_i)_c/2\}}{\exp\{(u_i'-u_i)_g/2\}} \right] \times \left[\frac{\{1-\exp(-u_i')_c\}}{\{1-\exp(-u_i')_g\}} \right] \prod_{\text{ext}}^6 \frac{u_i}{u_i'} \times \left[\exp\left(\frac{u_i'-u_i}{2}\right) \right] \left[\frac{1-\exp(-u_i')}{1-\exp(-u_i)} \right] \quad (5-20)$$

Dans le cas d'équilibres de phases, le rapport des nombres de symétrie se simplifie, puisque les mêmes espèces chimiques sont présentes dans les deux phases.

Pour simplifier les calculs on peut décomposer le numérateur et le dénominateur en produit de RFPR pour chaque mode i :

$$f_i = \frac{u_i}{u_i'} \times \left[\frac{\exp(-u_i/2)}{1-\exp(-u_i)} \right] \times \left[\frac{1-\exp(-u_i')}{\exp(-u_i'/2)} \right] \quad (5-21)$$

α s'écrit simplement:

$$\alpha = \frac{\prod_{i=1}^n (f_i)_c}{\prod_{i=1}^{3n-6} (f_i)_g} \quad (5-22)$$

I-4) Méthode approchée-équation A-B [Bigeleisen 1961].

Cette méthode permet d'estimer α à partir d'une fonction polynomiale dont la variable est la température et dont les coefficients dépendent des différents modes de vibration. Sa forme analytique est la même que les courbes expérimentales caractérisant l'évolution d' α avec la température.

Chapitre V

La séparation en groupe de fréquences relatives aux vibrations internes et externes qui pouvait paraître arbitraire dans l'équation (5-20) se justifie et prend tout son sens ici. On peut, sous certaines conditions, séparer les $3N$ fréquences moléculaires en 2 groupes, le premier contient les hautes fréquences souvent associées aux modes internes et le second contient les vibrations basse fréquences (modes externes).

Un développement en série de puissance de u de $\ln(s/s')f$ [Kistemaker et al 1958] conduit a une équation de la forme:

$$\ln \frac{f_c}{f_g} = \frac{A}{T^2} - \frac{B}{T} \quad (5-23)$$

$$A = \frac{1}{24} \left(\frac{hc}{k} \right)^2 \left[\sum v_i'^2 - v_i^2 \right]; u_i \ll 2\pi \quad (5-24)$$

$$B = \frac{1}{2} \frac{hc}{k} \left[\left(\sum v_{ig}' - \sum v_{ic}' \right) - \left(\sum v_{ig} - \sum v_{ic} \right) \right]; u_i > 2\pi \quad (5-25)$$

Le coefficient A est associé aux modes externes, il est toujours positif et conduit à un fractionnement "normal" i.e. suivant la règle généralement admise que la phase condensée s'enrichit et que la phase vapeur s'appauvrit en isotope lourd ($\alpha > 1$, dans le sens définit ici). Compte tenu de la loi d'évolution en température du fractionnement isotopique ce paramètre A prend d'autant plus d'importance que la température est basse.

B est lui associé aux modes internes et peut prendre des valeurs positives, négatives ou nulles. Il domine à des températures intermédiaires (température ambiante) et peut provoquer une inversion du fractionnement. On peut réécrire B de la façon suivante:

$$B = \frac{hc}{2k} \left[\sum (v_{ic} - v_{ic}') - \sum (v_{ig} - v_{ig}') \right] = \frac{hc}{k} [\delta(ZPE)_{ic} - \delta(ZPE)_{ig}] \quad (5-12)$$

Dans cette expression apparaît la dépendance de B et donc de α vis à vis des énergies de point zéro (cf. chapitre IV).

I-5) Critique de ces 2 modèles.

Le modèle BSVHW a 2 défauts le premier est de négliger les couplages entre les modes de vibrations, ce couplage est bien connu et s'explique par la présence de forces intermoléculaires dans les phases condensées. Le deuxième est dû à l'approximation harmonique du potentiel décrivant la liaison chimique. Si l'on veut avoir une vision plus réaliste de la liaison on doit tenir compte de l'anharmonicité qui se traduit par une courbure du potentiel (ex.: Potentiels de Lennard-Jones et de Morse). Des corrections d'anharmonicité existent mais peuvent conduire à des résultats moins bons que ceux trouvés dans l'approximation harmonique, comme le montre par exemple [Friedman et Shriner 1966] à travers le calcul de la réaction d'échange $2\text{HDO}=\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$. La cause de cela est peut être mathématique, l'équation (5-20) étant composée de rapports de fréquences les corrections d'anharmonicité pourraient avoir une faible contributions sur le résultat final, hypothèse proposé par [Majoube 1971-b]. Malgré la simplicité de ce modèle, nous verrons qu'il est efficace pour retrouver les valeurs des coefficients de fractionnement. La plus grande difficulté résulte cependant dans le choix des fréquences de vibrations fondamentales et dans l'obtention de données spectroscopiques complètes et précises. Le modèle offre la possibilité de faire de bonnes estimations mais sa forme analytique complexe lui fait perdre son sens physique.

C'est l'inverse pour la méthode approchée qui découle du modèle BSVHW. Il semble que l'anharmonicité ait davantage d'influence sur les résultats, sans doute parce que l'équation dérivée (5-23 à 5-25) est une fonction de la différence des fréquences. Nous pouvons également voir dans [Van Hook 1968] et vérifier que ce calcul reste approximatif. On ajoute souvent une constante C indépendante de la température pour corriger la fonction et faire correspondre au mieux les fractionnements obtenus expérimentalement et par calcul. Malgré son manque de précision cette méthode à l'avantage de donnée une vision plus physique du problème.

II] Choix des données spectroscopiques.

Avant d'utiliser les 2 méthodes nous devons commencer par choisir un jeu de données spectroscopiques complet pour l'eau liquide et vérifier que les modèles permettent de retrouver avec une bonne précision les mesures de $\alpha_{\text{liquide-vapeur}}$.

II-1) Données spectroscopiques de l'eau vapeur et liquide.

Quelle que soit la méthode de calcul, nous avons besoins de données spectroscopiques précises pour l'eau dans l'état vapeur et liquide.

II-1-1) Fréquences de vibrations dans la phase vapeur.

L'attribution des bandes d'absorption IR de l'eau en phase vapeur a fait l'objet de nombreuses études. Les valeurs retenues sont celles utilisées par [Majoube 1971 a et b] :

	Fréquences H_2^{16}O (cm^{-1})	Références	HD^{16}O (cm^{-1})	Références
ν_1	3657	Moyenne de [Benedict et al 1956] et [Fraley et al 1969]	2726,7	[Benedict et al 1956]
ν_2	1594,6	[Benedict et al 1956]	1402,2	[Benedict et al 1956]
ν_3	3756	Moyenne de [Benedict et al 1956] et [Fraley et al 1969]	3707,5	[Benedict et al 1956]

Tableau 5-1 Fréquences de vibration de la vapeur d'eau.

L'attribution des bandes et la précision des mesures en phase gazeuse sont dues à la quasi-absence de liaisons hydrogènes dans la vapeur. Par conséquent: le spectre de la vapeur d'eau est un spectre de raie "facile" à étudier malgré les couplages rotations-vibrations, et les énergies de transitions sont indépendantes de la température.

II-1-2) Fréquences de vibrations dans la phase liquide.

Dans l'eau liquide la présence de liaisons hydrogènes provoque un couplage intermoléculaire entre les vibrations ce qui provoque l'apparition d'un spectre continu, un étalement et une dissymétrie de la bande OH. Dans ces conditions l'attribution des vibrations et des fréquences associées est complexe mais a été facilitée par la spectroscopie isotopique. Dans le spectre de HDO liquide on observe nettement 2 bandes attribuables à OH et OD (voir [Majoube 1971-b] et référence citées). [Falk et Ford 1966] donnent des fréquences de vibrations OH et OD non-couplées grâce à une étude spectrale de HDO dans D_2O et HDO dans H_2O . La fréquence qu'ils donnent $\nu_{\text{OH}} = 3388 \text{ cm}^{-1}$ à 0°C est en accord avec la valeur de [Ceccaldi 1964] retenue par [Majoube 1971-b] qui donne à la même température $\nu_{\text{OH}} = 3390 \text{ cm}^{-1}$. Le choix de fréquences découplées est tout à fait cohérent avec les hypothèses de

construction du modèle BSWH. [Majoube 1971-b] choisit pour coefficient de température $\Delta\nu/\Delta T = 0,7$, alors que les deux précédent auteurs donnent 0,83 [Ceccaldi 1964] et 0,67 [Falk et Ford 1966]. Le choix d'une valeur particulière de fréquence ou d'une moyenne est simplement contraint par la valeur du coefficient de fractionnement calculée qui en résulte.

Le mode de cisaillement ν_2 , est très peu sensible aux variations de température et d'environnement en général. Les déplacements en fréquences observés sont dans la majorité des cas de l'ordre de 10 cm^{-1} . Globalement il n'y a pas de dépendance systématique de ν_2 à l'intensité de la liaison H [Luck 1976].

La bande de libration est large et présente un maximum à 685 cm^{-1} à 30°C [Draeger et al 1966]. Le choix des 3 fréquences de librations de la molécule d'eau illustre parfaitement la difficulté d'obtenir des fréquences précises quelque soit la méthode utilisée: infrarouge, raman ou diffusion inélastique, voir [Majoube 1971-b]. Ce dernier utilise les données de diffusion inélastique des neutrons obtenus par [Safford et al 1969] avec un coefficient thermique de $-0,7 \text{ cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [Draeger et al 1966]. Les valeurs de [Safford et al 1969] sont 454 ± 30 ; 590 ± 45 ; et $860\pm 70 \text{ cm}^{-1}$. Les bandes de librations de HOD sont calculées à partir des moments d'inertie de H_2^{16}O et HDO [Majoube 1971 a], on choisira le même coefficient en température pour HDO que pour H_2^{16}O . Une fois encore le choix des fréquences n'est contraint que par le bon accord entre le calcul et la mesure.

De même Majoube attribue aux trois fréquences de translations la valeur moyenne de 175 cm^{-1} obtenu par [Safford et al 1969] et un coefficient en température de $-0,2 \text{ cm}^{-1}$ déterminé par IR [Draeger et al 1966] et Raman [Walrafen 1967]. Le rapport des fréquences entre 2 isotopomères est théoriquement lié au rapport de leur masses: $\nu_T/\nu_T' = (M'/M)^{1/2} = 1,055$. La valeur expérimentale de ce rapport est obtenue à partir de données spectroscopiques de [Berthie et Whalley 1967] et de la mesure des chaleurs spécifiques de H_2O et D_2O de [Leadbetter 1965] qui donnent respectivement un rapport de $1,034\pm 0,02$ et de $1,036 \pm 0,01$. [Majoube 1971-a] estime le rapport de fréquence dans la glace pour H_2O -HOD à partir de la valeur expérimentale de ce rapport pour le couple H_2O et D_2O . Les fréquences de translations étant uniquement dépendantes du rapport de masses, [Majoube 1971-b] conserve ce rapport pour l'eau liquide.

Les fréquences de vibrations utilisées sont compilées dans le tableau suivant :

Modes cm ⁻¹	H ₂ ¹⁶ O ($\Delta v/\Delta T$)	Références	HD ¹⁶ O	Références
$\nu_{\text{OH-OD}}$	3404 (0,7)	[Ceccaldi 1964]; [Falk et Ford 1966]	2500 (0,5)	[Ceccaldi 1964]; [Falk et Ford 1966]
ν_2	1643 (-0,1)	[Bayly et al 1963]; [Draegert et al 1966]; [Walrafen 1967]	1446,8 (-0,06)	[Falk et Ford 1966]
ν_L	440 (-0,7) 576 (-0,7) 475,2 (-0,7)	[Safford et al 1969]	345 (0,7) 475,2 (0,7) 776,4 (0,7)	Calculé dans [Majoube 1971-a]
ν_T	171 (-0,2)	[Draegert et al 1966]; [Safford et al 1969] [Walrafen 1967]	167,9 (-0,2)	Calculé (voir texte)

Tableau 5-1: Fréquences de vibrations fondamentales de H₂¹⁶O et HD¹⁶O en phase liquide.

III) Calculs des fréquences de vibrations harmoniques du stretching de l'eau ν_{OH} à l'aide du modèle BSVHW.

Nous venons d'exposer deux méthodes permettant le calcul des coefficients de fractionnement. Nous allons faire le cheminement inverse c'est à dire estimer les fréquences de vibrations OH dans le film à partir des valeurs mesurées de α . Ceci nous permettra de soutenir quantitativement l'interprétation du signal isotopique fourni au chapitre précédent. Nous allons définir un domaine de fréquences possibles pour le stretching OH et comparer ces résultats avec les valeurs IR mesurées et fournies dans la bibliographie (chapitre III).

Pour commencer nous allons refaire un travail qui a déjà été fait et qui consiste à calculer le coefficient de fractionnement en deutérium de l'équilibre liquide-vapeur à 20°C.

Nous allons d'abord supposer que seul le couple (ν_{OH} ; ν_{OD}) est responsable des variations de α , par conséquent les autres modes seront supposés fixe. Cette hypothèse est supportée par le fait que le fractionnement isotopique est largement contrôlé par les modes internes. L'approximation est bonne pour ν_2 (bending) qui varie généralement très peu et pour les modes de translations qui ont un poids très faible dans la fonction de partition total. En revanche on peut supposer qu'elle l'est moins pour le mode de libration moyen (ν_L) dont on sait qu'il est fortement couplé avec ν_{OH} .

III-1) Application à l'équilibre liquide-vapeur à 20°C.

Cette étape va nous permettre d'estimer la possibilité de remonter aux données spectroscopiques à partir des mesures du fractionnement, puisque dans ce cas nous pouvons comparer les fréquences calculées aux fréquences tabulées de l'eau liquide. Des études

comparatives entre les mesures et les calculs de α pour les équilibres de phases de l'eau ont déjà été menées et nous serviront de support [Van Hook 1968] et surtout [Majoube 1971 a et b]. Pour finir nous appliquerons cette démarche aux mesures de fractionnement film-vapeur. Pour commencer on calcul les RPF_R de chaque mode de vibration dans les 2 phases à partir des données spectroscopiques selon l'équation (5-21), les résultats sont présentés dans les tableaux (5-2 et 5-3).

Modes	ω (cm^{-1})	Phase	u_i'	u_i	u_i/u_i'	$\exp((u_i'-u_i)/2)$	$[(1-\exp(-u_i'))/(1-\exp(-u_i))]$	f_i
v_{OH}'	3404	Liquide	16,7068		0,7344	9,1926	1	6,7510
v_{OD}	2500			12,27				
v_2'	1643	Liquide	8,0368		0,8806	1,6184	1,0005	1,4259
v_2	1446,8			7,1009				
v_{L1}'	440	Liquide	2,1595		0,7841	1,2625	1,0840	1,0731
v_{L1}	345			1,6933				
v_{L2}'	576	Liquide	2,8270		0,8250	1,2806	1,0419	1,1007
v_{L2}	475,2			2,3323				
v_{L3}'	846	Liquide	4,1522		0,9177	1,1862	1,0065	1,0956
v_{L3}	776,4			3,8106				
v_T'	171	Liquide	0,8393		0,9818	1,0077	1,0119	1,0011
v_T	167,9			0,8240				

Tableau 5-2: Fonctions de partition relatives aux modes de vibrations de l'eau liquide à 20°C.

Modes	ω (cm^{-1})	Phase	u_i'	u_i	u_i/u_i'	$\exp((u_i'-u_i)/2)$	$[(1-\exp(-u_i'))/(1-\exp(-u_i))]$	f_i
v_1'	3657	vapeur	17,9485		0,7456	9,8056	1	7,3110
v_1	2726,7			13,3826				
v_2'	1594,6	vapeur	7,8253		0,8794	1,6026	1,0006	1,4102
v_2	1402,2			6,8820				
v_3'	3756	vapeur	18,4345		0,9871	1,1264	1	1,1119
v_3	3707,5			18,1964				

Tableau 5-3: Fonctions de partition relatives aux modes de vibrations interne de la vapeur d'eau.

D'après (4-22), $\alpha = \frac{\prod f_{ic}}{\prod f_{ig}} = 1,090$, notons que la fonction de translation (f_T) est élevée au

cube pour tenir compte des trois directions de translation dans l'espace. [Majoube 1971-a] trouve une valeur calculée de 1,084 et une valeur mesurée de 1,085. Prise individuellement notre fonction de partition rotationnelle est supérieure à celle de Majoube i.e. 1,2941 au lieu de 1,2872. Nous avons probablement utilisé un coefficient thermique pour les librations de HOD différent du sien (il ne précise pas la valeur qu'il utilise dans son article).

III-2) Estimation de la fréquence du stretching ν_{OH} dans le film.

Pour remonter aux fréquences de vibrations, nous sommes amené à faire quelques hypothèses.

III-2-1) Hypothèse du rapport de fréquences constant: $\nu_i'/\nu_i = \text{constante}$.

Les RPFIR de chaque mode de vibrations sont des fonctions du rapport et de la différence des fréquences de vibrations ν et ν' . Pour déterminer la valeur de ces fréquences à partir du coefficient de fractionnement nous avons besoin de connaître un de ces deux termes. En spectroscopie isotopique on observe que le rapport des fréquences de vibrations de valence (vibrations interne) se conserve quelle que soit la phase ou la température à laquelle on le mesure : (ν_i/ν_i') liquide, solide, vapeur = constante, (voir [Majoube 1971-a] et références citées sur ce sujet [Rabinovitch 1970] et [Leicknam 1966]). On peut comprendre physiquement cette relation par le fait que dans une phase condensée les isotopomères subissent le même champ de force moyen de la part des molécules environnantes. On avait fait cette hypothèse pour expliquer l'équivalence des volumes molaires V et V' . On peut aussi constater que le coefficient thermique relatif à un mode de vibration est le même (ou presque) pour tous les isotopomères, ce qui montre que toutes les molécules d'eau du milieu réagissent de façon similaire aux variations de température. Nous pouvons montrer que ce rapport peut se conserver sur une gamme large de température de la façon suivante.

Si le milieu subit un accroissement de température T le rapport des fréquences pour le mode de vibration i s'écrit:

$$\frac{\nu_i + aT}{\nu_i' + a'T} = \frac{\nu_i \left(1 + \frac{aT}{\nu_i}\right)}{\nu_i' \left(1 + \frac{a'T}{\nu_i'}\right)}$$

Les coefficients a sont souvent inférieur à 1 et même avec un accroissement en température de l'ordre d'une centaine de degré, les ν_i étant de l'ordre du millier de cm^{-1} (modes interne) on a dans la majorité des cas $aT/\nu_i \ll 1$. Dans ces conditions le rapport reste constant avec une bonne approximation. Cet exemple peut se généraliser à des variations de fréquence $\Delta\nu$ d'origine autre que thermique à condition qu'elles ne soient pas trop importantes.

III-2-2) ν_{OH} seul variable responsable du fractionnement, tous les autres modes étant considérés comme invariants.

Cette hypothèse est bonne en ce qui concerne les modes de translations (ν_T) qui ont de toute façon un poids très faible dans la fonction de partition totale et pour le mode de cisaillement (ν_2) qui varie très faiblement en fonction de la température ($-0.1 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; tableau 5-1) et de l'environnement moléculaire.

En revanche rien n'est moins sûr pour les librations de la molécule dont on sait qu'elles sont fortement couplées avec le stretching OH et très dépendantes des interactions moléculaires, nous verrons un peu plus loin les conséquences que peut avoir une telle hypothèse.

III-2-3) Estimation des couples (ν_{OH} ; ν_{OH}') à 20°C.

On exprime le coefficient de fractionnement isotopique par le produit des fonctions de partitions.

$$\alpha = Q_V \cdot Q_L \cdot Q_T$$

$$\text{Avec } Q_V = \frac{\prod f_{iV}}{\prod f_{ig}} ; Q_L = \prod f_{iL} ; Q_T = \prod f_{iT}$$

On exprime maintenant la fonction de partition vibrationnelle en fonction de tous les autres paramètres, en dégageant les termes relatifs au stretching OH.

$$Q_V = \frac{\alpha}{Q_L Q_T}$$

$$f_{\nu_{OH}} = \frac{u_{OH}}{u_{OH'}} \exp\left\{\frac{(u_{OH'} - u_{OH})}{2}\right\} = \frac{\alpha \prod f_g}{Q_L Q_T f_{\nu_2}}$$

Le dernier terme de $f_{\nu_{OH}} = 1$ à 10^{-5} près et sera donc négligé, voir tableau (5-2).

On en déduit :

$$(u_{OH'} - u_{OH}) = 2 \ln \left[\frac{\alpha \prod f_g}{Q_L Q_T f_{\nu_2}} \times \frac{u_{OH'}}{u_{OH}} \right]$$

$$(\nu_{OH'} - \nu_{OH}) = 2 \frac{kT}{hC} \ln \left[\frac{\alpha \prod f_g}{Q_L Q_T f_{\nu_2}} \times \frac{\nu_{OH'}}{\nu_{OH}} \right]$$

On pose: $\nu' - \nu = \Delta \nu$ et $\nu'/\nu = r$.

$$(v'-v)=v'\left(1-\frac{v}{v'}\right)=\Delta v \text{ d'où } v'=\frac{\Delta v}{\left(1-\frac{v}{v'}\right)}$$

On prend les fonctions de partitions de librations et de translations mesurées par [Majoube 1971-a]. Ces valeurs sont très proches de celles que nous avons recalculées dans la partie (III), elles sont cependant plus précises, surtout pour Q_L . Le rapport de fréquences des stretching OH est pris égale à celui des fréquences non couplées dans la phase liquide.

$Q_L = 1,2872$; $Q_T = 1,0031$; $\prod f_s = 11,4636$; $f_{v2} = 1,4259$; $r = 1,3616$; $(kT/hC) = 203,75$ à 20°C .

$$\Delta v = 407,50 \ln (8,478 \alpha)$$

$$v' = 1534,436 \ln (8,478 \alpha)$$

En Faisant diminuer la valeur du coefficient de fractionnement tout en conservant une température de 20°C , on constate qu'une diminution du coefficient de fractionnement correspond à un déplacement vers le rouge du stretching OH. Dans le tableau (5-4) ci dessous sont présentées quelques valeurs particulières.

α	1,085	1,060	1,055	1,050	1,040	1,030
v'_{OH}	3404	3369	3362	3354	3340	3325

Tableau 5-4 Stretching OH calculé avec quelques valeurs du fractionnement isotopique liquide/vapeur. Dans le calcul, le rapport des fréquences et tous les modes de vibrations exceptés le stretching sont supposés constant.

Pour chaque valeur de α on peut faire correspondre une valeur d'HR déduites expérimentalement de la courbe (4-8 cf. chapitre IV) et calculer une valeur du stretching OH. La figure (5-1) représente les variations du stretching OH avec l'humidité relative. La courbe ainsi obtenue est identique à la courbe (4-8).

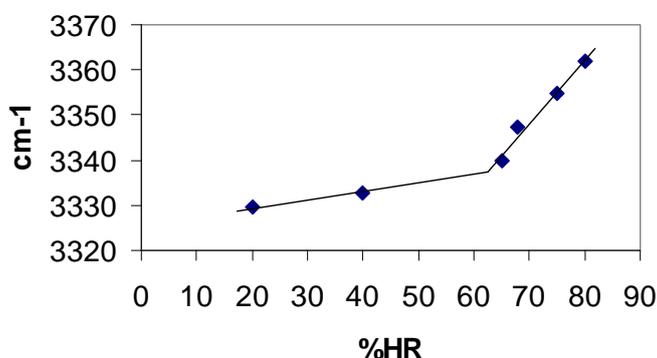


Figure 5-1 Variations du stretching OH en fonctions de l'humidité relative. Les valeurs d'HR sont déduites des α à partir de la courbe 4-8 du chapitre IV.

III-2-4) Conclusions.

Pour $\alpha = 1,085$ on retrouve logiquement la valeur du stretching OH de l'eau à 20°C. Nous vérifions quantitativement que ν' diminue avec α ce qui valide l'interprétation du fractionnement isotopique du film donné au chapitre précédent.

Dans la partie expérimentale de ce chapitre nous avons vu que le processus de condensation dans les mésopores de 10 nm se faisait entre 60 et 80% d'HR. Le fractionnement varie d'environ 1,040 à 1,055, ce qui correspond d'après notre calcul à une variation du stretching OH de 3340 à 3360 cm^{-1} . L'eau capillaire à un signal IR déplacé vers le rouge de 42 cm^{-1} par rapport au bulk, on détecte donc un léger effet de confinement. Plus l'humidité baisse et plus le fractionnement diminue, on retrouve entre 10 et 60% le régime 2D ou les paramètres spectroscopiques sont constants le stretching a une valeur moyenne de 3330 cm^{-1} . N'oublions pas que les fréquences sont des fréquences découplées, le stretching OH de la glace se situe à 3300 cm^{-1} (au lieu de 3250 cm^{-1} pour H_2O). Nous en sommes donc très proche à faible humidité, ce qui indique une forte intensification des liaisons hydrogène de cette eau. Le calcul est en bon accord avec les mesures IR exposés au chapitre III.

IV] Limites du calcul de fréquence.

Le problème qui se pose est de quantifier l'influence de la fonction de partition librationnelle (supposée constante) sur le résultat. Pour cela nous allons fixer un domaine, volontairement large, de valeurs possibles pour ν_L et calculer comment varie ν_{OH} .

IV-1) Choix d'un domaine de variation de Q_L .

Les calculs supposent que toutes les vibrations sont constantes hormis le stretching OH et OD. La principale erreur concerne les mouvements de librations liés à l'intensité de la liaison H et qui sont par conséquent fortement couplés au stretching OH [Amir 2003 ; Gaiduk et Gaiduk 1997 ; Mikenda 1986]. Ces vibrations ont un comportement opposées vis à vis de la température et en généralisant, vis à vis de l'environnement moléculaire. Par exemple lors de la solidification de l'eau à 0°C, la formation de glace déplace significativement la bande ν_1 vers le rouge alors que les ν_L sont déplacés vers le bleu, ce qui souligne les effets antagonistes des interactions intermoléculaires sur les modes d'étirement et sur les rotations bloquées. D'un point de vue spectroscopique on peut s'attendre à ce que le déplacement vers le rouge des bandes du stretching OH s'accompagne d'un déplacement vers le bleu des fréquences de

librations. Nous allons essayer de voir dans quelle gamme de fréquences peut varier ν_{OH} . Pour cela nous allons donner une valeur maximum pour ν_L et calculer les valeurs de la fonction de partition rotationnelle correspondante. On injectera ensuite la nouvelle valeur de Q_L dans l'expression de $\Delta\nu$ obtenu dans la partie (III-2-3). Pour simplifier le problème nous allons utiliser une fréquence moyenne, c'est à dire une moyenne arithmétique des 3 fréquences de librations. Pour tester la validité du calcul nous choisissons un domaine de variation très large pour les fréquences de librations s'étendant des valeurs liquide à 20°C à celle de la glace à 0°C. Les fréquences moyennes obtenues pour la glace représentent une limite largement supérieure à ce que l'on peut supposer. Elles correspondent à un blocage des rotations des molécules dans un environnement solide. En prenant des fréquences de libration de la glace on surestime largement la valeur de ces vibrations. Rappelons que l'eau de film n'est pas solide et conserve une fluidité très proche du liquide même à l'échelle du nanomètre [Klein et al 2004]. Les énergies de translations et de rotations doivent être plus proches de celles du liquide que de celles du solide.

IV-2) Effet de la variation de Q_L sur les fréquences ν_{OH} .

Nous allons comparer les fréquences de ν_{OH} calculées avec 3 valeurs de ν_L . La première correspond au Q_L de l'eau liquide à 20°C utilisé par Majoube. La deuxième est une moyenne des fréquences de librations de l'eau liquide à 20°C, notée ν_{Lmoy} . Enfin la troisième est une valeur moyenne des fréquences de libration de la glace à 0°C.

modes	ω	phase	u_i'	u_i	u_i/u_i'	$\exp((u_i'-u_i)/2)$	$[(1-\exp(-u_i'))/(1-\exp(-u_i))]$	f_i	Q_L
ν'_{Lmoy}	620,6	liquide	3,0442		0,8575	1,2425	1,0279	1,0952	1,3135
ν_{Lmoy}	532,2			2,6120					

Tableau 5-4 Fréquences de libration moyenne de l'eau à 20°C et fonction de partition associée.

$Q_L = (f_i)^3$ car nous considérons ici que nous avons 3 modes de librations ayant une énergie équivalente. La valeur de Q_L à 20°C donné par Majoube est de 1,2872. L'utilisation d'une fréquence de libration moyenne introduit une erreur sur la fonction de partition dont nous verrons l'impact sur le calcul du stretching OH dans le tableau 5-7.

Nous allons maintenant calculer la fonction de partition associée à une fréquence moyenne ν_{Lmoy} de la glace à 0°C :

modes	ω	phase	u_i'	u_i	u_i/u_i'	$\exp((u_i'-u_i)/2)$	$[(1-\exp(-u_i'))/(1-\exp(-u_i))]$	f_i	Q_L
v_{Lmoy}	800	solide	4,2139		0,8621	1,3372	1,0120	1,1666	1,5877
v'_{Lmoy}	690			3,6327					

Tableau 5-5 Fréquences de libration moyenne de la glace à 0°C et fonction de partition associée.

La valeur est calculée à partir des fréquences données par [Majoube 1971-b] qui donne également la valeur Q_L glace à 0°C = 1,590. L'erreur commise en utilisant une moyenne est ici très faible. Nous allons maintenant calculer la fonction de partition librationnelle du liquide à 20°C mais en supposant que les fréquences de libration correspondent à celle de la glace :

modes	ω	phase	u_i'	u_i	u_i/u_i'	$\exp((u_i'-u_i)/2)$	$[(1-\exp(-u_i'))/(1-\exp(-u_i))]$	f_i	Q_L
v_{Lmoy}	800	liquide	3,9264		0,8625	1,3099	1,0146	1,1463	1,5062
v'_{Lmoy}	690			3,3865					

Tableau 5-6 Fonction de partition librationnelle Q_L à 20°C calculé avec des fréquences de glace à 0°C

On voit en comparant les fonctions de partitions calculées avec les fréquences du liquide et de la glace pour une température équivalente de 20°C, qu'une augmentation des fréquences de librations a pour effet d'augmenter la valeur de la fonction de partition et par conséquent celle de α .

Nous avons établi (III-2-3) qu'à 20°C: $v' = 1534,436 \ln(8,478 \alpha)$ le coefficient 8,478 est proportionnel à $1/Q_L$ liquide, nous allons le recalculer avec les Q_L obtenus avec les fréquences moyenne liquide et glace. Il suffit de multiplier 8,478 par $(Q_L \text{ liquide} / Q_L \text{ liquide moy})$ et par $(Q_L \text{ liquide} / Q_L \text{ glace moy})$. On obtient 2 nouvelles relations obtenues avec les fréquences moyennes dans l'eau liquide: $v' = 1534,436 \ln(8,573 \alpha)$ et les fréquences moyennes de la glace attribuées à l'eau de film: $v' = 1534,436 \ln(7,265 \alpha)$.

α	1,085	1,060	1,050	1,040	1,030
$v'_{OH}(v_L=cste)$	3404	3369	3354	3340	3325
$v'_{OH}(v_{Lmoy} \text{ liquide})$	3422	3386	3372	3357	3342
$v'_{OH}(v_{Lmoy} \text{ glace})$	3168	3132	3118	3103	3088

Tableau 5-7 Tableau récapitulatif du stretching OH calculé avec 3 hypothèses différentes sur v_L

Les v_L moyens du liquide augmentent "légèrement" les fréquences du stretching OH d'environ 20 cm^{-1} . Avec ce tableau on peut comparer les résultats obtenus avec la libration de l'eau liquide et celle d'une glace I_h hypothétiquement solide à 20°C ce qui revient à étudier l'influence de la variable v_L sur le calcul. La première série de valeur du stretching OH est

calculée à partir d'une valeur du fractionnement liquide-vapeur ($\alpha = 1,085$). Avec un v_L liquide, les fréquences sont cohérentes avec les données expérimentales en revanche avec un v_L glace l'écart est considérable, ce qui montre bien l'erreur engendrée par une mauvaise estimation de v_L .

IV-2-1) Conclusion.

Qualitativement on a bien une tendance à déplacer les vibrations de valence de l'eau vers le rouge. Mais ces valeurs dépendent beaucoup de l'hypothèse que l'on fait sur les autres modes et en particulier sur les modes de librations. Entre les fréquences de librations liquides et glace les valeurs de ν_{OH} estimées varient de $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$ pour une même valeur de α . Nous avons donc clairement besoin de contraindre la valeur de v_L dans le film, ce qui peut être fait en utilisant une relation mathématique liant ν_{OH} et v_L . Cette relation n'est pas très bien connue par exemple la relation entre ces 2 fréquences donnée par [Amir 2003] sous-estime les valeurs de v_L que l'on trouve dans la bibliographie et ne permet pas de retrouver les fonctions de partitions avec une précision suffisante. Après tout, la relation entre les 2 modes ν_{OH} et v_L est peut-être différente dans l'interface et dans le liquide volumique. La façon la plus sûre d'obtenir des données est donc de nature expérimentale et passe par la mesure de fréquence de ces modes dans l'eau interfaciale. Les méthodes utilisées pour l'eau liquide (IR, Raman, diffusion de neutron) pourraient être utilisées à l'avenir pour caractériser le film (voir les perspectives exposées dans le dernier chapitre).

V) Application de la méthode A-B au calcul de fréquences du stretching de l'eau.

La méthode approchée peut être une alternative intéressante puisque les coefficients A et B, fonctions des modes internes et externes, peuvent être déduits expérimentalement en mesurant les variations de α en fonction de la température. Nous allons étudier la potentialité de cette méthode.

V-1) Application à l'équilibre liquide-vapeur à 20°C.

L'introduction d'une constante C dans l'équation A-B est destinée à améliorer la correspondance entre la courbe expérimentale $\alpha=f(T)$ et la courbe de régression. Nous souhaitons faire apparaître seulement les coefficients dépendant des données spectroscopiques, nous nous référons à la courbe expérimentale de Majoube sous sa forme A-

B. On trace à partir des données expérimentales la droite $T \ln \alpha = f(1/T)$, dont la pente donne A et l'ordonné à l'origine donne B. Cette courbe expérimentale est représentée (Fig. 5-3) avec la courbe tracée à partir des coefficients calculés.

V-1-1) Calcul des coefficients A et B.

V-1-1-a) Calcul de A.

$$A = \frac{1}{24} \left(\frac{hc}{k} \right)^2 \left[\sum^{ext} v_i'^2 - v_i^2 \right]$$

$$A = 8,6259 \cdot 10^{-2} * [(440^2 - 345^2) + (576^2 - 475,2^2) + (846^2 - 776,4^2) + 3 * (171^2 - 167,9^2)]$$

$$A = 25585,00$$

V-1-1-b) Calcul de B.

$$B = \frac{1}{2} \frac{hc}{k} \left[\left(\sum^{int} v_{ig}' - \sum^{int} v_{ic}' \right) - \left(\sum^{int} v_{ig} - \sum^{int} v_{ic} \right) \right]$$

$$B = 0,7194 * [\{ (3657 + 1594,6 + 3756) - (3404 + 1643) \} - \{ (2726,7 + 1402,2 + 3707,5) - (2500 + 1446,8) \}]$$

$$B = 0,7194 * 71 = 51,08$$

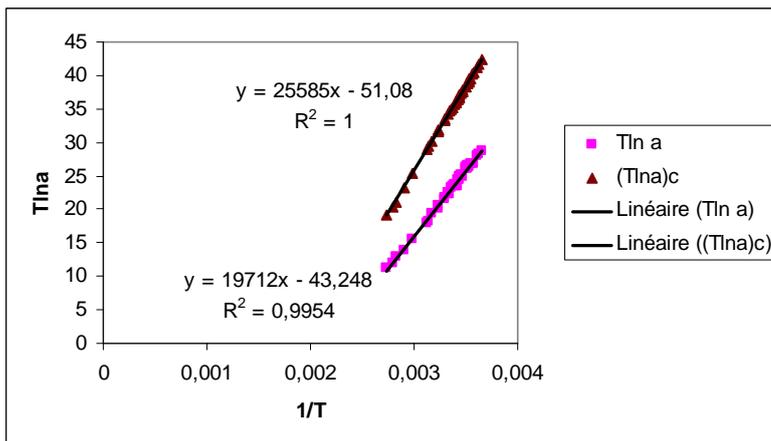


Figure 5-3 Droites A-B de l'équilibre liquide-vapeur: En bas, droite expérimentale tracée à partir des mesures de [Majoube 1971-b] et en haut, droite calculée à partir des données spectroscopiques.

Nous savons que pour les phases condensées de l'eau cette méthode reste assez peu précise ce qui peut expliquer l'écart entre les valeurs calculées et mesurées. Cela est peut être lié au fait que les énergies réduites ne satisfont pas tout à fait aux conditions d'applications de

la formule approchée, en d'autres termes la séparation des modes internes et externes est discutable. [Van Hook 1968] trouve des valeurs de A et B à partir de 2 méthodes de calcul, il obtient une fourchette contenant les valeurs expérimentales et les valeurs que nous calculons ici. Pour savoir si cet écart est significatif nous devons comparer les données spectroscopiques déduites des 2 expressions.

V-1-2) Détermination des couples (ν_{OH} ; ν'_{OH}) avec la droite expérimentale.

L'équation A-B s'écrit sous forme littérale: $\ln\alpha = \frac{A}{T^2} - \frac{B}{T}$

On en déduit l'expression de B: $B = \frac{A}{T} - T \ln\alpha$

L'équation empirique de Majoube s'écrit: $\ln\alpha = \frac{19712}{T^2} - \frac{43,248}{T}$ (voir Fig.4-8)

A 20°C: $B = 67,24 - 293,15 \ln \alpha$

En développant B et en isolant les termes de vibrations OH et OD:

$$(\nu_1 - \nu'_1) = \frac{B}{\frac{hc}{2k}} \left(\sum^{int} \nu_{ig}' - \sum^{int} \nu_{ig} \right) - (\nu_2 - \nu'_2) = \frac{-293,15 \ln\alpha + 67,24}{0,7194} - (9000,6 - 7836,4) - (1446,8 - 1643)$$

$$(\nu_1 - \nu'_1) = \frac{-293,15 \ln\alpha + 67,24}{0,7194} - 975$$

Pour $\alpha = 1,085$, $\nu_1 - \nu'_1 = -914,78$

D'après les fréquences de vibrations du tableau 5-2 l'écart est de 904, l'utilisation de cette équation introduit donc une légère erreur sur $\Delta\nu$.

On rappelle que $f(\nu_{OH}) = f[(u'/u)_{OH}; (u'-u)_{OH}]$:

$$f_{\nu_{OH}} = \left(\frac{u'}{u}\right)_{OH} \cdot \exp\left\{\frac{(u'-u)_{OH}}{2}\right\} = \frac{\alpha \prod f_g}{Q_L Q_T f_{\nu_2}}$$

$$\left(\frac{u'}{u}\right)_{OH} = \frac{\alpha \prod f_g}{Q_L Q_T f_{\nu_2}} \times \frac{1}{\exp\left\{\frac{(u'-u)_{OH}}{2}\right\}} = \frac{\alpha \prod f_g}{Q_L Q_T f_{\nu_2}} \times \frac{1}{\exp\left\{\frac{(hc\Delta c)_{OH}}{2kT}\right\}} = \frac{1}{r}$$

On peut donc dans un premier temps calculer $\Delta\nu$ correspondant à un α donné puis déduire la valeur de $1/r$ avec laquelle on détermine la valeur du stretching OH (ν') comme précédemment par la relation:

$$v' = \frac{\Delta v}{(1 - \frac{1}{r})}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{6,2265\alpha}{\exp(2,454 \cdot 10^{-3} \times \Delta v)}$$

Les résultats pour quelques valeurs de α sont compilés dans le tableau 5-8.

α	1,085	1,060	1,050	1,040	1,030
Δv	914,77	905,28	901,41	897,51	893,57
$1/r$	0,7157	0,7157	0,7157	0,7157	0,7157
v'	3218	3184	3170	3157	3143

Tableau 5-8 Stretching OH déduit de la méthode A-B

La valeur bulk du stretching calculée pour $\alpha = 1,085$ est faible ce qui laisse supposée une erreur de calcul assez importante. Le rapport de fréquence est constant mais sa valeur est différente de la valeur empirique considérée comme une donnée spectroscopique. En appliquant la méthode A-B et en imposant le rapport des fréquences constant ($v'/v=1,3616$) comme nous l'avons déjà fait, nous pouvons déduire aisément v' (voir tableau 5-9).

α	1,085	1,060	1,050	1,040	1,030
Δv	914,77	905,28	901,41	897,51	893,57
$1/r$	0,7344	0,7344	0,7344	0,7344	0,7344
v'	3444	3408	3394	3379,18	3364

Tableau 5-9 Stretching OH déduit de la méthode A-B en imposant le rapport des fréquences constant.

La fréquence bulk est plus proche des données spectroscopiques, avec une différence systématique de 40 cm^{-1} qui se répercute sur l'ensemble des résultats et qui est due à l'erreur sur Δv .

V-1-3) Calcul des fréquences à partir des coefficients calculés.

Nous allons procéder de la même manière mais avec des coefficients A et B calculés à partir des données spectroscopiques.

$$\ln \alpha = \frac{25585}{T^2} - \frac{51,08}{T} \quad (\text{Fig.5-3})$$

$$\text{A } 20^\circ\text{C: } B = 87,28 - 293,15 \ln \alpha$$

$$\text{En développant B: } (v_1 - v'_1) = \frac{-293,15 \ln \alpha + 87,28}{0,7194} - 975$$

$$\text{Pour } \alpha = 1,085 \quad v_1 - v'_1 = -886,92 \text{ cm}^{-1}$$

L'écart entre ces deux modes est en réalité de 904 cm^{-1}

Voyons les valeurs de ν' obtenues avec r déduit de l'expression des RPFR (Tableau 5-10):

α	1,085	1,060	1,050	1,040	1,030
$\Delta\nu$	886,92	877,42	873,56	869,66	865,72
$1/r$	0,7663	0,7663	0,7663	0,7663	0,7663
ν'	3795	3754	3737	3721	3704

Tableau 5-10 Stretching OH calculé avec des coefficients A et B calculés et une valeur de r déduite de $\Delta\nu$.

L'erreur sur la valeur de ν_{OH} est importante et varie autour de 385 cm^{-1} . On refait le même calcul avec le paramètre r constant = 0,7344 (tableau 5-11):

α	1,085	1,060	1,050	1,040	1,030
$\Delta\nu$	886,92	877,42	873,56	869,66	865,72
$1/r$	0,7344	0,7344	0,7344	0,7344	0,7344
ν'	3339	3303	3289	3274	3259

Tableau 5-11 Stretching OH calculé en imposant une valeur fixe de r .

En déduisant $\Delta\nu$ à partir de l'équation A-B et en en prenant la valeur empirique de r le résultat est plus proche de celui obtenu avec la méthode exacte avec une erreur systématique de 65 et 66 cm^{-1} , probablement due a une mauvaise estimation de la différence ($\nu-\nu'$). Avec ces méthodes de calcul nous sommes loin des précisions obtenues en spectroscopie IR. La solution qui s'impose est l'utilisation de la méthode exacte, qui demande un ensemble de données spectroscopiques précises.

L'expression approchée dérivant de l'expression exacte, il est peut être possible d'établir une expression contenant moins de simplifications et correspondant d'avantage à la courbe expérimentale.

V-1-4) Calcul de ν_{Lmoyen} et ν'_{Lmoyen} .

Nous allons voir si la méthode approchée permet d'obtenir une bonne estimation de la fréquence moyenne de libration. En prenant l'expression de A et un rapport de ν_{L} constant ($\nu'_{\text{L}}/\nu_{\text{L}}=1,1661$, rapport calculé avec les données du tableau 5-2) on peut essayer de remonter aux valeurs de ν_{L} moyen. La valeur de ce rapport est discutée dans [Majoube 1971 a-b] et diffère selon les auteurs mais varie autour de 1,16.

On rappelle l'expression de A :

$$A = \frac{1}{24} \left(\frac{hc}{k} \right)^2 \left[\sum^{ext} v_i'^2 - v_i^2 \right] \quad (5-24)$$

$$A = 8,625 \cdot 10^{-2} * [3(v'^2_L - v^2_L) + 3(v'^2_T - v^2_T)]$$

En utilisant les valeurs de v_T du tableau 4-2.

$$(v'^2_L - v^2_L) = (A/2,5875 \cdot 10^{-1}) - 1050,59 = 75131,052$$

$$v'^2_L (1 - v^2_L/v'^2_L) = 75131,052 \text{ avec } (v^2_L/v'^2_L = 1/1,1661)$$

On obtient $v'_L = 532,866 \text{ cm}^{-1}$ et $v_L = 456,965 \text{ cm}^{-1}$.

Les valeurs sont assez nettement différentes des valeurs moyennes du tableau 5-2 qui donne respectivement pour v'_L et v_L 620,6 et 532,2 cm^{-1} . Regardons quelle est la valeur du coefficient de fractionnement avec ces nouvelles valeurs en prenant les v_{OH} bulk du tableau (5-9) qui sont les plus cohérentes:

modes	ω (cm^{-1})	phase	u_i'	u_i	u_i/u_i'	$\exp((u_i' - u_i)/2)$	$[(1 - \exp(-u_i')) / (1 - \exp(-u_i))]$	f_i	Q_i
v'_{Lmoy}	532,86	liquide	2,6153		0,8576	1,2047	1,03694	1,0713	1,2295
v_{Lmoy}	456,96			2,2428					
v'_{OH}	3445	liquide	16,9081		0,7344	9,4442	1	6,93589	6,93589
v_{OH}	2530			12,4172					

Tableau 5-12 Fonctions de partition des modes stretching et libration de l'eau déduite de la formule A-B à 20°C.

En reprenant les données des tableaux (5-2) et (5-3): $Q_T = 1,031$; $Q_{v2} = 1,4259$ et $\prod f_{ig} = 11,4636$ on trouve une valeur de $\alpha = 1,065$ (au lieu de 1,090). L'écart est élevé ce qui est certainement dû à une mauvaise estimation par le calcul des fréquences de libration.

VI] Conclusion.

La signature isotopique étant liée aux modifications de ZPE on s'attend à ce que l'eau interfaciale présente des propriétés thermodynamiques spécifiques différentes de l'eau liquide. Mais que peut apporter quantitativement l'étude des équilibres isotopiques des films d'adsorptions ?

La droite $\ln \alpha = f(1/T)$ de forme $Ax+B$. est intéressante car l'ordonnée à l'origine B permet de déduire les δZPE et plus particulièrement les fréquences de vibrations dans la phase

Chapitre V

condensée [Ishida 2002]. Mais de façon assez peu précise en comparaison avec les méthodes classiques IR. De plus, il y a un écart significatif entre les valeurs de A et de B calculées à partir des données spectroscopiques et les valeurs empiriques tirées des courbes de variations de α avec la température.

Le point le plus important est de souligner que le modèle de Bigeleisen est adapté aux équilibres de phases volumiques. Modéliser la phase volumique par un état énergétique moyen des molécules a un sens dans le cas d'une phase volumique homogène et isotrope où les paramètres intensifs sont les mêmes en tous points. Un modèle d'eau volumique peut-il vraiment être utilisé pour modéliser l'eau interfaciale, comme nous l'avons supposé dans ce chapitre ? Si l'eau adsorbée entretient des interactions spécifiques avec la surface du solide cela peut conduire à la présence de plusieurs fréquences de vibrations fondamentales pour le même mode. Il y a par exemple 2 pics attribuables au stretching OH de l'eau adsorbée sur la surface des poudres d'oxyde de fer dont il faut certainement tenir compte. Pour répondre à cette question, il faudra confronter les valeurs calculées aux valeurs expérimentales du coefficient de fractionnement. Pour le moment les premières estimations sont encourageantes et si ce modèle volumique peut effectivement s'appliquer à l'eau interfaciale cela démontrera que nous pouvons la considérer comme une phase.

Conclusions et perspectives.

I] Conclusions.

Les sciences naturelles se distinguent des sciences physiques par la complexité des milieux qu'elles étudient. Nous abordons le milieu naturel avec les outils de la physique et de la chimie mais l'approche reste fortement naturaliste et presque toujours semi-empirique car nous pouvons difficilement détailler avec exactitude et modéliser les processus naturels. La complexité de ces milieux peut simplement résulter d'une superposition de systèmes simples. Par exemple, un sol peut présenter une très grande hétérogénéité dans sa composition chimique et dans sa distribution porale. L'eau y est présente de façon discontinue en micro volumes et la question de l'état physique de l'eau dans un tel système reste posé. Par rapport à une démarche naturaliste, la démarche s'est focalisée sur des systèmes chimiquement et physiquement très simples, mais où le confinement d'une part, l'adsorption d'autre part, pouvaient être étudiés presque isolément. En particulier, on s'est bien gardé d'utiliser des argiles, matériaux primordial du confinement en milieu naturel, pour ne pas avoir à intégrer tous les problèmes liés (entre autres) au champ électrostatique des cations interfoliaires. Mais ma thèse n'est pas non plus vraiment une démarche de physicien puisqu'on a arrêté l'exploration au niveau le plus macroscopique possible. On a cherché un signal qui soit à la même échelle que les phénomènes naturels en cherchant les raisons qui rendent compte des évolutions de propriétés, mais sans pousser l'investigation jusqu'à définir les mécanismes microscopiques qui sous-tendent ces évolutions.

Concrètement, nos recherches sont focalisées sur l'étude des interactions eau/roche en zone non saturée, où eau capillaire et eau adsorbée coexistent et occupent de grandes surfaces spécifiques, et en milieu saturé fin, où l'eau est (peut-être) tout entière différente de l'eau volumique. Nous souhaitons savoir si ces eaux atypiques sont actives chimiquement et de fait nous nous intéressons à toutes les questions tournant autour de la thématique de l'altération chimique. Mais l'étude des systèmes interfaciaux a ceci de particulier qu'elle concerne des volumes extrêmement faibles de matériel avec donc un impact potentiel faible sur les bilans de masse à l'échelle d'un système naturel. Seules des indications expérimentales de leur réelle influence, liée à de fortes modifications de propriétés et au couplage avec des systèmes efficaces de transfert de masse (comme le couplage eau de rétention – eau de percolation en zone non saturée), seront démonstratifs et soutiendront les travaux de généralisation

théoriques. En effet, ceux-ci ne pourront progresser que si les choix des moteurs essentiels dans l'évolution des paramètres (gradient de forces de surface, pour l'instant) sont correctement validés par les observations. A ce titre, ma thèse contient une série de résultats qui me semble t-il, offre une première base de travail pour continuer l'exploration.

Pour l'instant l'essentiel du travail a été de nature expérimentale et a consisté à observer l'eau interfaciale avec une méthode de réflectance diffuse et à développer et exploiter une ligne de mesure du fractionnement isotopique entre l'eau adsorbée/confinée en équilibre avec la phase vapeur. Nous allons synthétiser les résultats de ces travaux et proposer quelques pistes à suivre.

I-1] Sur l'IR.

La dépendance de la position du stretching OH de l'eau vis à vis de l'intensité de la liaison hydrogène fait de l'IR un outil privilégié dans l'étude de l'eau interfaciale. La DRIFT est une technique efficace qui, associée à un traitement simple des spectres, nous a permis de distinguer les différents types d'eau présents dans nos poudres d'oxydes. L'eau volumique condensée, l'eau capillaire et l'eau de film se différencient par une vitesse de désorption différente et surtout par une signature spectrale caractéristique. L'eau interfaciale a une signature IR, que l'on retrouve autour de 3200 cm^{-1} , significativement différente de l'eau liquide et dépendante du substrat sur lequel elle s'adsorbe. Ces résultats rejoignent l'ensemble des données sur l'eau adsorbée/confinée et confirment que l'eau s'adsorbe de façon "structurée" sur les surfaces polaires.

Ce travail de détection et de caractérisation infrarouge de l'eau adsorbée sur des poudres peut concrètement aider à la compréhension des observations IR du sol martien faites par la sonde OMEGA aux basses latitudes. Sur les spectres la présence d'une bande d'absorption persistante à $3,1\mu\text{m}$ (soit environ 3225 cm^{-1}) et ses variations saisonnières font penser à des cycles d'adsorption-désorption d'eau entre la surface du sol et l'atmosphère de Mars. L'intérêt que portent les planétologues à cette eau dépasse la simple détection et concernent l'aptitude de l'eau à altérer la surface, ce qui est aussi une de nos préoccupations majeures.

Il y a 2 façons d'étudier l'altération de surface. 1) L'amélioration des méthodes de mesures et d'observation des surfaces peut permettre d'étudier directement la mise en place du processus d'altération, c'est par exemple l'étude menée par [Kendall et Martin 2005] sur de la calcite. 2) On peut aussi essayer de mesurer et modéliser les propriétés

thermodynamique des systèmes interfaciaux, ce qui n'est pas à priori une mince affaire. L'approche que nous avons exposée et que nous tenterons d'approfondir par la suite est de nature semi-empirique. Elle s'appuie sur la mesure des énergies de vibrations de l'eau à l'interface et sur les liens théoriques qui existent entre ces données et les propriétés thermodynamique. Nous pouvons prendre comme exemple la méthode décrite dans [Eisenberg et Kauzmann 1969] qui permet de calculer la capacité calorifique de l'eau et son énergie interne. Pour l'instant nous ne savons pas comment ni s'il est possible de transposer les calculs fait pour l'eau volumique aux systèmes interfaciaux qui ne présentent pas la même dynamique et qui ne sont pas toujours des systèmes continus¹. Mais l'idée de calquer des modèles volumiques aux systèmes interfaciaux reste tentante, en particulier l'utilisation des fonctions de partitions semble être une voie d'accès vers le quantitatif.

I-2) Fractionnement isotopique.

Le coefficient de fractionnement α , défini au chapitre IV, est un coefficient macroscopique qui résulte d'une compétition entre la dynamique intramoléculaire (vibrations OH) et la dynamique de liaison hydrogène (mouvement externe de la molécule d'eau). Le signal est en grande partie déterminée par la composante vibrationnelle (stretching OH) de la fonction de partition. Cette fonction dépend des fréquences de vibration d'étirement OH mais également de la température T, fixé expérimentalement. Le signal est donc, toujours en première approximation, dépendant des variations du stretching OH. Il est alors possible de corrélérer α avec l'intensité des liaisons H comme nous l'avons fait en IR.

Nous avons mesuré le coefficient de fractionnement film-vapeur ($\alpha_{\text{film-vapeur}}$) qui est inférieur au coefficient liquide-vapeur ($\alpha_{\text{liquide-vapeur}}$). D'après le cadre interprétatif introduit à la fin du chapitre IV et développé au chapitre V nous déduisons que les liaisons intermoléculaires sont renforcées dans l'eau de film, ce qui est en accord avec les observations infrarouges. Le coefficient de fractionnement de l'eau capillaire condensée dans les pores de 10 nm est également inférieur à celui de l'eau liquide volumique, toujours relativement à la phase vapeur. On l'explique de la même façon que pour l'eau de film, c'est à dire que les interactions intermoléculaires sont en moyenne plus forte que dans le liquide. La valeur de α de l'eau confinée ne peut pas être expliquée par un mélange d'eau de film et

¹ Rappelons que l'on obtient un film d'eau continu qu'à partir d'une certaine humidité relative en dessous de laquelle l'eau s'adsorbe vraisemblablement en formant des patches.

d'eau liquide car α reste constant à 80% HR c'est à dire tant que le processus de condensation capillaire dans les pores de 10 nm continue. S'il y avait un tel mélange, la condensation d'eau liquide ferait augmenter le coefficient de fractionnement. Ce fait donne une indication sur le mécanisme de formation du capillaire : à partir d'une épaisseur critique les films adsorbés en vis à vis se déstabilisent sous l'effet des champs interfaciaux et se colle l'un à l'autre. La portée du champ interfacial dépasse donc l'échelle souvent admise du nanomètre, 1,5 nm [Michot et al. 2002]. La question qui reste posée est de savoir si ce léger effet de confinement a une influence sur les processus physico-chimiques dans les milieux mésoporeux ?

Le fait le plus marquant est déduit de la courbe d'évolution d' α avec l'humidité relative qui permet de distinguer clairement 2 régimes "dynamiques" d'adsorption. Dans une première étape le signal est quasiment constant et dépend très peu de l'HR. Cela signifie que les propriétés spectroscopiques de l'eau sont constantes, en particulier le stretching OH. L'adsorption des molécules se fait "de la même façon", soit il y a un assemblage de molécules dont la structure est constante (patches d'adsorption), soit les molécules n'ont pas d'interactions entre elles auquel cas la fréquence du stretching est uniquement dépendante des interactions avec le substrat (modèle de gaz adsorbé). La dernière représentation est me semble t-il la plus répandus et nous l'avons retenu en attribuant à cette eau un comportement 2D c'est à dire dominé par la dynamique de liaison intramoléculaire. A 60% d'HR, α augmente significativement et de façon linéaire avec RH, on peut corrélérer ce comportement avec un déplacement continu du stretching OH vers le bleu, c'est à dire vers une valeur d'eau liquide (sans l'atteindre). Cette capacité de l'eau à changer son environnement moléculaire ou sa configuration, est liée à la formation d'un réseau de liaisons hydrogènes (3D) dont les modifications affectent la position du stretching OH. Cette dynamique intermoléculaire est similaire à celle de l'eau liquide lorsqu'on fait varier sa température. Cette transition 2D/3D a été observé en IR [Rinnert 2004] ce qui souligne d'une part le potentiel de la méthode IR et d'autre part la correspondance entre les 2 méthodes. Ce passage a sans doute des conséquences sur les interactions entre l'eau et le substrat, d'ailleurs [Kendall et Martin 2005; Hausner et al 2007] montre une nette augmentation de la capacité d'altération du film d'eau adsorbée sur la calcite autour de 60% RH ce qui peut être lié à l'apparition du réseau tri-dimensionnelle de liaisons hydrogène.

Le lien entre la spectroscopie et le fractionnement, que nous avons tenté de formaliser au chapitre V, nous permettra de vérifier l'applicabilité du modèle bulk de Bigeleisen aux systèmes interfaciaux. C'est à dire de tester la correspondance entre la valeur du coefficient de fractionnement calculée à partir des données IR acquises expérimentalement et sa valeur mesurée. Si on peut expliquer les comportements de l'eau confinée avec un modèle volumique c'est que l'on tend à démontrer que cette eau est une phase.

II] Perspectives.

II-1) Infrarouge.

II-1-1) dans la continuité de ce travail expérimental.

Nous devons augmenter le nombre et la nature des surfaces étudiées pour comprendre les effets du substrat sur le film. Nous espérons pouvoir dégager de ce travail des relations entre la structure du film et la nature de la surface sur lequel il s'adsorbe. Nous pensons pouvoir le faire en classant les surfaces sur une échelle d'hydrophilie, notion macroscopique, que nous pourrions établir à partir des isothermes d'adsorption et d'une estimation par IR de la densité d'hydroxyle de surface. L'hydrophilie des surfaces est une notion clé car elle détermine la structure du film d'adsorption qui semble liée à la solubilité du substrat. Nous avons donc 2 paramètres fondamentaux pour l'altération chimique, 1) le potentiel chimique détermine la capacité d'altération et 2) l'hydrophilie détermine la quantité d'eau disponible pour les interactions eau/roche, donc la quantité de matière dissoute et la possibilité de transport de cette matière.

Les silices poreuses, en particulier celle à structure ouverte comme la MCM-41, sont avantageuses pour l'étude du confinement, nous disposons avec ces matériaux d'une large gamme de taille de pores variant du nanomètre au micron. Ces supports peuvent permettre de déterminer expérimentalement la taille limite du confinement ce qui revient à estimer la portée du champ de surface et donc la limite à partir de laquelle on peut considérer la présence d'eau capillaire liquide.

A l'avenir il faudra améliorer les conditions d'observation en mettant en œuvre un dispositif expérimental qui permette de travailler à différentes humidités relatives. Soulignons l'importance de ce paramètre physico-chimique qui détermine le potentiel chimique et contrôle l'épaisseur du film.

II-1-1) Autres projets.

La méthodologie pour le calcul des fonctions thermodynamiques n'est pas encore clairement définie et nous devons faire un effort important dans ce sens. Mais nous savons déjà que nous aurons besoin de données IR complètes sur l'eau interfaciale. Pour l'instant nous manquons clairement de données dans le domaine du proche IR où se situent les modes de librations ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) et de translations ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$). Des mesures IR synchrotron dans le domaine ($3\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$) sont envisageables sur la ligne AILES de Soleil.

La nucléation d'une bulle de vapeur par refroidissement dans une inclusion fluide synthétique permet de former un film entre le solide et la vapeur. L'intérêt est de travailler en volume fermé, à pression de vapeur contrôlée par l'équilibre entre les 2 phases (liquide et vapeur) et de procéder à l'acquisition de spectres en transmission. Les premières mesures faites par le D^f Mercury avec le microscope de la ligne SIMS de soleil sont prometteuses.

II-2) Méthode isotopique.

Un projet post-doctoral est actuellement en cours (2006-2008) dans la continuité des travaux présentés dans cette thèse. Les premiers objectifs consistent à améliorer le contrôle de la température avec la mise en place d'une enceinte thermostatée et de faire des mesures du coefficient de fractionnement en fonction de l'humidité relative à différentes températures. Si notre description de l'interface est exacte nous devrions voir le fractionnement diminuer avec l'augmentation de la température mais garder un régime constant au début, dans la zone que nous avons qualifiée de 2D. On s'attend à voir de nouveau un changement de pente sur la 2^{ème} portion de courbe (3D) due à la mise en place d'une dynamique dans le réseau de liaison H. Cette transition se fera sans doute de plus en plus difficilement au fur et à mesure que la température augmente. C'est ce qu'observe [Rinnert 2004] dans sa thèse, dans laquelle il note que le film d'eau interfoliaire de ses argiles reste structuré en 2D jusqu'à 95%RH à 80°C.

Globalement les objectifs expérimentaux sont les mêmes que pour l'IR. Il faudra adapter la ligne pour pouvoir faire des mesures avec des poudres (installation d'une vanne de fuite), dont l'utilisation présente de nombreux avantages évoqués précédemment (diversité, taille de pores contrôlée). Nous pensons aussi tester des supports hydrophobes, par exemple des nanotubes de carbone, pour améliorer notre compréhension du confinement. La comparaison hydrophile/hydrophobe est importante pour distinguer les

effets de confinement "géométrique"(intrinsèque) des effets de compositions (polarité de la surface, rôle des OH de surfaces, des cations...). Sur un plan plus théorique le coefficient de fractionnement peut être calculé à partir de l'équation d'état de l'eau ce qui nous permettra de vérifier que l'eau d'adsorption n'obéit pas à cette équation.

III] Le mot de la fin.

Les méthodes IR et isotopiques que nous avons choisi de mettre en œuvre permettent de discriminer les différents types d'eau. Les informations obtenues par infrarouge sont d'ordre qualitatives, mais peuvent être utilisées en complément des méthodes thermogravimétriques qui donnent des mesures de masses précises et peuvent aussi caractériser les différents types d'eau grâce à leurs énergies de vaporisation [Staszczuk 1998]. La méthode isotopique est un outil d'investigation du milieu poreux très efficace et elle le sera encore plus associée à des isothermes d'adsorption précises utilisant des micro-volumes et permettant de contrôler le remplissage des pores. L'étude du fractionnement isotopique nous a aussi permis d'obtenir des informations précieuses sur la dynamique de l'eau au cours de l'adsorption. Des méthodes physiques plus modernes faisant appel aux grands instruments rendraient possible une étude plus directe de la dynamique de réseau intermoléculaire. Des essais de mesures de diffusion quasi-élastique de neutrons sur des inclusions fluide ont été entrepris par Lionel Mercury et José Teixeira et semblent prometteuses.

Les lacunes et les contradictions auxquelles nous faisons parfois face, même lorsque nous étudions des systèmes modèles, nous mettent en garde contre les simplifications que sont amenés à faire les géologues travaillant sur des milieux naturels. Que ce soit sur des sujets sensibles d'actualité comme le stockage de déchets nucléaire en milieu géologique profond ou dans l'utilisation standard de géothermomètres à partir d'eau occluse dans la roche. Dans le premier cas nous ne connaissons pas les propriétés d'interactions entre l'eau confinée, les argiles et les radionucléides. La même incertitude réside sur la diffusion des déchets, on sait par exemple que le rôle des cations interfoliaires est important mais on ne connaît pas leurs actions sur la réactivité de l'eau et sur les propriétés de rétention des argiles. La géothermométrie, que nous avons choisis comme deuxième exemple, repose sur la dépendance en température de la constante d'équilibre isotopique. Pour les équilibres mettant en jeu l'eau, seules les dépendances en températures des phases volumiques sont connues. La spécificité de l'eau métastable (eau adsorbée, eau

confinée, inclusion fluides), soulignée dans les chapitres IV et V laisse planer un doute sur l'exactitude des mesures de température déduites. Les lois de variations en température du fractionnement isotopique de l'eau porale qui se dégageront du projet post doctorales de Malak Sayed au laboratoire IDES d'Orsay intéresseront sans doute les climatologues et paléoclimatologues.

Bibliographie.

- Al-Abadleh H.A. et Grassian V.H. FT-IR study of water adsorption on aluminium oxide. *Langmuir*, 19, 341-347, 2003.
- Al-Hosney H.A. et Grassian V.H. Water, sulphur dioxide and nitric acid adsorption on calcium carbonate: A transmission and ATR-FTIR study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 1266-1276. 2005.
- Amir A. Spectroscopie Infrarouge résolue en temps pour l'étude de la dynamique femtoseconde du proton en phase liquide. Thèse de l'école polytechnique, spécialité Laser et matière. 2003.
- Anderson Jr, J.H. Calorimetric vs.infrared measures of adsorption bond strengths on silica. *Surf.Sci.* 3, 290-291, 1965.
- Anick D. J., Proton and deuteron position preferences in water clusters: An ab initio study, *J. Chem. Phys.* 123, 244309, 2005.
- Araguás-Araguás L., Rozanski K., Gonfiantini R., Louvat D. "Isotope effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analyses", *J. Hydrol.* 168 159-171, 1995.
- Arsic J., Kaminski D., Poodt P., Vlieg E. Liquid ordering at the brushite-{010}-water interface. *Phys. Rev. B* 69, 245406-1/245406-4, 2004a.
- Arsic J., Kaminski D., Radenovic N., Poodt, P., Graswinckel W.S., Cuppen H.M., Vlieg E. Thickness-dependent ordering of water layers at the NaCl (100) surface. *J. Chem. Phys.* 120, 20, 9720-9724, 2004b.
- Assafrão D., Mohallem J. R., The isotopic dipole moment of HDO, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 40, F85-F91, 2007.
- Babak V. G. Thermodynamics of plane-parallel liquid films. *Colloid Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 142, 135-153.
- Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., The determination of pore volume and area distribution of porous substances. I : computation from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373-380, 1951.
- Barteri M., Pala A., Rotella S., Structural and kinetic effects of mobile phone microwaves on acetylcholinesterase activity, *Biophys. Chem.* 113, 245-253, 2005.
- Bartha F., Kapuy O., Kozmutza C., Van Alsenoy C., Analysis of weakly bound structures : hydrogen bond and the electron density in a water dimer, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 666-667, 117-122, 2003.
- Bayly J.G., kharta V.B., Stevens W.H. The absorption spectra of liquid phase H₂O, HDO, D₂O from 0,7 pm to 10 pm. *Infrared Phys.*, 3, 211, 1963.
- Bellissent-Funel M.-C, Chen S.H., Zanotti J.-M. Single particle dynamics of water molecules in confined space. *Phys.Rev.F.* 51, 4558-4569, 1995.
- Bellissent-Funel M.-C., Lal J., Bradley K.F., Chen S.H., Neutron structure factors of in-vivo deuterated amorphous protein C-phycocyanin, *Biophys. J.* 64 1542–1549. 1993.
- Benedict W.S., Gailar N., Plyler K. Rotation Vibration spectra of deuterated water vapor. *J. Chem. Phys.*, 24, 1139-1165, 1956.

- Benesi A.J., Grutzeck M.W., O'Hare B., Phair J.W. Room temperature icelike water in kanemite detected by ^2H NMR T1 relaxation. *Langmuir*, 21, 527-529, 2005.
- Benesi A.J., Grutzeck M.W., O'Hare B. et Phair J.W. Room temperature solid surface water with tetrahedral jumps of ^2H nuclei detected in $^2\text{H}_2\text{O}$ -hydrated porous silicates. *J. Phys. Chem. B* 108, 17783-17790, 2004.
- Bertie J. E., Whalley E. J. Optical spectra of orientationally disordered crystals. II. Infrared spectrum of ice Ih and ice Ic from 360 to 50 cm^{-1} . *J. Chem. Phys.* 46, 1271-1284, 1967.
- Bigeleisen J., "Statistical mechanics of isotope effects on the thermodynamic properties of condensed systems" *J. Chem. Phys.* 34, 1485-1493, 1961.
- Bigeleisen J. Quantum effects in liquid hydrogen. *J. Chem. Phys.* 39, 769-777, 1963.
- Bigeleisen J. et Mayer M.G., "Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions" *J. Chem. Phys.* 15, 261-267, 1947.
- Bohren C.F. et Hoffman D.R. Absorption and scattering of light by small particles. Wiley New York, 544p., 1998.
- Bokern D.G., Ducker W.A.C., Hunter K.A., Mcrath K.M. Surface imaging of a natural mineral surface using scanning-probe microscopy. *J. Cryst. Growth* 246, 139-149, 2002.
- Bonello G., Etalonnage au sol d'expérience spatiale de spectro-imagerie visible et proche IR pour l'étude des surfaces planétaire. Cas de VIRTIS sur ROSETTA et OMEGA sur MARS-EXPRESS. Thèse soutenue le 06/12/2001 à l'université de paris XI.
- Bramwell S. T., Ferroelectric ice, *Nature*, 397, 212-213, 1999.
- Brown Jr, G.E., Henrich, V.E., Casey, W.H., Clark, D.L., Eggleston, C., Felmy, A., Goodman, D.W., Grätzel, M., Maciel, G., McCarthy, M.I., Nealson, K.H., Sverjensky, D.A., Toney, M.F., Zachara, J.M. Metal oxides surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms, *Chem. Rev.* 99, 77-174, 1999.
- Bruhat G., cours de thermodynamique, Masson et Cie 6^{ème} édition, 912 pp, 1968.
- Buzzacchi M., Del Giudice E., Preparata G., Anomalies in H_2O - D_2O mixtures: Evidence for the two-fluid structure of water, arXiv : cond-mat/9802117.
- Cabane B., Vuillemier R., The physics of liquid water, *C.R. Geoscience*, 337, 159-171, 2005.
- Cabrera-Sanfeliix P. Water on NaCl (100): Adsorption, diffusion and deliquescence. Communication oral à ECOSS 2006.
- Cantrell W. et Ewing G. E. Thin film water on muscovite mica. *J. phys. Chem.*, 105, 5434-5439, 2001.
- Carteret C., Etude par spectroscopie dans le proche infrarouge et modélisation des structures de surfaces et de l'hydratation de silices amorphes. Thèse Université Henri Poincaré. Nancy I, 1999.
- Cavalleri M., Ogasawara H., Pettersson L. G. M., A. Nilsson, The interpretation of X-ray absorption spectra of water and ice, *Chem. Phys. Lett.* 364, 363-370, 2002.
- Ceccaldi M., Rapport C.E.A., R 2463, 1964.
- Chaplin M., www.sbu.ac.uk/water/index.html.
- Chen B., Ivanov I., Klein M. L., Parrinello M., Hydrogen bonding in water, *Phys. Rev. Lett.* 91, 215503, 2003.

- Chubarov M..M..M..M., Feeding up of the ground water in a sand desert through an aeration zone. Publiée en russe par "Nedra". 1972. Référence citée dans Derjaguin B.V., Influence of the surface forces on the formation of structural peculiarities of the boundary layers of liquids and boundary phases. *Pure & appl. Chem.* Vol 61, 1955-1958, 1989.
- Chumaevskii N. A., Rodnikova M. N., Some peculiarities of liquid water structure, *J. Mol. Liquids* 106, 167-177, 2003.
- Churaev N.V. Surface forces in wetting films. *Colloid Journal*, 65, 263-274, 2003.
- Churaev N.V., Derjaguin B.V., Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films. *J. Colloid Interf. Sci.* 103, 2, 542-553, 1985.
- Churaev N.V., Starke G., Adolphs J., "Isotherms of capillary condensation influenced by formation of adsorption films." *J. Colloid Interf. Sci.* 221, 246-253, 2000.
- Clark R.N. et Roush T.L. Reflectance spectroscopy : Quantitative Analysis Technique for Remote Sensing Applications. *J. Geophys. Res.* 89, 6329-6340, 1984.
- Coleman M.L., Shephred T.J., Rouse T.E., Moore G.R., Reduction of water with zinc fo hydrogen isotope analysis, *Analyt. Chem.* 54, 993-995, 1982. Clark R.N., Roush T.L. Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications. *J. Geophys. Res.* 89, 6329-6340, 1984.
- Collins K.E., de Camargo V.R., Dimiras A. B., Menezes D. T. C., da Silva P. A., Collins C. H. physisorbed water layer formation on fully hydroxylated mesoporous silicas.
- Crupi V., Majolino D., Migliardo P., Venuti V., Mizota T., Vibrational and diffusional dynamics of water in Mg50-A zeolites by spectroscopic investigation. *Mol. Phys.* 102, 1943-1957, 2004.
- Crupi V., Majolino D., Migliardo P., Venuti V. Dynamical properties of liquids in restricted geometries. *J. Mol. Liq.* 117, 165-171, 2005.
- Császár A. G., Czakó G., Furtenbacher T., Tennyson J., Szalay V., Shirin S. V., Zobov N. F., Polyansky O. L., On equilibrium structures of the water molecule, *J. Chem. Phys.* 122, 214305, 2005.
- Dannenberg J. J., Cooperativity in hydrogen bonded aggregates. Models for crystals and peptides, *J. Mol. Struct.* 615, 219-226, 2002.
- Delville A., Letellier M., Structure and dynamics of simple liquids in heterogeneous conditions: an NMR study of the clay water interface. *Langmuir*, 11, 1361-1367, 1995.
- Derjaguin B.V. Definition of the concept and magnitude of the disjoining pressure and its role in the static and kinetics of thin layers of liquids. *Colloid J.* 17, 191-197, 1955
- Derjaguin B.V., Churaev N.V., On the question of determining the concept of disjoining pressure and its role in the equilibrium and flow of thin films. *J. Colloid Interf. Sci.* 66,3, 389-398, 1978.
- Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M., Surface forces. Consult. Bureau, Plenum Pub. Co., New York, 1987.
- Derjaguin B.V. et Scherbakov L. M., Effect of surface forces on phase equilibria of polymolecular layers and on contact angle. *Colloid J.*, 23, 33-43, 1961.
- Draeger D.A., Stone N.W.B., Curnutte B., Williams D., Far Infrared spectrum of liquid water. *J. Opt. Soc. Am.* 56, 64, 1966.

- Drost-Hansen W., The occurrence and extent of vicinal water, in: F. Franks, M. Mathias (Eds.), *Biophysics of Water*, Wiley and Sons, New York, pp. 163–169. 1982
- Duplan J. C., Mahi L., Brunet J. L., NMR determination of the equilibrium constant for the liquid H₂O-D₂O mixture, *Chem. Phys. Lett.* 413, 400-403. 2005.
- Dzyaloshinskii I.E., Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P. The general theory of van der Waals forces. *Adv. Phys.* 10(38), 165-209, 1961.
- Eaves J. D., Loparo J. J., Fecko C. J., Roberts S. T., Tokmakoff A., Geissler P. L., Hydrogen bonds in liquid water are broken only fleetingly, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102, 13019-13022, 2005.
- Einsenberg D., Kauzmann W. “The structure and properties of water”, Oxford, New York, 1969.
- Eng P.J., Trainor T. P., Brown Jr G. E., Waychunas G. A., Newville M., Sutton S. R., Rivers M.L., Structure of the hydrated α -Al₂O₃ (0001) surface. *Science*, 288, 1029-1032, 2000.
- English N. J., MacElroy J. M. D., Molecular dynamics simulations of microwave heating of water, *J. Chem. Phys.* 118, 1589-1592, 2003.
- Ershova G.F., Zorin Z.M., Churaev N.V. Infrared absorption spectra of polymolecular adsorbed layers of water on quartz surface. *Colloid J. USSR* 41, 13-16. 1979.
- Espinosa E., Molins E., Lecomte C., Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities, *Chem. Phys. Lett.* **285** 170-173, 1998.
- Estrin E., Paglieri L., Corongiu G., Clementi E., *J. phys. Chem.* Small clusters of water molecules using density functional theory 100, 8701-8711, 1996.
- Falk M. et Ford T.A, Infrared spectrum and structure of liquid water, *Can. J. Chem.* 44, 1699-1707, 1966.
- Faraone A., Liu L., Mou C.-Y., Shih P.-C., Brown C., Copley J.R.D., Dimeo R.M., Chen S.-H. Dynamics of supercooled water in mesoporous silica matrix MCM-48-S. *Eur. Phys. J. E* 12, S59-S62.
- Farmer V.C. *The infrared spectra of minerals*. London, mineralogical society, 539p. 1974.
- Feng X. et Savin S.M., "Oxygen isotope studies of zeolites-stilbite, analcime, heulandite and clinoptilolite: III. Oxygen isotope fractionation between stilbite and water or water vapor." *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57, 4239-4247, 1993.
- Fesenko E. E., Popov V. I., Novikov V. V., Khutsyan S. S., Structure formation in water by the action of weak magnetic fields and xenon. *Electron microscopy analysis, Biophysika* 47, 389-394, 2002.
- Finney J. L., The water molecule and its interactions: the interaction between theory, modelling and experiment, *J. Mol. Liquids*, 90, 303-312, 2001.
- Foster M.C.et Ewing G.E. Adsorption of water on the NaCl (001) surface. II. An infrared study at ambient temperatures. *J. Chem. Phys.* 112, 15, 6817-6826, 2000
- Foster M., Furse M., Passno D. An FTIR study of water thin films on magnesium oxide. *Surface Science* 502-503, pp 102-108, 2002.
- Fraley P.E., Narahari Rao K., High resolution infrared spectra of water vapor ν_1 and ν_3 bands of H₂¹⁶O. *J. Mol. Spect.* 29, 348, 1969.

- Franks F., Water: 2nd Edition A matrix of life, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
- Friedman L. et Shriner Jr. V.J., Experimental determination of the disproportionation of hydrogen isotopes in water. *J. Chem. Phys.*, 44, 4639-4640, 1966.
- Gaiduk V.I. and Gaiduk V.V., "Prediction of fir adsorption for liquid water with hot H₂O dipoles as the cause of the translational band." *Mendeleev Communications Electronic Version*, (2), 47-86, 1997.
- Geiger A., Kleene M., Paschek D., Rehtanz A. "Mechanisms of the molecular mobility of water" *J. Mol. Liq.* 106, 131-146, 2003.
- Georgiev M., Goutev N., Nickolov Z.S., Ramsden J. J., Georgiev G. Thermodynamic parameters of water calculated from its infrared OH stretching spectrum. *Philosophical Magazine B*, 82, 17, 1795-1807, 2002.
- Gibbs J.W. collected works. Vol I: Thermodynamics. Longmans, Greens & Co, London, 461 P.
- Gilijamse J.J., Lock A.J. et Bakker H.J. Dynamics of confined water molecules. *PNAS*, 102, 3202-3207, 2005.
- Goldman N., Fellers R. S., Leforestier C., Saykally R. J., Water dimers in the atmosphere : Equilibrium constant for water dimerization from the VRT(ASP-W) potential surface, *J. Phys Chem. A*, 105, 515-519, 2001.
- Goodman A.L., Bernard E.T., Grassian V.H. Spectroscopic study of nitric acid and water adsorption on oxides particles : enhanced nitric acid uptake kinetics in the presence of adsorbed water *J. Phys. Chem. A*, 105, 6443-6457, 2001.
- Grabowski S. J., A new measure of hydrogen bonding strength - ab initio and atoms in molecules studies, *Chem. Phys. Lett.* 338, 361-366, 2001.
- Griffiths P. R., Olinger J. M., In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J.M. Chalmers and P.R. Griffiths (Eds), Volume 2, Wiley 2002, p.1125-1139.
- Gustafsson R. J., Orlov A., Badger C. L., Griffiths P. T., Cox R. A., Lambert R. M., A comprehensive evaluation of water uptake on atmospherically relevant mineral surfaces: DRIFT spectroscopy, thermogravimetric analysis and aerosol growth measurements. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 5, 7191-7210, 2005.
- Hakala M., Nygård K., Manninen S., Huotari S., Buslaps T., Nilsson A., Pettersson L. G. M., Hämäläinen K., Correlation of hydrogen bond lengths and angles in liquid water based on Compton scattering, *J. Chem. Phys.* 125, 084504, 2006.
- Hancer M., Sperline R.P., Miller J.D. Anomalous dispersion effects in the IR-ATR spectroscopy of water. 54, 138-143, 2000.
- Hapke B. Bidirectional reflectance spectroscopy: 1.Theory. *J. Geophys. Res.* 86, 3039-3054, 1981.
- Harris G. J., Viti S., Mussa H. Y., Tennyson J., "Calculated high-temperature partition function and related thermodynamic data for H₂¹⁶O" *J. Chem. Phys.* 109, 7197 1998.
- Hasted J. B., Liquid water: Dielectric properties, in *Water A comprehensive treatise*, Vol 1, Ed. F. Franks, Plenum Press, New York, pp. 255-309, 1972.
- Hausner D. B., Reeder R. J., Strongin D.R.. "Humidity-induced restructuring of the calcite surface and the effect of divalent heavy metals." *J. Colloid Interf. Sci.* **305**: 101-110, 2007

- Hayashi H., *Microwater, The natural solution*, Water Institute, Tokyo, 1996.
- Heggie M. I., Latham C. D., Maynard S. C. P., Jones R., Cooperative polarisation in ice Ih and the unusual strength of the hydrogen bond, *Chem. Phys. Lett.* 249, 485-490, 1996.
- Henry M., Nonempirical quantification of molecular interactions in supramolecular assemblies. *Chem. Phys. Chem.* 3, 561-569, 2002.
- Head-Gordon T., Johnson M. E., Tetrahedral structure or chains for liquid water, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 103, 7973-7977; 2006¹.
- Higashitani K., Oshitani J., Ohmura N., Effects of magnetic field on water investigated with fluorescent probes, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 109, 167-173, 1996.
- Horita J., Wesolowski D.J., Cole D.R., "The activity-composition relationship of oxygen and hydrogen isotopes in aqueous salt solutions : I. Vapor-liquid water equilibration of single salt solutions from 50 to 100°C." *Geochem. Cosmochim. Acta*, 57, 2797-2817, 1993.
- Hosoda H., Mori H., Sogoshi N., Nagasawa A., Nakabayashi S., Refractive indices of water and aqueous electrolyte solutions under high magnetic fields, *J. Phys. Chem. A* 108, 1461-1464, 2004.
- Hu J., Xiao X., Ogletree D., Salmeron M. S *Science*, Nanometer resolution imaging of molecularly thin films of water formed in humid environments 268, 267, 1995.
- Humbert B., *Developpements expérimentaux et théoriques en spectrométries infrarouge et Raman. Application à l'étude de solides divisées. Thèse Université Henri Poincaré. Nancy I.* 1991.
- Ichikawa K., Kameda Y., Yamaguchi T., Wakita H., Misawa M., Neutron-diffraction investigation of the intramolecular structure of a water molecule in the liquid-phase at high-temperatures, *Mol. Phys.* 73, 79-86, 1991.
- Ikezoe Y., Hirota N., Nakagawa J., Kitazawa K., Making water levitate, *Nature*, 393, 749-750, 1998.
- Inaba H., Saitou T., Tozaki K., Hayashi H., Effect of the magnetic field on the melting transition of H₂O and D₂O measured by a high resolution and supersensitive differential scanning calorimeter , *J. Appl. Phys.* 96, 6127-6132, 2004.
- Isaacs E. D., Shukla A., Platzman P. M., Hamann D. R., Barbiellini B., Tulk C. A., Compton scattering evidence for covalency of the hydrogen bond in ice, *J. Phys. Chem. Solids*, 61, 403-406, 2000.
- Ishida T., "Isotope effect and isotope separation: a chemist's view" *J. Nu. Sci. And Tech.* 39, 4, 407, 2002.
- Israelachvili J.N. Pashley R.M. Molecular layering of water at surface and origin of repulsive hydration forces. *Nature*, 306, 249-250, 1983.
- Iwamatsu M., Horii K., Capillary condensation and adhesion of two wetter surfaces, *J. Coll. Interf. Sci.* 182, 400-406? 1996.
- Jaffray J et Montmory. Congélation orientée de l'eau surfondue sur des surfaces cristallines. Cas du Mica muscovite. *R. C. R. Acad. Sci.* 243, 126, 1956.

¹ Concernant une erreur sur la figure 3, Head-Gordon T., Johnson M. E., Correction for Head-Gordon *et al.*, Tetrahedral structure or chains for liquid water, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 103, 16614-16615, 2006.

- Jaffray J et Montmory. Congélation orientée de l'eau surfondue sur des surfaces cristallines. Cas de l'iodure de plomb PbI_2 . R. C. R. Acad. Sci. 243, 891, 1956.
- Jaffray J. et Montmory. Congélation orientée de l'eau surfondue sur des surfaces cristallines. Cas de l'argent et de l'iodure d'argent. C. R. Acad. Sci. 244, 859, 1957a.
- Jaffray J. et Montmory. Epitaxie de la glace sur de l'iodure d'argent. C. R. Acad. Sci. 245, 2221, 1957b.
- Jansco G. et Van Hook W.A. Condensed phase isotope effects (especially vapor pressure isotope effects), Chem.Rev. 74, 689-744. 1974.
- Ji S., Jiang T., Xu K., Li S., "FTIR study of the adsorption of water on ultradispersed diamond". Applied Surface Science, 133, p 231-238, 1998.
- Kakiuchi M., , Distribution of isotopic water molecules, H_2O , HDO, and D_2O , in vapor and liquid phases in pure water and aqueous solution systems, Geochim. Cosmochim. Acta, 64, 1485-1492, 2000.
- Kakiuchi M., Abe T. et Nakayama H. D/H fractionation factor between water vapor and crystal water of copper chloride dihydrate: Statistical mechanical approach based on raman spectra. Geochim. J. 35, 285-293. 2001.
- Karlsson H.R., Isotope geochemistry of zeolites. In natural zeolites: Occurrence, Properties, Application, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45, chap. 4, 163, Mineralogical society of America, 666 pp, 2001.
- Karlsson H.R., Clayton R.N., Oxygen isotope fractionation between analcime and water. An experimental study. Geochim. Cosmochim. Acta. 54, 1339-1368, 1990.
- Kawamoto T., Ochiai S., Kagi H., Changes in the structure of water deduced from the pressure dependence of the Raman OH frequency, J. Chem. Phys. 120, 5867-5870, 2004.
- Khan A., A liquid water model: Density variation from supercooled to superheated states, prediction of H-bonds, and temperature limits. J. Phys. Chem. 104, 11268-11274, 2000
- Kelso J.F., Ferrazzoli T. A., Effect of powder surface chemistry on the stability of concentrated aqueous dispersions of alumina. J. Am. Ceram. Soc. 72, 625-627, 1989.
- Kerisit S., Cooke D.J., Spagnoli D., Parker S.C., Molecular dynamics simulations of the interactions between water and inorganics solids. J. Mater. Chem. 15, 1454-1462, 2005.
- Keutsch F. N, Saykally R. J., Water clusters: Untangling the mysteries of the liquid, one molecule at a time, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 98, 10533-10540, 2001.
- Kiselev A.V. Calorimetric vs infrared measurements of adsorption bond strengths of molecules of different electronic structure on hydroxylated silica surface. Surf. Sci. 3, 292-293, 1965.
- Kiselev A.V. et Lygin V.I. Infrared spectroscopy of solid surfaces and adsorbed molecules. Surf. Sci. 2, 236-244, 1964.
- Kistemaker J., Bigeleisen J., Nier A. O. C. "Proceedings of the international symposium on isotope separation" North-Holland publishing Co., p 121, Amsterdam 1958.
- Klein J., Raviv U., Perkin S., Kampf N., Chai L., Giasson S., Fluidity of water and of hydrated ions confined between solid surfaces to molecularly thin films. J. Phys.: Condens Matter 16, S5437-S5448, 2004.

Koretsky C.M., Sverjensky D.A, Salisbury J.W. D'Aria D.M. Detection of surface hydroxyl species on quartz, γ -alumina, and feldspars using diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Geochim.Cosmochim.Acta.* 61, 2193-2210, 1997.

Kozmutza C., Varga I. Udvardi L. Comparison of the extent of hydrogen bonding in H_2O - H_2O and H_2O - CH_4 systems, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 666-667, 95-97, 2003.

Le Bras 2001 A., "Etude de l'état de surface des astéroïdes par spectroscopie infrarouge en réflectance" thèse soutenue à Paris XI.

Leadbetter A. J., The thermodynamic and vibrational properties of H_2O ice and D_2O ice, *Proc. R. Soc. A* 287, 403-425, 1965.

Leicknam J. P. Thèse, université de Paris, 1966.

Loparo J. J., Roberts S. T, Tokmakoff A., Multidimensional infrared spectroscopy of water. I. Vibrational dynamics in two-dimensional IR line shapes, *J. Chem. Phys.* 125, 194521, 2006.

Lu J., Brown J. S., Liotta C. L., Eckert C.A., Polarity and hydrogen-bonding of ambient to near-critical water: Kamlet-Taft solvent parameters, *Chem. Commun.* 665-666, 2001.

Ludwig R., The effect of hydrogen bonding on the thermodynamic and spectroscopic properties of molecular clusters and liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 5481-5487, 2002.

Luck W.A.P. Water in biologic systems. *Top.Cur.Chem*, 64, 115-179, 1976.

Luck W. A. P., The importance of cooperativity for the properties of liquid water, *J. Mol. Struct.* 448, 131-142, 1998.

Majoube M., "Fractionnement en ^{18}O entre la glace et la vapeur d'eau" *J.Chim.Phys.* 68, 625, 1971-a.

Majoube M., "Fractionnement en ^{18}O et en deutérium entre l'eau et sa vapeur" *J.Chim.Phys.* 68, 1423, 1971-b.

Maksyutenko P., Rizzo T. R., Boyarkin O. V., A direct measurement of the dissociation energy of water, *J. Chem. Phys.* 125, 181101, 2006.

Martin J. M. L., Francois J. P., Gijbels R. First principles computation of thermochemical properties beyond the harmonic approximation. I. Method and application to the water molecule and its isotopomers. *J. Chem. Phys.* 96, 7633, 1992-a.

Martin J. M. L., Francois J. P., Gijbels R. First principles computation of thermochemical properties beyond the harmonic approximation. II. Application to the amino radical NH_2 . *J. Chem. Phys.* 97, 3530, 1992-b.

Martin F, Zipse H., Charge distribution in the water molecule - A comparison of methods, *J. Comput. Chem.* 105, 2697, 2005.

Mentré P., L'eau dans la cellule. Une interface hétérogène et dynamique des macromolécules, Masson, Paris, 1995.

Mercury L., Azaroual M., Zeyen H., Tardy Y., "Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures." *Geochim. Cosmochim. Acta.* 67, 1769-1785, 2003.

Michot L.J., Villiéras F., Francois M., Bihannic I., Pelletier M. and Cases J-M Water organisation at the solid-aqueous solution interface. *C. R. Geoscience*, 334, 1-21. 2002.

- Mikenda W. "Stretching frequency vs bond distance correlation of o-d(h)...y hydrogen bonds in solid hydrates". *J. Mol. Structure*, 147, 1–15, 1986.
- Miranda P., Xu L., Shen Y., Salmeron M. Icelike water monolayer adsorbed on mica at room temperature. *Phys. Rev. Lett.* 81, 5876, 1998.
- Miura K., Mae K., Li W., Kusakawa T., Morozumi F., Kumano A. Estimation of hydrogen bond distribution in coal through the analysis of OH stretching bands in diffuse reflectance infrared spectrum measured by in situ technique. *Energy and fuels*, 15, 599-610, 2001.
- Modig K., Pfrommer B. G., Halle B., Temperature-dependent hydrogen-bond geometry in liquid water, *Phys. Rev. Lett.* 90, 075502, 2003.
- Muller N., Is there a region of highly structured water around a nonpolar solute molecule? *J. Solution Chem.* 17, 661-672, 1988.
- Myneni S., Luo Y., Näslund L. Å., Cavalleri M., Ojamäe L., Ogasawara H., Pelmeshnikov A., Wernet Ph., Väterlein P., Heske C., Hussain Z., Pettersson L. G. M, Nilsson A., Spectroscopic probing of local hydrogen-bonding structures in liquid water, *J. Phys. Condens. Matter* 14, L213-L219, 2002.
- Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R.E. Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 6480-6488, 1955.
- Naono H., Fujiwara R., Yagi M. Determination of physisorbed and chemisorbed waters on silica gel and porous silica glass by means of desorption isotherms of water vapor, *J. Colloid Interface Sci.* 76, 75-82, 1979
- Noto M., Kusakabe M., "An experimental study of oxygen isotope fractionation between wairakite and water." *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 61, 2083-2093, 1997.
- Ninham B.W. Long-Range vs. Short Range forces. *J.Phys.Chem.* 84, 1424-1430, 1980.
- Odelius M., Bernasconi M., Parrinello M. Two dimensional Ice adsorbed on Mica surface. *Phys. Rev. Lett.* 78, 2855, 1997.
- Ohno K., Okimura M., Akai N., Katsumoto Y., The effect of cooperative hydrogen bonding on the OH stretching-band shift for water clusters studied by matrix-isolation infrared spectroscopy and density functional theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 3005-3014, 2005.
- Ostroverkhov V., Waychunas G.A., Shen Y.R. Vibrational spectra of water at water/a-quartz (0001) interface. *Chemical Physics Letters* 386 144-148, 2004.
- Ozeki S., Wakai C. Ono S., Is a magnetic effect on water-adsorption possible, *J. Phys. Chem.* 95, 10557-10559, 1991.
- Palamarev H. et Georgiev G. Characterisation of OH-stretching vibration in HOD based on the fluctuation model of hydrogen bonds and derived structural data. *J. Mol. Struct.* 378, 237-248, 1996.
- Pashley R.M. et Kitchener J.A. Surface forces in adsorbed multilayers of water on quartz. *J. Colloid Interf. Sci.* 71(3), 491-500, 1979.
- Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed., Cornell University Press, New York, 1948.
- Peeters D., Hydrogen bonds in small water clusters: A theoretical point of view, *J. Mol. Liquids* 67, 49-61, 1995.
- Pershin S. M., Two-liquid water, *Phys. Wave Phenomena*, 13, 192-208; 2005.

- Pershin S. M.. Harmonic oscillations of the concentration of H-bonds in liquid water, *Laser Phys.* 16 1184-1190, 2006.
- Pimentel G.C. et McClellan A.L. *The hydrogen bond*. Freeman, San Francisco. p. 67, 1960.
- Potekhin S. A., Khusainova R. S. Spin-dependent absorption of water molecules, *Biophys. Chem.* 118, 84-87, 2005.
- Puibasset J. et Pellenq R.J.-M. Confinement effect on thermodynamic and structural properties of water in hydrophilic mesoporous silica. *Eur. Phys. J. E* 12, S67-S70, 2003.
- Rabinovitch I. B. "Influence of isotopy on the Physico-chemical properties of liquids" 1970, p100, Consultant Bureau, trad. du russe.
- Raharjo P., Ishizaki C., Ishizaki Kozo. "Surface state of high purity α -Al₂O₃ powders". *Journal of the ceramic society of japan*, 108, pp 449-455, 2000.
- Ranganathan A., Kulkarni G. U., Rao C. N. R., Understanding the hydrogen bond in terms of the location of the bond critical point and the geometry of the lone pairs, *J. Phys. Chem. A* 107, 6073-6081, 2003.
- Rao C. N. R., Theory of hydrogen bonding in water, in *Water A comprehensive treatise*, Vol. 1, Ed. F. Franks (Plenum Press, New York, 1972) pp. 93-114.
- Raviv U., Laurat P., Klein J., Fluidity of water confined to subnanometre films. *Nature*, 413, 51-55, 2001.
- Reedjik M.F., Arsic J., Hollander F.A., de Vries S.A., Vlieg E. Liquid ordering at the interface of the KDP crystals with water: evidence for icelike layers. *Phys. Rev. Lett.* 90, 066103-1/066103-4, 2003.
- Rey R., Møller K. B., Hynes J. T., Hydrogen bond dynamics in water and ultrafast infrared spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* 106, 11993-11996, 2002.
- Richard T., Mercury L., Poulet F., d'Hendecourt L. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy as a tool to detect the water state in mineral powders. *J. Colloid Interf. Sci.* 304, 125-136, 2006.
- Rinnert E. Etats d'hydratation d'argiles suivis par analyse vibrationnelle de l'eau et des hydroxyles dans le proche IR : Application aux systèmes saponite et bentonite. Thèse de l'université Henry Poincaré à Nancy I. Publié le 6 décembre 2004.
- Rose G.D., Geselowitz A.R., Lesser G.J., Lee R.H., Zehfus M.H., Hydrophobicity of amino acids. *Residues in globular proteins*, *Science*, 229, 834–838, 1985.
- Rübel A., Bath A., "Pore water extraction by vacuum distillation and diffusive equilibration for oxygen and hydrogen stable isotopic analyses. in *Geochemistry of water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory* (Pearson, F. J. et al.). Mont Terri Project Tech. Rep. 2003-03 (Annex), Geology Series, FOWG Bern, A4-1/A4-11, 2002.
- Rupley J.A., Gratton E., Careri G., Water and globular proteins, *Trends Biochem. Sci.* 8 18–22. 1983.
- Sadtchenko V., Conrad P., Ewing G., H₂O adsorption on BaF₂ (111) at ambient temperature. *J. Chem. Phys.* 116, 4293-4301, 2002.

Safford G.J, Leung P.S., Naumann A.W, Schaffer P.C, Investigation of low frequency motions of H₂O molecules in ionic solutions by neutron inelastic scattering. *J.Chem.Phys.*50, 4444-4467,1969.

Scherer J.R. *Advances in infrared and raman spectroscopy*, volume 5, edited by Clark R.J.H. et Hester R.E. 1978.

Shelton D. P., *Collective molecular rotation in water and other simple liquids*, *Chem. Phys. Lett.* 325, 513-516, 2000.

Silvestrelli P. L., Parrinello M., *Structural, electronic, and bonding properties of liquid water from first principles*, *J. Chem. Phys.*, 111, 3572-3580, 1999.

Singh S., Murthy A.S.N., Rao C.N.R. *Spectroscopic studies of hydrogen bonding in donor acceptor systems*. *Trans.Faraday Soc.* 62, 1056, 1966.

Smith D., Cappa C. D., Wilson K. R., Messer B. M., Cohen R. C., Saykally R. J., *Energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water*, *Science*, 306, 851-853, 2004.²

Stanley E., Teixeira J. *Interpretation of the unusual behavior of H₂O and D₂O at low temperatures: Tests of a percolation model*. *J. Chem. Phys.* 73, 3404-3422, 1980.

Staszczuk P. *Studies of the adsorbed water layers on solid surfaces by means of the thermal analysis special technique*. *Termochim. Acta* 308, 147-157, 1998.

Stern M. J., Van Hook W. A., Wolfsberg M., J. *Isotope effects on internal frequencies in the condensed phase resulting from interactions with the hindered translations and rotations. The vapor pressures of the isotopic ethylenes*. *J. Chem. Phys.* 39, 3179, 1963.

Stewart G.L., *Clay-water interaction, the behavior of ³H and ²H in adsorbed water, and the isotope effect*. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36 (1972) 421-426.

Suresh S. J., Naik V. M., *Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data*, *J. Chem. Phys.* 113, 9727-9732, 2000.

Symons M. C. R., *Water structure, unique but not anomalous*, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 359, 1631-1646, 2001.

Takahara S., Kittaka S., Mori T., Kuroda Y., Yamaguchi T., Shibata K. *Neutron scattering study on the dynamics of water molecules adsorbed on SrF₂ and ZnO surfaces*. *J. Phys. Chem. B* 106, 5689-5694, 2002

Takeda S. et Fukawa M. *Role of surface OH groups in surface chemical properties of metal oxide films*. *Material Science and Engineering B* 119 265-267, 2005.

Tarasevitch Yu. I., Polyakova I. G. Polyakov V. E. *Hydrophilicity-hydrophobicity characteristics of solid surfaces and the water state of water near surfaces of various natures*. *Adsorption Sci. Technol.* 20(9), 927-935, 2002.

Teixeira J. *l'eau liquide ou cristal deliquescent*. *La recherche*, 324, 36-39, 1999.

² Ce papier a été questionné par : Nilsson A., Wernet Ph., Nordlund D., Bergmann U., Cavalleri M., Odellius M., Ogasawara H., Näslund L.-Å., Hirsch T. K, Ojamäe L., Glatzel P., Pettersson L. G. M, Comment on "energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water" *Science*, 308, 793a; 2005 et soutenu par : Smith J. D., Cappa C. D., Messer B. M., Cohen R. C., Saykally R. J, Response to comment on "energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water", *Science* 308, 793b, 2005.

- Teixeira J., Bellisent-Funel M.-C. , Chen S.-H, Dianoux A.J., Experimental determination of the nature of diffusive motion of water molecules at low temperature. *Physical Review A*, 31, 1913-1916, 1985.
- Teixeira J., Zanotti J.-M., Bellisent-Funel M.-C, Chen S.-H. Water in confined geometries. *Physica B* 234-236, 370-374, 1997.
- Tikhonov V. I., Volkov A. A, Separation of water into its ortho and para isomers, *Science* 296, 2363, 2002.
- Tombari E., Ferrari C., Salvetti G., Heat capacity anomaly in a large sample of supercooled water, *Chem. Phys. Lett.* 300, 749-751, 1999.
- Tsiper E. V., Polarization forces in water deduced from single molecule data, *Phys. Rev. Lett.* 94, 013204, 2005.
- Uncun F. The determination of mobility and immobility of water adsorbed in type 5A and 13X zeolites by IR and DTA. *Z. Naturforsch.* 57a, 281-282, 2002.
- Vand V. et Senior W.A. Structure and partition function of liquid water. III Development of the partition function for a band model of water. *J. Chem. Phys.* 43, 1878-1884, 1965.
- Van Hook W. A., "Vapor pressures of the isotopic waters and ices" *J. Phys. Chem.* 72, 4, 1234, 1968.
- Versaud P.C. Etude par spectrométrie infrarouge de l'eau fixée sur certains oxides et de leurs propriétés acides. Thèse soutenue à l'université Claude Bernard-Lyon I, le 10 juillet 1973.
- Walrafen G.E. Raman spectra studies of HDO in H₂O. *J.Chem.Phys.* 48, 244-251, 1968.
- Wernet Ph., Nordlund D., Bergmann U., Cavalleri M., Odelius M., Ogasawara H., Näslund L. Å., Hirsch T. K., Ojamäe L., Glatzel P., Pettersson L. G. M., Nilsson A., The structure of the first coordination shell in liquid water, *Scienceexpress* 1 April 2004, *Science*, 304, 995-999, 2004.
- Wiggins P.M., MacClement B.A.E., Two states of water found in hydrophobic clefts: Their possible contribution to mechanisms of action of pumps and other enzymes, *Int. Rev. Cytol.* 108 249–304. 1987.
- Wiggins P.M., Water structure in polymer membranes, *Prog. Polym. Sci.* 13, 1–35, 1988.
- Wolfsberg M., "Theoretical evaluation of experimentally observed isotope effects." *Acc. Chem. Res.* 5, 225-233, 1972.
- Woutersen S., Bakker H. J., Resonant intermolecular transfer of vibrational energy in liquid water, *Nature* 402, 507-509, 1999.
- Xenides D., Randolph B. R., Rode B. M., Hydrogen bonding in liquid water: An ab initio QM/MM MD simulation study, *J. Mol. Liquids* 123, 61-67, 2006.
- Yen A.S., Murray B.C., Rossman G.R. Water content of the martian soil: Laboratory simulations of reflectance spectra". *J. Geophys. Res.*, 103, E5, 11125-11133, 1998.
- Yoshii N., Miura S., Okazaki S., A molecular dynamics study of dielectric constant of water from ambient to sub-and supercritical conditions using a fluctuating-charge potential model, *Chem. Phys. Lett.* 345, 195-200, 2001.
- Zent A. P., Howard D. J., Quinn R.C., adsorption on smectites: application to the diurnal variation of H₂O in the martian atmosphere. *J. Geophys. Res.* 106, 14667-14674, 2001.

Zhelyaskov V., Georgiev G., Nickolov ZH. Concentration Raman study of intramolecular, intermolecular and Fermi resonance interactions in the OH stretching spectra of dilute solutions of HDO in D2O using Fourier deconvolution technique. *Mol. Phys.* 64, 1133-1144, 1988.

Zhou K. X., Lu G. W., Zhou Q. C., Song J. H., Jiang S. T., Xia H. R., Monte Carlo simulation of liquid water in a magnetic field, *J. App. Phys.* 88, 1802-1805. 2000.

Zhu Y. et Granick S. Viscosity of interfacial water. *Phys.Rev.Lett*, 87, 096104-1 096104-4, 2001.

Annexe

Experimental study of D/H isotopic fractionation factor of water adsorbed on porous silica tubes

Thierry Richard ^{*}, Lionel Mercury, Marc Massault, Jean-Luc Michelot

UMR-CNRS 8148 "IDES", Université Paris-Sud, Bât. 504, 91405 Orsay, France

Received 10 April 2006; accepted in revised form 28 November 2006

Abstract

This paper presents D/H isotopic fractionation factor measurements of water adsorbed on porous silica tubes in isotopic equilibrium with water vapor. The fractionation factor is measured as a function of vapor pressure ranging from 10% to 80% RH (relative humidity) at room temperature. It is shown that the fractionation factor between the adsorption film or nanometrically confined water and vapor is smaller than that between bulk liquid water and vapor. A qualitative analysis relates this deuterium depletion to a modification of the zero-point energy of the water isomers in the adsorbed/confined state. Furthermore, the behavior of the fractionation factor with RH shows two different linear trends. The transition between the two (at 60% RH) may indicate the transition from a two-dimensional adsorbed water to a three-dimensional water network.

© 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The structure and properties of adsorbed and confined water are of specific interest in geochemical studies. Water–rock interactions and diffusion of dissolved species are at least partly controlled by the water activity which changes either in a under-saturated environment (e.g., Seshadri et al., 2001; Uchida et al., 2002; Benavente et al., 2004), or under the surface forces field of a confining solid (e.g., Bogdan, 2002; Santiso et al., 2005; Shirinyan et al., 2005). These two types of situation have in common that they are controlled by the properties of thin adsorbed films or confined water in thin pores. And these properties result from a specific combination of the solid and liquid properties, difficult to calculate directly.

Good examples of natural porous media with small pore sizes are argillaceous rocks that are studied as potential candidates for deep nuclear-waste storage. Their hydraulic conductivity is very low (for instance, $<10^{-14}$ m s⁻¹ in the

Tournemire argillite, Boisson et al., 2001) and diffusion is therefore considered as the main mode of transport for dissolved species. To obtain information on the natural diffusive transfers in these media, numerous recent studies used the stable isotope composition of pore water, and particularly the spatial distribution of deuterium contents, at the scale of the clay formations (Rübel et al., 2002; Hendry et al., 2004; Patriarche et al., 2004). The isotopic composition of water bound to the solid phase is obviously an important issue in such studies, for both data acquisition and interpretation. Some authors (e.g., Rübel and Bath, 2002) assumed that bound water should be enriched in heavy isotopes with respect to bulk water. However, this more or less “intuitive” consideration is not supported by experimental studies (Stewart, 1972; Araguás-Araguás et al., 1995; Karlsson, 2001). These experiments, which pointed towards a D-depleted adsorbed/confined water relative to bulk water, were conducted on natural minerals or soils. In contrast, we chose to make some experiments on artificial “simple” material with size-controlled porosity.

In this paper, we present the isotopic fractionation between water adsorbed on porous silica tubes and water vapor at room temperature. The aim of this study is to follow

^{*} Corresponding author. Fax: +33 169 154 917.
E-mail address: richard@geol.u-psud.fr (T. Richard).

the variation of the isotopic D/H fractionation factor α with the relative humidity (RH), i.e., when the water films grow in the pores of the solid substrate. These α values at equilibrium between adsorbed water and vapor were compared to those between liquid and vapor at the same temperature. An approximate method derived from the Bigeleisen–Stern–Van Hook–Wolfsberg model (BSVHW; Stern et al., 1963) was used to account for the results and discuss the state of adsorbed/confined water in mesoporous media.

2. Experimental

2.1. Material

Full cylindrical porous silica tubes of 3 mm outer diameter, which are commonly used in liquid-phase chromatography, are used here as solid adsorbate. Measurements are

Table 1
Pore size distribution deduced from N₂ desorption isotherm

Pore diameter range (nm)	Pore volume ($\mu\text{l/g}$)	Pore volume (%)
Under 6	15.41	1.56
6–8	60.98	6.19
8–10	120.07	12.19
10–12	233.57	23.7
12–16	407.88	41.39
16–20	99.51	10.10
20–80	35.89	3.64
Over 80	12.07	1.22
Total	985.38	100.00

all related to the same mass of adsorbate (452.68 mg), with a specific surface: $S_{\text{BET}} = 290.3 \pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$. This surface was calculated with the BET model (Brunauer et al., 1938) from the N₂ adsorption isotherm performed with a COULTER SA 3100 and using the COULTER 2.13 software. The pore size distribution was also deduced from the N₂ adsorption experiment (Table 1).

2.2. Experimental protocol

An extraction line was built for this study (Fig. 1). Before each measurement, the line was evacuated to reach the initial vacuum condition (10^{-6} mbar). Valves 1, 2 and 3 (Fig. 1) were closed and liquid water was then introduced into the cell (reaction chamber) with a 5 μl SGE syringe with a precision of $\pm 1\%$. The liquid vaporized because of the vacuum inside. The cell and the adsorbate container were isolated from each other, to avoid contaminations from one reservoir to another, and from the vacuum pump with valves (1, 2 and 3). This assures measuring the specific isotopic signal of vapor and adsorbed water. Water pressure was measured with an absolute pressure gauge (± 0.1 mbar), and so the relation between the water volume introduced into the cell and the resulting vapor pressure was experimentally recorded (Section 3.2). The sample was put in contact with water vapor opening valve 2 over the time required to reach isotopic equilibrium, a time that is highly dependent on the water pressure (Fig. 2 and Section 3.1). To obtain the relative humidity (RH hereafter), the vapor pressure at equilibrium was divided by the saturated vapor pressure at the experimental temperature.

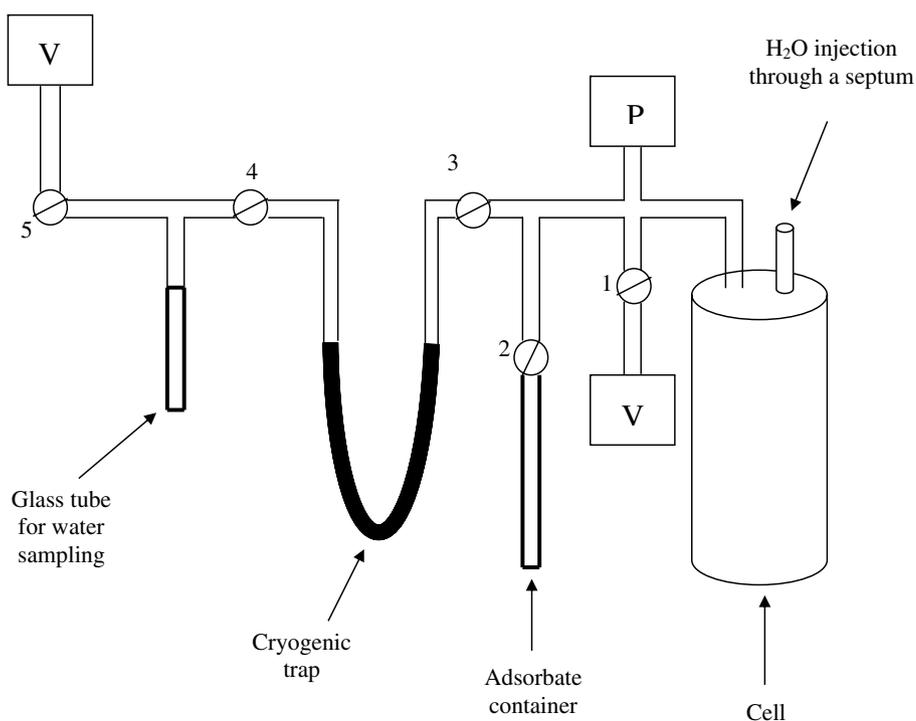


Fig. 1. Sketch of the extraction line, V stands for vacuum pump and P for pressure gauge. The numbers 1–5 refer to the position of valves.

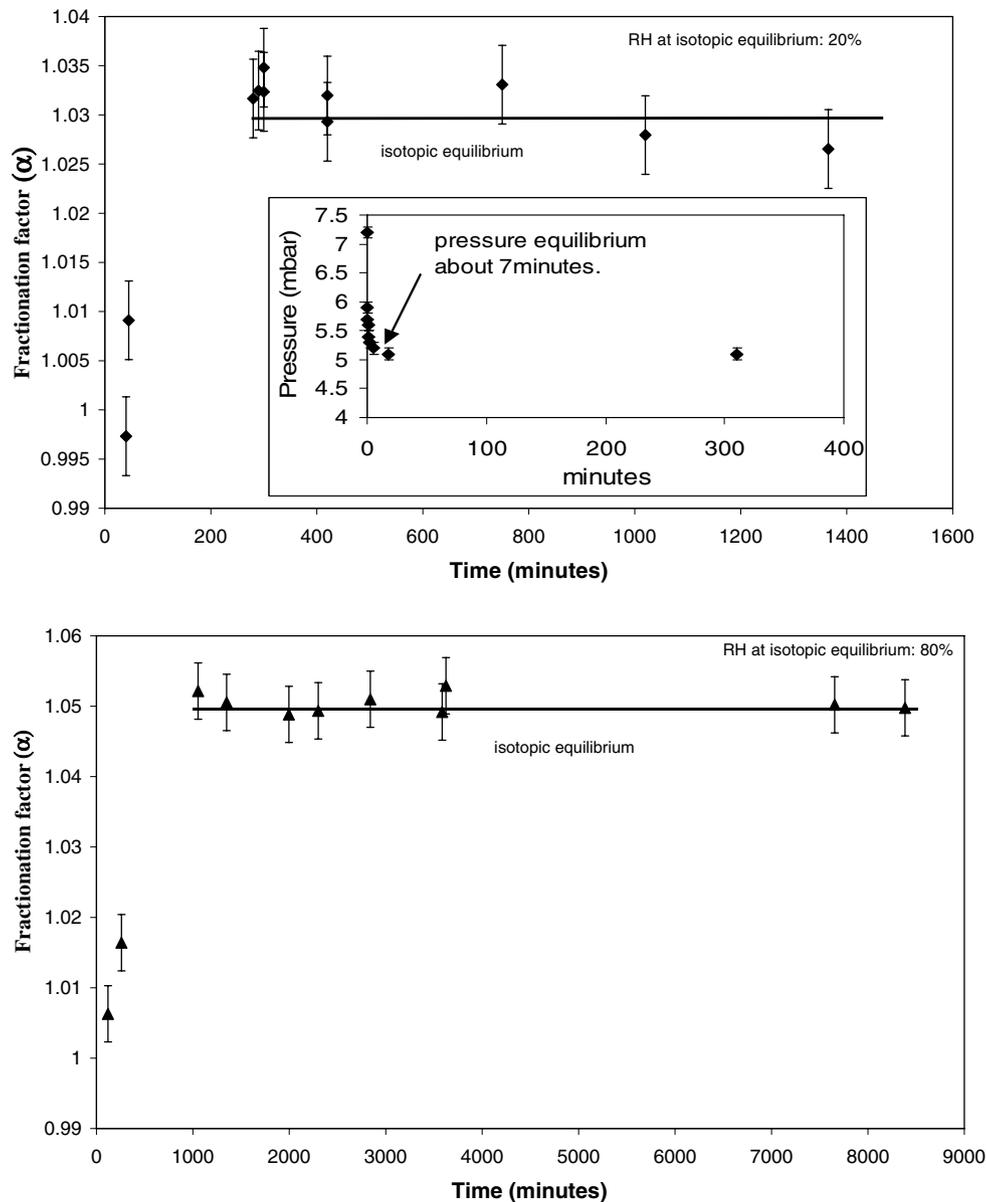


Fig. 2. Evolution of the fractionation factor α as a function of time for two different relative humidity (RH). Inset, the plot of the variation of the vapor pressure versus time (plateau = equilibrium pressure). Isotopes keep exchanging after reaching pressure equilibrium, thus the plateau is an equilibrium state.

Valve 4 was then closed, valves 1 and 2 being still closed, and water vapor was extracted with a cryogenic trap (liquid nitrogen, -196°C). Additional pumping was performed to obtain a complete extraction. Thereafter, valves 3–5 were closed, prior to the evaporation of liquid water by heating to 360°C , water vapor being released (opening valve 4) into the sampling glass tube (again with a cryogenic trap). Valve 4 was finally closed to finish sampling. The inner surface of the line (silica glass) where the equilibrium occurred is about 0.2 m^2 . The adsorbed volume can be estimated from reliable adsorption isotherm of porous silica glass (e.g., Naono et al., 1979): $4\ \mu\text{mol}$ was adsorbed at max on the inner walls, corresponding to $7.2 \times 10^{-2}\ \mu\text{l}$. As a consequence, the total quantity of water vapor and of water adsorbed on the silica tube adsorbates was always

greater by several orders of magnitudes than the amount adsorbed on the inner surface of the line. Therefore, the isotopic exchange between the latter and water vapor is neglected hereafter.

To make sure that a complete water extraction from the silica tubes was achieved, the solid sample was subsequently heated to 450°C in a furnace for 45 min, with additional vacuum pumping (15 min) and a liquid nitrogen trap. The collected water was trapped in the “U” tube and then released into the cell to measure its quantity. This water was further extracted with the initial procedure (used for vapor sampling) to analyse its isotopic composition. To evaluate the actual volume available to the water vapor inside the silica adsorbate container (cf. Fig. 1) the volume of the silica tubes (around $1.4 \times 10^{-5}\ \text{m}^3$) is subtracted from

Table 2
Experimental raw data and expected precisions

No.	P_i^a	T^b	P_{eq}^c	P_{ad}^d	Adsorbed ^e	RH_{eq}^f	δ_{vap}^g	δ_{ads}^g	α^h	t (min)
162	3.45 ± 0.1	293.15	2.5	0.95	3.0 ± 0.7	10.7 ± 0.5	−61	−29	1.035	645
163	3.6 ± 0.1	293.15	2.45	1.15	3.5 ± 0.7	10.5 ± 0.5	−60	−28	1.030	420
164	3.55 ± 0.1	292.65	2.55	1	3.1 ± 0.7	11.2 ± 0.5	−61	−21	1.043	720
167	3.55 ± 0.1	293.15	2.3	1.25	3.9 ± 0.7	9.8 ± 0.5	−58	−26	1.035	380
171	3.4 ± 0.1	292.15	2.5	0.9	2.9 ± 0.8	11.4 ± 0.5	−54	−30	1.026	295
115	5.6 ± 0.1	293.15	3.8	1.8	5.7 ± 0.9	16.2 ± 0.5	−63	−36	1.029	1140
189	5.9 ± 0.1	293.15	4	1.9	5.7 ± 0.9	17.1 ± 0.5	−57	−29	1.030	105
190	5.7 ± 0.1	292.15	3.8	1.9	5.9 ± 0.9	17.3 ± 0.6	−61	−26	1.037	720
113	6.9 ± 0.1	293.15	3.7	3.2	10.2 ± 0.8	15.8 ± 0.5	−60	−35	1.027	1365
114	7.1 ± 0.1	293.15	4.6	2.5	7.8 ± 0.9	19.7 ± 0.6	−62	−35	1.028	1020
124	7.3 ± 0.1	293.15	4.7	2.6	7.9 ± 0.9	20.1 ± 0.6	−61	−34	1.029	420
139	7 ± 0.1	292.15	4.7	2.3	7.2 ± 0.9	21.4 ± 0.6	−62	−32	1.032	420
145	7.3 ± 0.1	293.15	5	2.3	6.9 ± 0.9	21.4 ± 0.6	−59	−30	1.032	280
146	7.2 ± 0.1	293.15	5	2.2	6.7 ± 0.9	21.4 ± 0.6	−59	−28	1.032	290
149	7.1 ± 0.1	293.15	4.9	2.2	6.8 ± 0.9	20.9 ± 0.6	−57	−24	1.035	300
150	7.1 ± 0.1	292.15	4.7	2.4	7.5 ± 0.9	21.4 ± 0.6	−60	−29	1.033	750
151	7.25 ± 0.1	293.15	5.1	2.15	6.5 ± 0.9	21.8 ± 0.6	−57	−27	1.032	300
192	14.55 ± 0.1	294.15	9.95	4.6	13.9 ± 1.3	40.0 ± 0.6	−62	−28	1.036	600
194	14.3 ± 0.1	292.15	9.4	4.9	15.1 ± 1.2	42.8 ± 0.7	−61	−26	1.038	700
196	14.3 ± 0.1	293.15	9.7	4.6	14.2 ± 1.3	41.5 ± 0.7	−59	−27	1.034	765
197	14.4 ± 0.1	293.15	9.55	4.85	14.9 ± 1.2	40.8 ± 0.7	−63	−27	1.038	810
205	20.8 ± 0.1	293.15	13.4	7.4	23.5 ± 1.6	57.3 ± 0.8	−62	−28	1.036	685
206	20.5 ± 0.1	293.15	13	7.5	24.2 ± 1.6	55.6 ± 0.8	−62	−31	1.033	1180
207	20.9 ± 0.1	293.15	13.05	7.85	24.8 ± 1.6	55.8 ± 0.8	−62	−26	1.038	2490
265	20.5 ± 0.1	293.65	11.8	8.7	28.1 ± 1.6	48.9 ± 0.7	−63	−25	1.040	1090
218	28 ± 0.28	293.05	15.85	12.15 ± 0.38	38.3 ± 2.2	68.2 ± 0.9	−64	−24	1.043	5280
210	31.5 ± 0.32	294.05	17.5	14 ± 0.42	44.1 ± 2.4	70.8 ± 0.8	−65	−30	1.038	1110
212	31.5 ± 0.32	292.75	16.5	15 ± 0.42	47.3 ± 2.3	72.3 ± 0.9	−68	−24	1.047	2310
213	31.5 ± 0.32	292.55	17.15	14.35 ± 0.42	45.2 ± 2.4	76.1 ± 1.0	−65	−21	1.046	1090
214	31.5 ± 0.32	293.25	16.75	14.75 ± 0.42	46.5 ± 2.4	71.2 ± 0.8	−65	−23	1.045	1220
215	31.5 ± 0.32	293.55	16.7	14.8 ± 0.42	46.6 ± 2.4	71.4 ± 0.9	−64	−24	1.043	890
216	31.5 ± 0.32	293.55	17.5	14 ± 0.42	44.1 ± 2.4	73.0 ± 0.9	−67	−22	1.049	3725
217	31.5 ± 0.32	293.45	16.85	14.65 ± 0.42	46.1 ± 2.4	70.7 ± 0.9	−66	−23	1.046	3720
219	31.5 ± 0.32	293.05	16.55	14.95 ± 0.42	47.1 ± 2.4	71.2 ± 0.9	−66	−23	1.046	2480
220	31.5 ± 0.32	292.35	17.4	14.1 ± 0.42	44.4 ± 2.4	78.2 ± 1.0	−66	−26	1.043	15,390
263	31.5 ± 0.32	293.45	15.2	16.3 ± 0.42	51.3 ± 2.4	63.8 ± 0.8	−61	−20	1.044	2165
264	31.5 ± 0.32	293.25	16.8	14.7 ± 0.42	46.3 ± 2.4	71.4 ± 0.9	−62	−27	1.037	6560
260	31.5 ± 0.32	293.75	15.8	15.7 ± 0.42	49.4 ± 2.3	65.1 ± 0.8	−63	−20	1.046	2490
261	31.5 ± 0.32	293.15	16	15.5 ± 0.42	48.8 ± 2.3	68.4 ± 0.9	−64	−19	1.048	2295
221	38.5 ± 0.39	293.55	18.9	19.6 ± 0.49	61.7 ± 2.7	78.8 ± 0.9	−70	−23	1.050	7655
222	38.5 ± 0.39	293.15	19.3	19.2 ± 0.49	60.5 ± 2.7	82.5 ± 1.0	−70	−22	1.051	2840
223	38.5 ± 0.39	293.45	18.8	19.7 ± 0.49	62.1 ± 2.7	78.9 ± 0.9	−69	−20	1.052	1055
224	38.5 ± 0.39	292.45	18.7	19.8 ± 0.49	62.4 ± 2.7	79.9 ± 0.9	−70	−21	1.053	3625
225	38.5 ± 0.39	292.45	17.5	21 ± 0.49	66.2 ± 2.6	74.8 ± 0.9	−70	−23	1.051	1350
226	38.5 ± 0.39	292.95	18.1	20.4 ± 0.49	64.3 ± 2.7	78.3 ± 0.9	−69	−23	1.049	2300
227	38.5 ± 0.39	294.15	19	19.5 ± 0.49	61.4 ± 2.7	76.4 ± 0.9	−68	−22	1.049	3585
228	38.5 ± 0.39	293.85	19.3	19.2 ± 0.49	60.5 ± 2.7	79.0 ± 0.9	−68	−22	1.050	8385
229	38.5 ± 0.39	293.15	19	19.5 ± 0.49	61.4 ± 2.7	81.2 ± 0.9	−67	−22	1.049	1995
231	42 ± 0.42	293.25	20.15	21.85 ± 0.52	68.8 ± 2.9	85.6 ± 1.0	−69	−21	1.052	985
232	42 ± 0.42	294.15	19.3	22.7 ± 0.52	71.5 ± 2.9	77.6 ± 0.9	−71	−22	1.053	870
235	42 ± 0.42	294.15	18.2	23.8 ± 0.52	75.0 ± 2.8	73.1 ± 0.8	−72	−22	1.054	5405
236	42 ± 0.42	292.75	18.1	23.9 ± 0.52	75.3 ± 2.8	79.3 ± 1.0	−70	−22	1.051	2020
237	45.5 ± 0.42	293.15	17.5	28 ± 0.52	88.2 ± 2.7	74.8 ± 0.9	−68	−20	1.051	1457
238	45.5 ± 0.46	292.65	19	26.5 ± 0.56	83.5 ± 2.9	83.8 ± 1.0	−73	−21	1.056	3667
239	45.5 ± 0.46	293.15	19.1	26.4 ± 0.56	83.2 ± 3.0	81.7 ± 1.0	−73	−23	1.055	1440
240	45.5 ± 0.46	293.05	19.5	26 ± 0.56	81.9 ± 3.0	83.9 ± 1.0	−74	−20	1.058	2150
241	45.5 ± 0.46	293.75	18.5	27 ± 0.56	85.0 ± 2.9	76.2 ± 0.9	−73	−22	1.055	2370
242	45.5 ± 0.46	292.85	18.85	26.65 ± 0.56	84.0 ± 2.9	82.1 ± 1.0	−74	−24	1.053	2460
243	45.5 ± 0.46	292.45	17.8	27.7 ± 0.56	87.3 ± 2.9	79.5 ± 1.0	−70	−29	1.045	2220
244	45.5 ± 0.46	293.75	19.2	26.3 ± 0.56	82.8 ± 3.0	79.1 ± 0.9	−73	−25	1.052	2420
247	52.5 ± 0.46	293.45	18.65	33.85 ± 0.63	106.6 ± 3.1	78.3 ± 0.9	−74	−23	1.055	2295
249	52.5 ± 0.46	293.45	17.7	34.8 ± 0.63	109.6 ± 3.1	74.3 ± 0.9	−86	−38	1.053	5610

Table 2 (continued)

No.	P_i^a	T^b	P_{eq}^c	P_{ad}^d	Adsorbed ^e	RH_{eq}^f	δ_{vap}^g	δ_{ads}^g	α^h	t (min)
250	59.5 ± 0.46	294.15	19.2	40.3 ± 0.7	126.9 ± 3.4	77.2 ± 0.9	-81	-18	1.069	2860
251	59.5 ± 0.46	292.75	19.1	40.4 ± 0.7	127.3 ± 3.4	83.7 ± 1.0	-79	-29	1.054	3500
252	59.5 ± 0.46	292.15	18.5	41 ± 0.7	129.2 ± 3.4	84.2 ± 1.0	-79	-21	1.064	2610
255	59.5 ± 0.46	293.15	19.7	39.8 ± 0.7	125.4 ± 3.4	84.2 ± 1.0	-79	-26	1.057	2505
256	59.5 ± 0.46	292.15	19.2	40.3 ± 0.7	127.0 ± 3.4	87.3 ± 1.1	-81	-31	1.054	5370
259	59.5 ± 0.46	292.85	19	40.5 ± 0.7	127.6 ± 3.4	82.7 ± 1.0	-81	-30	1.056	3600

^a Initial pressure in mbar with a ±0.1 precision gauge. Above P^o , initial pressures are calculated from the relation between the volume injected and the corresponding pressure (Fig. 3).

^b Room temperature in K when measuring the equilibrium pressure. The Hg thermometer gave a ±0.1° precision.

^c Saturation pressure in mbar with the same precision as P_i , i.e., ±0.1.

^d $P_{ad} = P_i - P_{eq}$ in mbar. Theoretical pressure of the adsorbed water if gaseous. Precision: $\Delta P_{ad} = \Delta P_i + \Delta P_{eq} = \pm 0.2$ mbar.

^e Mass (mg) of adsorbed water per g of silica tube (mg_{water}/g_{silica}). First, adsorbed volume is deduced: $V_{ads} = V_i - V_{vap}$ with $V_{vap} = P_{eq}/0.7$ (Fig. 3). Then, $m = V_{ads} \times \rho/m_{silica}$. ρ from the currently recommended equation of state β . Error in ρ corresponds to a thermal deviation of ±0.1 °C, i.e., ±0.03 kg m⁻³. Precision of m was calculated by derivation of this expression.

^f $RH_{eq} = (P_{eq}/P^o) \times 100$ is the relative humidity at the equilibrium pressure. P^o is calculated from Wagner and Pruß (2002) at the same temperature as P_{eq} . Error in P^o also corresponds to a variation of temperature of ±0.1 °C and is estimated to ±0.15 mbar.

^g Fractionation data using the IRMS spectrometer with a ±2‰ precision.

^h Fractionation factor calculated with δ values (see Section 2.3). The precision is ±0.004‰ and was obtained by a simple derivation of the relation between α and δ .

the total volume of the container. The vapor pressure measured during the experiments varied from 4 to 20 mbar, that is from 4×10^{-2} to 2×10^{-1} μ l. Correspondingly, the adsorbed water volumes extracted from the silica tubes were 1.32–58 μ l, respectively, i.e., they represent 3–0.3% of the sampled water and can be neglected hereafter.

The water samples were submitted to the standard reduction procedure with zinc (Coleman et al., 1982). We measured the δ values of the samples (Table 2) relative to the international standard V-SMOW. The values were determined with a mass spectrometer (dual inlet IRMS). The total reproducibility of the measurements is better than ±2‰. Potential fractionation within the extraction line has been checked by performing the described sampling procedure with standards and comparing the measured δ values with those obtained by direct isotopic analysis with the Zn reduction method. The results agree within 1.3‰, to be compared to the experimental precision (±2‰). Because of the low amount of extracted water, only deuterium analyses were performed (see Table 2).

The fractionation factor $\alpha_{adsorbed\ water-vapor}$ is defined as: $(1000 + \delta_{adsorbed\ water})/(1000 + \delta_{vapor})$, where δ are in [‰].

2.3. Extraction methods

The D/H ratio that could be measured according to the above protocol corresponds to a water volume ranging from 1 to 7 μ l. When the water volume present in the vapor

(remaining in the cell) and adsorbed (on the solid sample) phases exceeded 7 μ l, the extraction became problematic since incomplete recovery can produce Rayleigh fractionation by distillation effect.

Three ways of extraction were tested (Table 3): by “direct sampling”, by a “double sample carrier” (enabling to double the recoverable water volume), and by “equilibrium stages”. Direct sampling was fully adapted when the water quantity in the cell was lower or equal to 7 μ l. When it exceeded this value, the same direct method was still possible by successive sampling until removing the total amount of vapor (Table 3).

Whenever the amount of water in the cell exceeded 7 μ l, another strategy than the successive sampling was used. It consists in introducing a piece of line with two glass tubes instead of one containing Zn between valves 4 and 5 (Fig. 1). In this way, it was possible to collect amounts of water up to 14 μ l. As the whole amount was sampled in one extraction, no fractionation could occur. However, whenever the amount of water exceeded 14 μ l, successive sampling was combined with this second method. The results agree with the other methods (Table 3).

For the third method, a large container was put between valves 4 and 5 to expand the vapor. Then, a part of the vapor volume was isolated in order to obtain a reduced sampling volume corresponding to 1–7 μ l range of liquid water. This extraction avoided the distillation process (and fractionation) because, after expansion, the sampled vapor

Table 3
Comparison of the three sampling methods

Method	Injected volume (μ l)	$\delta \pm 2$ (‰)	Number of samples	Standard deviation
“Direct sampling”	45	-65	11	2
	55	-69	6	1
“Double sample carrier”	45	-66	11	2
	55	-68	2	0

was an aliquot fraction of the whole volume. Obviously, this was also the most time-consuming procedure.

The results obtained with the three methods are all in agreement (Table 3). Therefore, the direct sampling process was mostly used for practical reasons.

3. Results

3.1. Attainment of isotopic equilibrium

Prior to studying the measured fractionation factors, the attainment of isotopic equilibrium must be unambigu-

ously proven. For a given value of RH the variations of equilibrium pressure and α were recorded as a function of time (Fig. 2). Despite thermal variations ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) that occurred during the experiment, an equilibrium plateau on the α vs time curve was systematically reached. The time needed to reach pressure equilibrium was shorter than the time needed to reach this isotopic plateau. For instance at 20% of RH (inset, Fig. 2a) the pressure equilibrium was reached in less than 10 min whereas the isotopic plateau was reached after 300 min. This time difference of the kinetics of isotopic and pressure equilibria suggests that the adsorbed phase exchanges with the vapor even

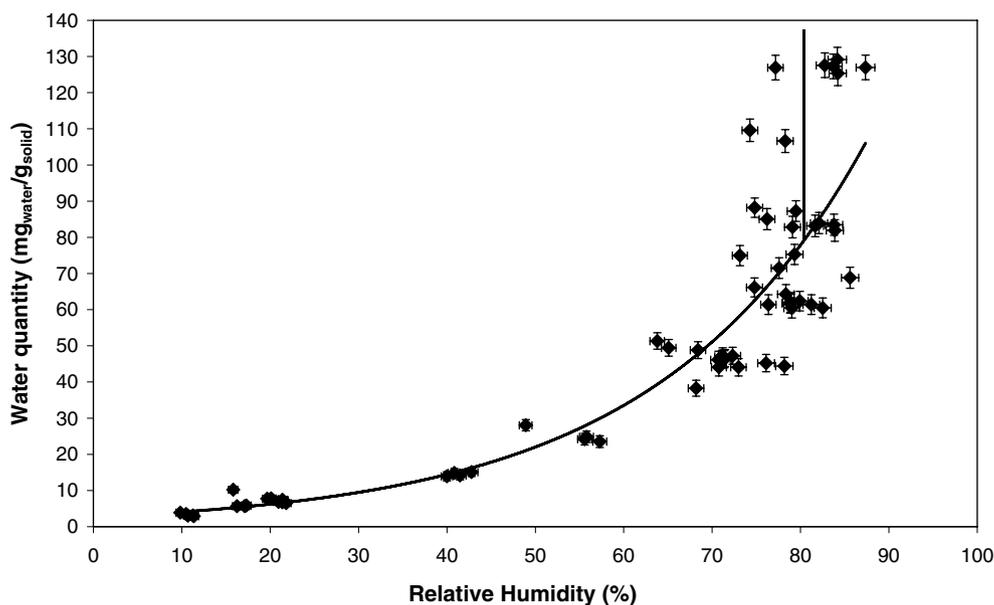


Fig. 3. Adsorption isotherm at $20 \pm 1^\circ\text{C}$ of water adsorbed on porous silica tube. The exponential curve fits the data and the vertical line is only guide for eyes.

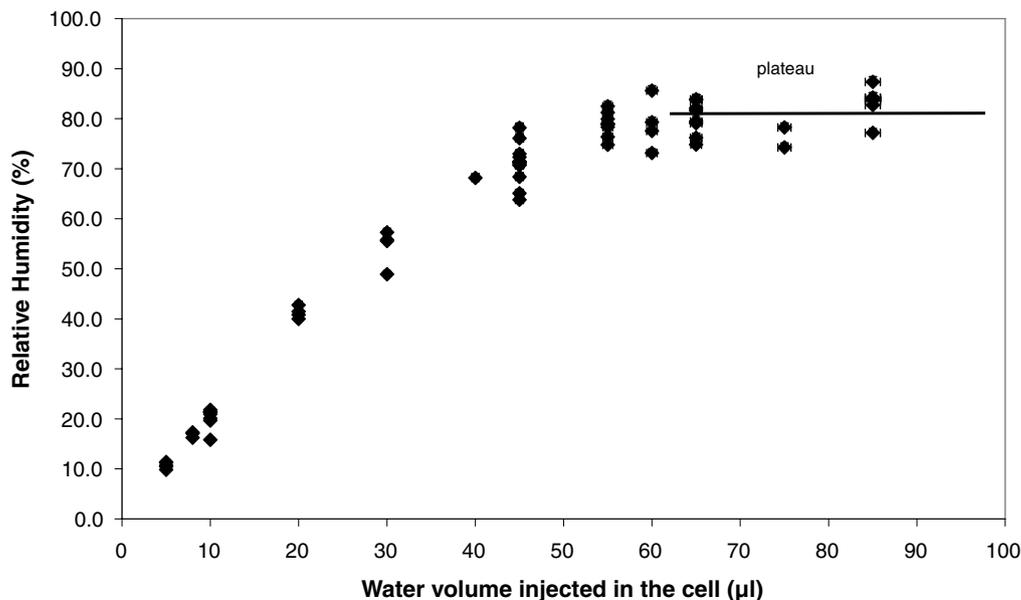


Fig. 4. Relative humidity (RH) at equilibrium as a function of the water volume injected into the cell. RH becomes constant at 80% illustrating the condensation into nano-pores. The horizontal line is a guide for eyes.

after pressure equilibrium. Thus, it is likely that the observed steady state (Fig. 2) corresponds to a true isotopic equilibrium.

3.2. Adsorption process

The volume of adsorbed water was calculated from the amounts of injected water and the water vapor. The adsorption isotherm displays the amount of adsorbed water (mg of water per g of solid) as a function of RH at 20 °C (Fig. 3). It follows an exponential function up to 80% of relative humidity. Beyond 80%, RH remains constant regardless of the volume of water injected into the cell (Fig. 4). It is noteworthy

that this RH (80%) corresponds to the capillary condensation in 9.8 nm diameter pores (kelvin equation at zero contact angle), meaning that the saturated vapor pressure was attained for a large fraction of internal pores (44% of silica pores have diameters smaller than 12 nm; Table 1). In other words, at 80% RH, water vapor condensed in the nanopores, and RH remained constant until all the corresponding pore volume was filled.

The variation of the fractionation factor α with RH follows two linear trends with very different slopes (Fig. 5). For values of RH smaller than 60% α is almost constant (1.030 to 1.037 \pm 0.004). Above 60% α has a much stronger dependence on RH (see Section 4.2).

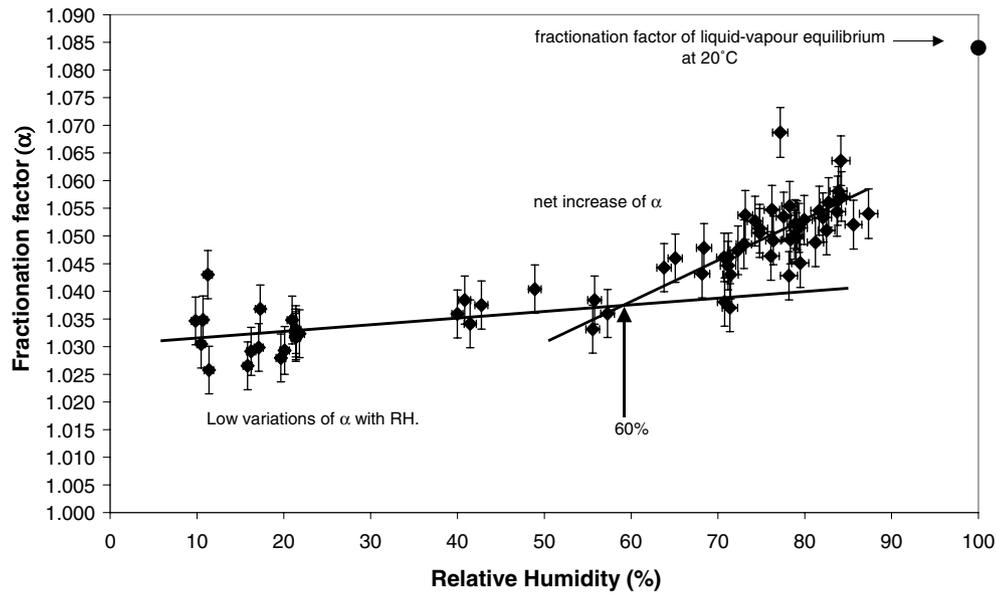


Fig. 5. Evolution of the fractionation factor (α) with increasing relative humidity (RH) in percent. Some points are outside the general trend, possibly due to thermal variation in the laboratory. Straight lines are guide for eyes.

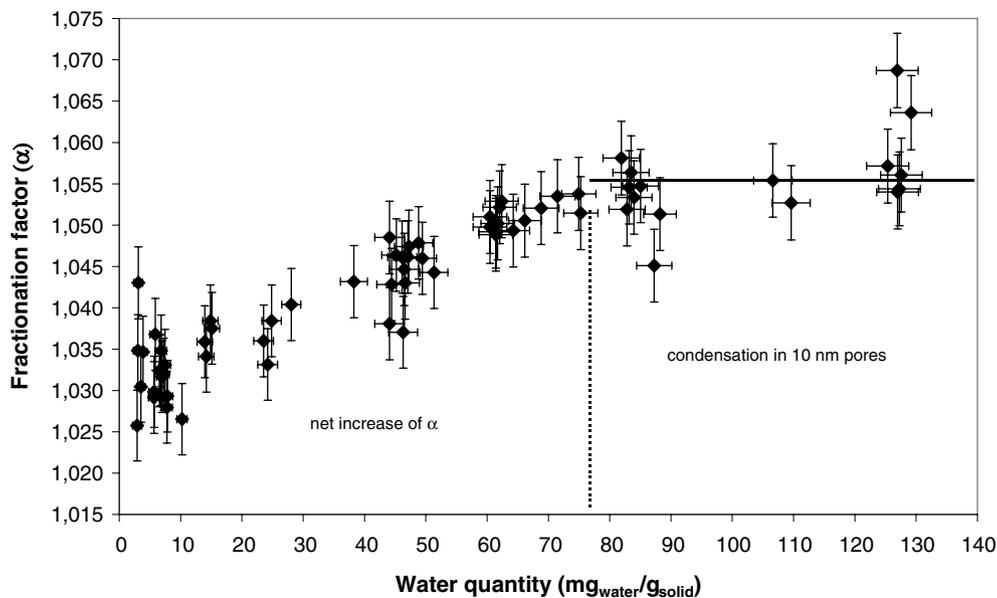


Fig. 6. Evolution of the fractionation factor as a function of the specific mass of adsorbed water (in mg/g) in the silica pores at equilibrium. Again, some points are outside the trend interpreted by temperature variations. The straight line is only a guide for eyes.

Plotting the α variation against the adsorbed water-specific mass (Fig. 6) shows that the adsorbed water quantity and α both increased until α became constant around 77 mg/g of adsorbed water (80% RH) (see also isotherm, Fig. 3). This demonstrates that the D/H ratio is a function of adsorbed water quantity. At 77 mg/g of adsorbed water α becomes nearly constant (Fig. 6) which corresponds to a vertical straight line (water condensation) on the adsorption isotherm (Fig. 3). The isotopic ratio remained constant while the water amount increased, meaning that there is no difference in the energetic status of the liquid water despite the occurrence of condensation. This is consistent with a condensation occurring in confined space by the collapse of two opposite thickening films. Liquid water changes from a true adsorbed situation (opposite two films) to a capillary bridge, probably affected by a confinement effect (see Section 4.2).

4. Discussion

4.1. Role of the zero-point energy

Basically, condensed phase isotope effect is due to the difference between the bond strengths formed by the light vs the heavier isotopes. Condensed phase of water is generally D-enriched compared to the vapor phase because of the better stability of the D bond. $\alpha_{\text{film-vapor}}$ greater than 1 means that film/confined water is D-enriched relative to vapor and that adsorbed/confined water is, isotopically speaking, a condensed “phase” (let us call it a phase for practical reason). The isotopic equilibrium between adsorbed water and vapor may be written as:



The reactional coefficient is as follows:

$$K = \frac{(\text{HOD})_{\text{ads}}(\text{HOH})_{\text{v}}}{(\text{HOH})_{\text{ads}}(\text{HOD})_{\text{v}}} \approx \alpha = \frac{(\frac{\text{D}}{\text{H}})_{\text{ads}}}{(\frac{\text{D}}{\text{H}})_{\text{vap}}} \quad (4.2)$$

The liquid–vapor fractionation factor can be accurately calculated in the frame of the Bigeleisen–Stern–Van Hook–Wolfsberg model (BSVHW) (Stern et al., 1963), expressed by partition functions between the condensed phase and the vapor (Bigeleisen, 1963; Jansco and Van Hook, 1974). Actually, the isotopic effects in the water condensed phase result from an interplay between intramolecular (vibrational frequencies) and intermolecular (H-bonding) isotope effects. Among the whole vibration modes, the contribution of the stretching is five to six times greater than the others (see data from Majoube, 1971; Kakiuchi et al., 2001). Consequently, the OH-stretching behavior is considered relevant to account for the whole vibration behavior.

Within isothermal conditions at ambient temperature, the isotopic fractionation mostly depends on the zero-point energy (ZPE) difference between the O–H and O–D bonds (ΔZPE). For water, ZPE is the sum of the total internal vibrational ground state, that is:

$$\text{ZPE} = \sum_{i=1}^3 \frac{v_i}{2} \quad (4.3)$$

α relates to the ΔZPE difference:

$$[\Delta\text{ZPE}_{\text{bulk liquid}} - \Delta\text{ZPE}_{\text{vapor}}] \propto \alpha_{\text{liquid-vapor}} \quad (4.4)$$

From bulk to film, the present experiment shows that α is decreasing, meaning:

$$[\Delta\text{ZPE}_{\text{bulk liquid}} - \Delta\text{ZPE}_{\text{vapor}}] > [\Delta\text{ZPE}_{\text{film water}} - \Delta\text{ZPE}_{\text{vapor}}] \quad (4.5)$$

There is no ZPE variation in the vapor phase so this inequality becomes:

$$[\Delta\text{ZPE}_{\text{bulk liquid}}] > [\Delta\text{ZPE}_{\text{film water}}] \quad (4.6)$$

The bending has a small dependence on H-bonding and is supposed to be constant. The latter inequality (Eq. (4.6)) can be translated in terms of the stretching mode vibration, what writes:

$$(v_{\text{OH}} - v_{\text{OD}})_{\text{bulk}} > (v_{\text{OH}} - v_{\text{OD}})_{\text{film}} \quad (4.7)$$

As a conclusion, the difference between v_{OH} and v_{OD} in the adsorbed water film should be smaller than in the liquid phase. The red shift of the intramolecular vibrations is known to be responsible of decreasing α (Jansco and Van Hook, 1974). Independent experiments pointed to a red shift of the OH-stretching band of water adsorbed onto oxide surfaces (Ershova et al., 1979; Foster and Ewing, 2000; Al-Abadleh and Grassian, 2003; Asay and Kim, 2005) and confined inside porous materials (e.g., Crupi et al., 2005; Richard et al., 2006). Therefore, with respect to the (4.7) inequality, v_{OD} should follow the same decreasing trend, but with a smaller magnitude. Actually, the ratio of vibrational frequency between two isotopomers is known to be constant whatever the phase, around 1.36 for $v_{\text{OH}}/v_{\text{OD}}$ (Majoube, 1971). If v_{OH} changes from 3404 cm^{-1} in the bulk to an average value of 3200 cm^{-1} in the film (Asay and Kim, 2005; Richard et al., 2006), v_{OD} must change from 2500 cm^{-1} to around 2355 cm^{-1} (Table 4). As a consequence, OH ZPE is shifted by 100 cm^{-1} and that of OD by about 73 cm^{-1} , what is consistent with the present explanation. Hence there is a “compression” of the ΔZPE at the bulk liquid \rightarrow adsorbed/confined liquid transition. A sketch of the $\text{H}_2\text{O}/\text{HOD}$ potential can be drawn (Fig. 7, Table 4).

4.2. Water state as a function of RH

The slope change of $\alpha(\text{RH})$ may be related to a change in the molecular water dynamics from a 2-D behavior (below 60%) to a 3-D behavior (above 60%). The 2-D behavior defines a regime dominated by the dynamics of the O–H(O–D) bond itself, that is by the intramolecular vibration. Otherwise speaking, the constancy of $\alpha(\text{RH})$ indicates that there is not any significant vibrational change through the RH range: each adsorbed water molecule vibrates in the same way as the others, with possible lateral

Table 4

IR frequencies of water in the gas (upper part), liquid (middle part) and adsorbed (lower part) phases with the associated ZPE of water

Frequencies (cm^{-1})	H_2^{16}O (cm^{-1}) ($\Delta\nu/\Delta T$)	ZPE ^c	HD^{16}O (cm^{-1})	ZPE ^c	ΔZPE
ν_1	3657 ^a	4503.8	2726.7 ^a	3918.2	585.6
ν_2	1594.6 ^a		1402.2 ^a		
ν_3	3756 ^a		3707.5 ^a		
$\nu_{\text{OH-OD}}$	3404 (0.7) ^{a,b}	4225.5	2500 (0.5) ^{a,b}	3223.4	1002.1
ν_2	1643 (-0.1) ^{a,b}		1446.8 (-0.06) ^{a,b}		
ν_{L}	440 (-0.7) ^a	No	345 (0.7) ^a	No	No
	576 (-0.7) ^a		475.2 (0.7) ^a		
	475.2 (-0.7) ^a		776.4 (0.7) ^a		
ν_{T}	171 (-0.2) ^{a,b}	No	167.9 (-0.2) ^a	No	No
$\nu_{\text{OH-OD}}$	3200	4021.5	2355	3078.4	943.1
ν_2	1643 (-0.1) ^{a,b}		1446.8 (-0.06) ^{a,b}		

ν_1 , ν_3 , and ν_2 are, respectively, the symmetric and asymmetric OH-stretching and -bending modes of water. $\nu_{\text{OH-OD}}$ are the uncoupled OH and OD vibrations. ν_{L} and ν_{T} are the hindered rotations (libration) and translations.

$\Delta\text{ZPE} = \text{ZPE}_{\text{HOH}} - \text{ZPE}_{\text{HOD}}$.

^a Majoube (1971).

^b Eisenberg and Kauzmann (1969).

^c Water ZPE is calculated according to Eq. (4.3): $\text{ZPE} = (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)/2$, as $(\nu_1 + \nu_3)/2 = \nu_{\text{OH}}$, $\text{ZPE} = \nu_{\text{OH}} + \nu_2/2$.

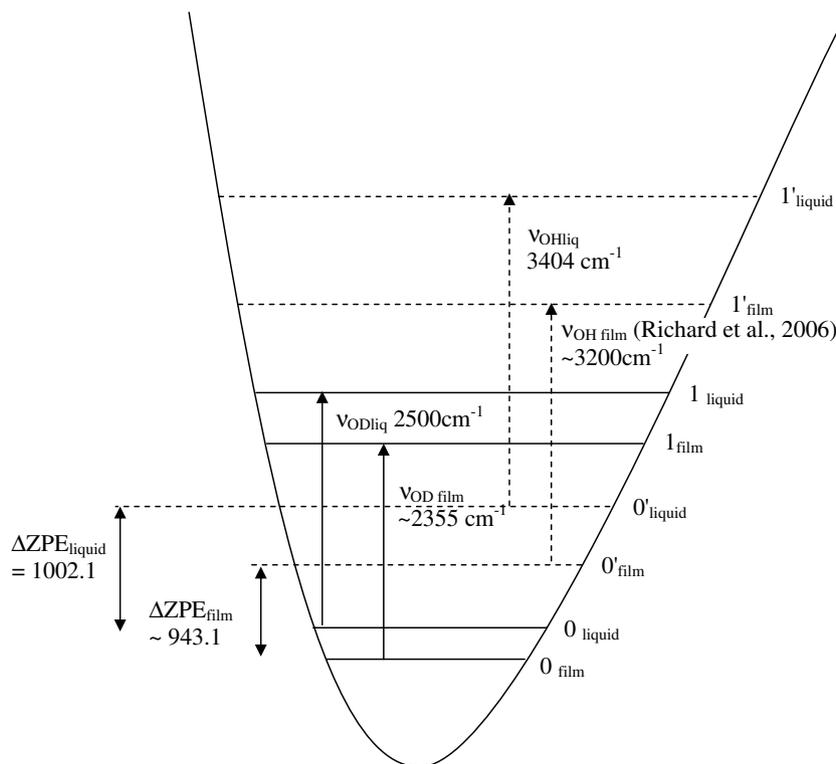


Fig. 7. Idealized scheme of the H-O-H and H-O-D potential. 0 and 0' are the ground-state energies of H-O-D and H-O-H, respectively; 1 and 1' are the corresponding excited levels reached at stretching excitation. Stronger H-bond of adsorbed "phase" involves lower transition energy and thus decreases the ΔZPE difference between H-O-H and H-O-D. ν_{OH} of film water is deduced from observations and the corresponding ν_{OD} is estimated by the constant isotopic ratio between ν_{OH} and ν_{OD} (see text).

coupling. The 3-D regime might be related to the occurrence of intermolecular dynamics: the vibration now depends on the state and the extension of the H-bond network. Obviously, the H-bond network depends on the molecular quantity and on the occurrence of poly-molecular stacking of water.

This transition has been already recorded with other techniques. Two-dimensional ice-like water monolayer

was infraredly detected on calcite surfaces below 50% RH, which evolved to three-dimensional water-like layer above this RH value (Al-Hosney and Grassian, 2005). Meanwhile, Kendall and Martin (2005) proposed the conversion of 2-D water layer to a 3-D structure at 55% RH on calcite surfaces, based on scanning polarization microscopy data. A third approach coupling atomic force microscopy and ion scattering spectroscopy (Hausner et al., 2007) plot-

ted the transition from a two- to three-dimensional structure of the hydrating water film (also on calcite surfaces) at around 45% RH. Our isotopic experiment shows consistent results in spite of using a different solid surface.

At higher RH (80%), the liquid–vapor fractionation factor of water capillary condensed in 10 nm pore is recorded (plateau on Fig. 6). It is lower than that between bulk liquid water and vapor phase. Yet, capillary water is usually bulk liquid, and therefore its properties can be predicted from an equation of state as a function of decreasing water pressure (Mercury and Tardy, 2001; Mercury et al., 2003), which should not imply a measurable isotopic fractionation relative to bulk liquid. From these considerations, it can be deduced that capillary water in these nano-pores is confined (at least slightly), i.e., affected by the proximity of the pore walls. Generally speaking, the geometrical frustration is known to induce some changes on dynamical and static properties (e.g Takamuku et al., 1997; Benesi et al., 2004). From the present experiments, $\alpha_{\text{film-vapor}}$ is always lower than $\alpha_{\text{liquid-vapor}}$ (1.085 at 20 °C; Majoube, 1971) and increased at max. to 1.055 ± 0.004 (nano-pores condensation). Thus, porous confinement (solid–liquid–solid interactions) isotopically acts as the surface confinement (solid–liquid–air interactions) does. In other words, adsorption and confinement between solids both reduce the liquid–vapor fractionation factor, and are isotopically analogous. Infrared spectroscopic experiments also showed that adsorbed and confined water both exhibit the same trend of vibrational frequencies, with a red shift of the OH-stretching band relative to the bulk (e.g., Richard et al., 2006).

5. Conclusion

The deuterium fractionation factor between adsorbed/confined water on porous silica tubes and vapor is lower than the one between liquid and vapor at ambient temperature, evidencing that water films have specific properties deviating from the bulk liquid ones. Another interesting fact is the lower capillary water–vapor fractionation factor relative to the bulk–vapor one, which tends to indicate that the fractionation factor is very sensitive to confinement effect. By the way, this result seems to contradict the common opinion that surface forces do not affect the confined liquid beyond about 1.5 nm from the solid (Michot et al., 2002).

Interestingly, the fractionation factor appears sensitive to the surface water dynamics with two regimes distinguished by their $\alpha(\text{RH})$ behaviour. Such transition from a 2-D to 3-D behavior has been already pointed out on calcite surfaces, making the surface ions mobiles (Kendall and Martin, 2005) and leading to some surface restructuring due to dissolution–reprecipitation events (Hausner et al., 2007). Therefore, this change of dimensionality is of geochemical significance and makes the water layer able to weather the solid surface. The fractionation factor could be a probe of this chemical “activation”.

The present study also gives some indications about the composition of bound water in the geological “nanoporous” formations. Adsorbed water, that is water film deposited onto a solid surface open to the air, displays the same trend as water held in narrow channels. In the argillaceous formations, a very significant part of porosity corresponds to pore sizes smaller than 10–15 nm. It is very likely that bound water in these rocks is depleted in deuterium with respect to “free” water, what is consistent with literature (Stewart, 1972; Araguás-Araguás et al., 1995; Karlsson, 2001). This has to be confirmed by doing the same type of experiments on natural rock or mineral samples.

A further quantitative step will be to calculate the partition function of the condensed adsorbed phase, to deduce the thermodynamic potential of the adsorbed film. Additionally, we can deduce stretching frequencies from this partition function and compare them to the IR records to definitely and quantitatively test the consistency of the whole reasoning. Due to the strong energetic similarity between adsorbed and confined states, these calculations should open a way to quantitatively treat the solid–solutions interactions in the confined/adsorbed regime.

Acknowledgments

The porous silica sample was graciously supplied by Professor Satoru Nakashima, formerly at the Tokyo Institute of Technology, Interactive Research Center of Science, now at Osaka University, Department of Earth and Space Science. BET measurements were done by Sylvain Bassot at the Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, DPRE/SERGD in Fontenay-aux-Roses. Critical reviews and readings of G. Koehler, H. Zeyen, J. Teixeira, R. Reeder, and two anonymous reviewers considerably improved the scientific content and the English writing of the manuscript. Two critical reviews, large editing work, and constant assistance of J. Horita are gratefully acknowledged.

Associate editor: Juske Horita

References

- Al-Abadleh, H.A., Grassian, V.H., 2003. FT-IR study of water adsorption on aluminum oxide surfaces. *Langmuir* **19**, 341–347.
- Al-Hosney, H.A., Grassian, V.H., 2005. Water, sulphur dioxide and nitric acid adsorption on calcium carbonate: a transmission and ATR-FTIR study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1266–1276.
- Araguás-Araguás, L., Rozanski, K., Gonfiantini, R., Louvat, D., 1995. Isotope effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analyses. *J. Hydrol.* **168**, 159–171.
- Asay, D.B., Kim, S.H., 2005. Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature. *J. Phys. Chem. B* **109**, 16760–16763.
- Benavente, D., Garcia del Cura, M.A., Garcia-Guinea, J., Sanchez-Moral, S., Ordonez, S., 2004. Role of pore structure in salt crystallization in unsaturated porous stone. *J. Cryst. Growth* **260**, 532–544.
- Benesi, A.J., Grutzeck, M.W., O'Hare, B., et Phair, J.W., 2004. Room temperature solid surface water with tetrahedral jumps of ^2H nuclei detected in $^2\text{H}_2\text{O}$ -hydrated porous silicates. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17790–17793.

- Bigeleisen, J., 1963. Quantum effects in liquid hydrogen. *J. Chem. Phys.* **39**, 769–777.
- Bogdan, A., 2002. Phase transitions in finely divided aqueous systems. In: Somasundara, P. (Ed.), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Marcel Dekker, New York, pp. 4002–4016.
- Boisson, J.Y., Bertrand, L., Heitz, J.F., Moreau-Le-Golvan, Y., 2001. In situ and laboratory investigations of fluid flow through an argillaceous formation at different scales of space and time, Tournemire tunnel, southern France. *Hydrogeol. J.* **9** (1), 108–123.
- Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319.
- Coleman, M.L., Shephred, T.J., Rouse, T.E., Moore, G.R., 1982. Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. *Anal. Chem.* **54**, 993–995.
- Crupi, V., Majolino, D., Migliardo, P., Venuti, V., 2005. Dynamical properties of liquids in restricted geometries. *J. Mol. Liq.* **117**, 165–171.
- Eisenberg, D., Kauzmann, W., 1969. *The Structure and Properties of Water*. Oxford, New York.
- Erslova, G.F., Zorin, Z.M., Churaev, N.V., 1979. Infrared absorption spectra of polymolecular adsorbed layers of water on quartz surface. *Colloid J. USSR* **41** (1), 13–16.
- Foster, M.C., Ewing, G.E., 2000. Adsorption of water on the NaCl (001) surface. II. An infrared study at ambient temperatures. *J. Chem. Phys.* **112** (15), 6817–6826.
- Hausner, D.B., Reeder, R.J., Strongin, D.R., 2007. Humidity-induced restructuring of the calcite surface and the effect of divalent heavy metals. *J. Colloid Interf. Sci.* **305**, 101–110.
- Hendry, M.J., Kellna, C.J., Wassenaar, L.I., Shaw, J., 2004. Characterizing the hydrogeology of a complex clay-rich aquitard system using detailed vertical profiles of the stable isotopes of water. *J. Hydrol.* **293**, 47–56.
- Jansco, G., Van Hook, W.A., 1974. Condensed phase isotope effects (especially vapor pressure isotope effects). *Chem. Rev.* **74**, 689–744.
- Kakiuchi, M., Abe, T., Nakayama, H., 2001. D/H fractionation factor between water vapor and crystal water of copper chloride dihydrate: statistical mechanical approach based on raman spectra. *Geochem. J.* **35**, 285–293.
- Karlsson, H.R., 2001. Isotope geochemistry of zeolites. In: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Application. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 45, Chapter 4. Mineralogical Society of America, pp. 163, 666pp.
- Kendall, T.A., Martin, S.T., 2005. Mobile ions on carbonate surfaces. *Geochem. Cosmochim. Acta* **69**, 3257–3263.
- Majoube, M., 1971. Fractionnement en oxygène 18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur. *J. Chim. Phys.* **68**, 1423–1436.
- Mercury, L., Tardy, Y., 2001. Negative pressure of stretched liquid water. Geochemistry of soil capillaries. *Geochem. Cosmochim. Acta* **65**, 3391–3408.
- Mercury, L., Azaroual, M., Zeyen, H., Tardy, Y., 2003. Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures. *Geochem. Cosmochim. Acta* **67**, 1769–1785.
- Michot, L.J., Villiéras, F., Francois, M., Bihannic, I., Pelletier, M., Cases, J.-M., 2002. Water organisation at the solid–aqueous solution interface. *C. R. Geosci.* **334**, 1–21.
- Naono, H., Fujiwara, R., Yagi, M., 1979. Determination of physisorbed and chemisorbed waters on silica gel and porous silica glass by means of desorption isotherms of water vapor. *J. Colloid Interf. Sci.* **76**, 75–82.
- Patriarche, D., Ledoux, E., Michelot, J.-L., Simon-Coinçon, R., Savoye, S., 2004. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites: 2. Fluid flow and mass transport modeling. *Water Resources Res.* **40** (W01517). doi:10.1029/2003WR0022700.
- Richard, T., Mercury, L., Poulet, F., d'Hendecourt, L., 2006. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy as a tool to detect the water state in mineral powders. *J. Colloid Interf. Sci.* **304** (1), 125–136.
- Rübel, A., Bath, A., 2002. Pore water extraction by vacuum distillation and diffusive equilibration for oxygen and hydrogen stable isotopic analyses. In: Pearson, F.J. et al. (Eds.), *Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory*. Mont Terri Project Tech. Rep. 2003-03 (Annex). *Geology Series, FOWG Bern*, A4-1/A4-11.
- Rübel, A.P., Sonntag, C., Lippmann, J., Pearson, F.J., Gautschi, A., 2002. Solute transport in formations of very low permeability: profiles of stable isotope and dissolved gas contents of pore water in the Opalinus Clay. Mont Terri, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1311–1321.
- Santiso, E.E., George, A.M., Heath Turner, C., Kostov, M.K., Gubbins, K.E., Buongiorno-Nardelli, M., Sliwiska-Bartkowiak, M., 2005. Adsorption and catalysis: the effect of confinement on chemical reactions. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 766–777.
- Seshadri, K., Wilder, J.W., Smith, D.H., 2001. Measurements of equilibrium pressures and temperatures for propane hydrate in silica gels with different pore-size distributions. *J. Phys. Chem. B* **105**, 2627–2631.
- Shirinyan, A.S., Gusak, A.M., Wautelet, M., 2005. Phase diagram versus diagram of solubility: what is the difference for nanosystems? *Acta Mater.* **53**, 5025–5032.
- Stern, M.J., Van Hook, W.A., Wolfsberg, M., 1963. Isotope effects on internal frequencies in the condensed phase resulting from interaction with the hindered translations and rotations. The vapor pressure of the isotopic ethylenes. *J. Chem. Phys.* **39**, 3179–3195.
- Stewart, G.L., 1972. Clay-water interaction, the behavior of ³H and ²H in adsorbed water, and the isotope effect. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **36**, 421–426.
- Takamuku, T., Yamagami, M., Wakita, H., Masuda, Y., Yamaguchi, T., 1997. Thermal property, structure, and dynamics of supercooled water in porous silica by calorimetry, neutron scattering, and NMR relaxation. *J. Phys. Chem. B* **101**, 5730–5739.
- Uchida, T., Ebinuma, T., Takeya, S., Nagao, J., Narita, H., 2002. Effects of pore sizes on dissociation temperatures and pressures of methane, carbon dioxide, and propane hydrates in porous media. *J. Phys. Chem. B* **106**, 820–826.
- Wagner, W., Pruß, A., 2002. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Data* **31**, 387–535.

