

Par Sacamol — Travail personnel, CC BY-SA 4.0,  
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=45503008>

# LA DILUTION ISOTOPIQUE

Licence Métrologie Chimique et Nucléaire

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - [www.cea.fr](http://www.cea.fr)

J. AUPIAIS  
CEA, DAM, DIF  
91297 Arpajon

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \cdot \left[ \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right]^{3N} \cdot \int_V \dots \int_V [e^{-\beta V_e(r^N)}] dr_1 \dots dr_N$$
$$Z_N = \frac{Q_N}{N! \Lambda^{3N}} = Z_{id} \cdot \frac{Q_N}{V^N}$$

## Aspects théoriques

La méthode a été inaugurée par Hevesy et Hobbie pour la détermination de traces de plomb (ppm) dans un minerai – **1932**  
*Suivie par d'autres...*

- *Süe (1947) dosage du potassium*
- *Henrique (1946) utilisation  $^{35}\text{S}$  pour dosage dérivés sulfurés et sulfonés*
- *Craig (1951) utilisation  $^{13}\text{C}$  pour dosage pénicilline*
- *Etc.*
- *L'introduction des isotopes stables en géochimie est due, quant à elle, à Rittenberg (1940)*

Über die Ermittlung des Bleigehaltes von Gesteinen.  
 (Beitrag zur Anwendung der Methode der radioaktiven Indikatoren in der analytischen Chemie.)

Von  
 G. v. Hevesy und R. Hobbie.  
 Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität  
 Freiburg i. Br.

[Eingegangen am 23. Dezember 1931.]

Die Kenntnis des Bleigehaltes von Gesteinen ist von hervorragendem geochemischen Interesse. Diese Sachlage hat uns veranlasst, den Bleigehalt von über 200 Gesteinen zu ermitteln<sup>1)</sup>. In dem Folgenden teilen wir den analytischen Weg mit, den wir verfolgt haben, in der Hoffnung, durch diese Mitteilung die Arbeit der Fachgenossen zu erleichtern, die solche Untersuchungen auszuführen gedenken.

Bei der Bestimmung der kleinen in den Gesteinen vorhandenen Bleimengen muss ein besonderes Gewicht darauf gelegt werden, einerseits zu verhindern, dass die Gesteinsproben durch die im Laboratoriumsstaub oder in den verwendeten Chemikalien vorhandenen Bleimengen verunreinigt werden, andererseits, dass das in den Gesteinen vorhandene Blei quantitativ zur Abscheidung gelangt. Um die erstgenannte Störung zu eliminieren, wurden die verwendeten Proben unter besonderen Schutzmaßnahmen pulverisiert und aufbewahrt. Um uns zu vergewissern, dass das gesamte in dem Gestein vorhandene Blei zur Abscheidung gelangt ist, haben wir den Gesteinsproben das Bleisotop Radium D in bekannter Menge zugesetzt; da Blei und Radium D dieselben chemischen Eigenschaften haben, ist eine leicht feststellbare, quantitative Abscheidung vom zugesetzten Radium D gleichbedeutend mit einer quantitativen Abscheidung des Bleis. Sollte die Abscheidung des Radium D nicht quantitativ erfolgt sein, so war die Bleiabscheidung gleichfalls eine mangelhafte, und es lässt sich, falls die Ausbeute der Radium-D-Abscheidung bekannt ist, der Analysenfehler korrigieren. Die Verhältnisse werden am besten durch ein Beispiel erläutert:

Der Gesteinsprobe wird 1 ccm einer Ra D-Nitrat-Lösung zugesetzt, die eingedampft eine Aktivität von 8 Skalenteilen je Minute aufweist,

<sup>1)</sup> Den Herren Professoren H. Schneiderhöhn und A. Holmes sind wir für die Überlassung einer Reihe von Gesteinsproben zu grossem Dank verpflichtet.



George de Hevesy  
 (1885-1966)  
 Prix Nobel de Chimie  
 en **1943**

*Méthode de dosage basée sur le principe d'identité de la composition isotopique d'un élément subissant diverses transformations chimiques, **SI INITIALEMENT** les isotopes se sont trouvés dans des conditions physico-chimiques identiques.*

### Avantages :

La méthode est applicable même si

- les opérations chimiques sont non quantitatives,
- la séparation de l'élément n'est pas complète.

### Conditions opératoires :

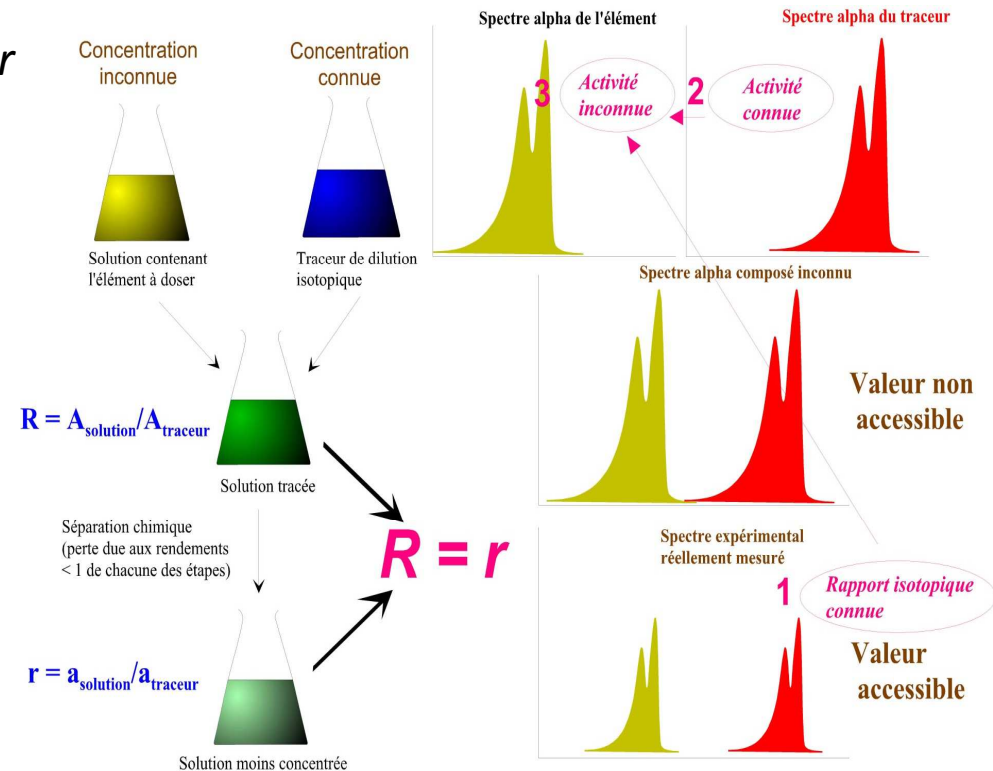
- phases homogènes
- états d'oxydation identiques
- formes chimiques identiques
- échange isotopique réalisé



Les réactions d'échange isotopique sont un cas particulier des **effets isotopiques thermodynamiques**

En dilution isotopique :

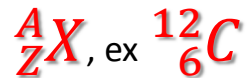
- On néglige complètement les effets isotopiques ( $K = 1$ ).
- On considère l'isotope radioactif (ou lourd) comme un détecteur.
- On admet que les **vitesse d'échange** sont les mêmes pour les atomes isotopiques.



En bref, les échanges isotopiques sont donc considérés comme des substitutions spontanées réciproques d'un atome, électriquement neutre ou chargé, radioactif ou non, dans une entité moléculaire par un autre atome du même nombre atomique et de masse égale ou différente, provenant d'une autre (ou de la même) entité moléculaire.\*

\* Haïssinsky, M. La Chimie Nucléaire et Ses Applications; Masson et Cie: Paris, 1957

Un nucléide est défini par son numéro atomique  $Z$  et son nombre de masse  $A$  :



Son nombre de masse est la somme du nombre de protons  $Z$  et du nombre de neutrons  $N$  :  $A = Z + N$

1 1.0079 <b>H</b> HYDROGÈNE																	18 4.0026 <b>He</b> HÉLIUM						
3 6.941 <b>Li</b> LITHIUM	4 9.0122 <b>Be</b> BÉRYLLIUM																	5 10.811 <b>B</b> BORE	6 12.011 <b>C</b> CARBONE	7 14.007 <b>N</b> AZOTE	8 15.999 <b>O</b> OXYGÈNE	9 18.998 <b>F</b> FLUOR	10 20.180 <b>Ne</b> NÉON
11 22.990 <b>Na</b> SODIUM	12 24.305 <b>Mg</b> MAGNÉSIMUM																	13 26.982 <b>Al</b> ALUMINIUM	14 28.086 <b>Si</b> SILICIUM	15 30.974 <b>P</b> PHOSPHORE	16 32.065 <b>S</b> SOUFRE	17 35.453 <b>Cl</b> CHLORE	18 39.948 <b>Ar</b> ARGON
19 39.098 <b>K</b> POTASSIUM	20 40.078 <b>Ca</b> CALCIUM	21 44.956 <b>Sc</b> SCANDIUM	22 47.867 <b>Ti</b> TITANE	23 50.942 <b>V</b> VANADIUM	24 51.996 <b>Cr</b> CHROME	25 54.938 <b>Mn</b> MANGANÈSE	26 55.845 <b>Fe</b> FER	27 58.933 <b>Co</b> COBALT	28 58.693 <b>Ni</b> NICKEL	29 63.546 <b>Cu</b> CUIVRE	30 65.38 <b>Zn</b> ZINC	31 69.723 <b>Ga</b> GALLIUM	32 72.64 <b>Ge</b> GERMANIUM	33 74.922 <b>As</b> ARSENIC	34 78.96 <b>Se</b> SÉLÉNIUM	35 79.904 <b>Br</b> BROME	36 83.798 <b>Kr</b> KRYPTON						
37 85.468 <b>Rb</b> RUBIDIUM	38 87.62 <b>Sr</b> STRONTIUM	39 88.906 <b>Y</b> YTTRIUM	40 91.224 <b>Zr</b> ZIRCONIUM	41 92.906 <b>Nb</b> NIObIUM	42 95.96 <b>Mo</b> MOLYBDÈNE	43 (98) <b>Tc</b> TECHNÉTIUM	44 101.07 <b>Ru</b> RUTHÉNIUM	45 102.91 <b>Rh</b> RHODIUM	46 106.42 <b>Pd</b> PALLADIUM	47 107.87 <b>Ag</b> ARGENT	48 112.41 <b>Cd</b> CADMIUM	49 114.82 <b>In</b> INDIUM	50 118.71 <b>Sn</b> ETAÏN	51 121.76 <b>Sb</b> ANTIMOÏNE	52 127.60 <b>Te</b> TELLURE	53 126.90 <b>I</b> IODE	54 131.29 <b>Xe</b> XÉNON						
55 132.91 <b>Cs</b> CÉSIIUM	56 137.33 <b>Ba</b> BARYUM	71 174.97 <b>Lu</b> LUTÉTIIUM	72 178.49 <b>Hf</b> HAFNIUM	73 180.95 <b>Ta</b> TANTALE	74 183.84 <b>W</b> TUNGSTÈNE	75 186.21 <b>Re</b> RHÉNIUM	76 190.23 <b>Os</b> OSMIUM	77 192.22 <b>Ir</b> IRIDIUM	78 195.08 <b>Pt</b> PLATINE	79 196.97 <b>Au</b> OR	80 200.59 <b>Hg</b> MERCURE	81 204.38 <b>Tl</b> THALLIUM	82 207.2 <b>Pb</b> PLOMB	83 208.98 <b>Bi</b> BISMUTH	84 (209) <b>Po</b> POLONIUM	85 (210) <b>At</b> ASTATE	86 (222) <b>Rn</b> RADON						
87 (223) <b>Fr</b> FRANCIUM	88 (226) <b>Ra</b> RADIUM	103 (262) <b>Lr</b> LAWRENCIUM	104 (267) <b>Rf</b> RUTHERFORDIUM	105 (268) <b>Db</b> DUBNIUM	106 (271) <b>Sg</b> SEABORGIUM	107 (272) <b>Bh</b> BOHRIUM	108 (277) <b>Hs</b> HASSIUM	109 (276) <b>Mt</b> MEITNERIUM	110 (281) <b>Ds</b> DARMSTADIUM	111 (280) <b>Rg</b> ROENTGENIUM	112 (285) <b>Cn</b> COPERNICIUM	113 (...) <b>Nh</b> NIHONIUM	114 (287) <b>Fl</b> FLEROVIUM	115 (...) <b>Mc</b> MOSCOVIUM	116 (291) <b>Lv</b> LIVERMORIUM	117 (...) <b>Ts</b> TENNESSINE	118 (...) <b>Og</b> OGANESSON						

## LANTHANIDES

57 138.91 <b>La</b> LANTHANE	58 140.12 <b>Ce</b> CÉRIUM	59 140.91 <b>Pr</b> PRASÉODYME	60 144.24 <b>Nd</b> NÉODYME	61 (145) <b>Pm</b> PROMÉTHIUM	62 150.36 <b>Sm</b> SAMARIUM	63 151.96 <b>Eu</b> EUROPIUM	64 157.25 <b>Gd</b> GADOLINIUM	65 158.93 <b>Tb</b> TERBIUM	66 162.50 <b>Dy</b> DYSPROSIUM	67 164.93 <b>Ho</b> HOLMIUM	68 167.26 <b>Er</b> ERBIIUM	69 168.93 <b>Tm</b> THULIUM	70 173.05 <b>Yb</b> YTTERBIUM
---------------------------------------	-------------------------------------	---	--------------------------------------	--	---------------------------------------	---------------------------------------	---	--------------------------------------	---	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--

## ACTINIDES

89 (227) <b>Ac</b> ACTINIUM	90 232.04 <b>Th</b> THORIUM	91 231.04 <b>Pa</b> PROTACTINIUM	92 238.03 <b>U</b> URANIUM	93 (237) <b>Np</b> NEPTUNIUM	94 (244) <b>Pu</b> PLUTONIUM	95 (243) <b>Am</b> AMÉRICIUM	96 (247) <b>Cm</b> CURIUM	97 (247) <b>Bk</b> BERKÉLIUM	98 (251) <b>Cf</b> CALIFORNIUM	99 (252) <b>Es</b> EINSTEINIUM	100 (257) <b>Fm</b> FERMIUM	101 (258) <b>Md</b> MENDELÉVIUM	102 (259) <b>No</b> NOBÉLIUM
--------------------------------------	--------------------------------------	---	-------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------------	---	---	--------------------------------------	--	---------------------------------------

**Nucléon** : désigne un proton ou un neutron.

**Nucl(é)ide** : noyau avec Z et N fixés.

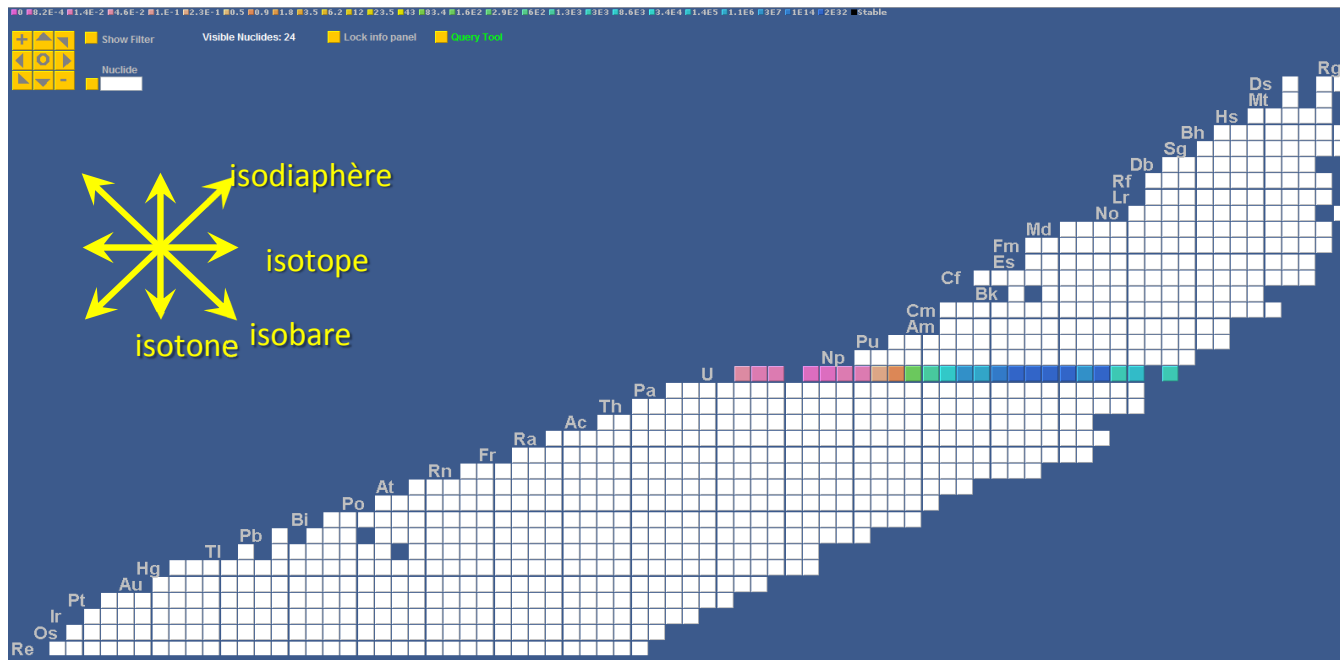
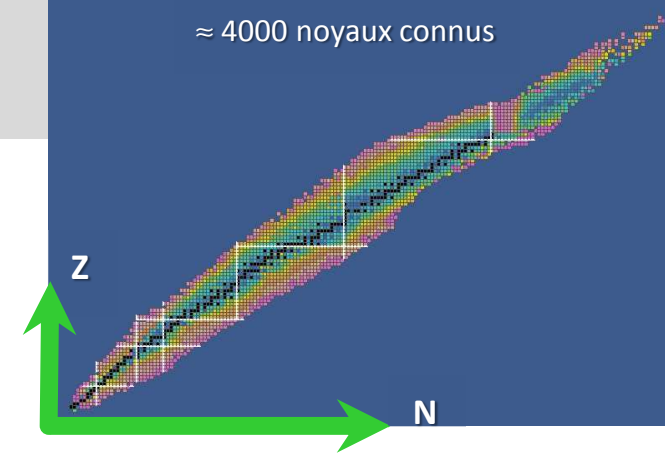
**Isobare** : nuclide ayant un même A, mais avec des Z différents.

**Isotone** : nuclide ayant un même N, mais avec des Z différents.

**Isotope** : nuclide ayant un même Z, mais avec des N différents.

**Isodiaphère** : noyau dont l'excédent de neutrons par rapport aux protons est le même  $N - Z = Cste$  (ex :  $^{238}\text{U}$  et  $^{234}\text{Th}$ ,  $N - Z = 46$ ).

≈ 4000 noyaux connus



il y a 24 isotopes connus de l'uranium de  $^{217}\text{U}$  à  $^{242}\text{U}$ .

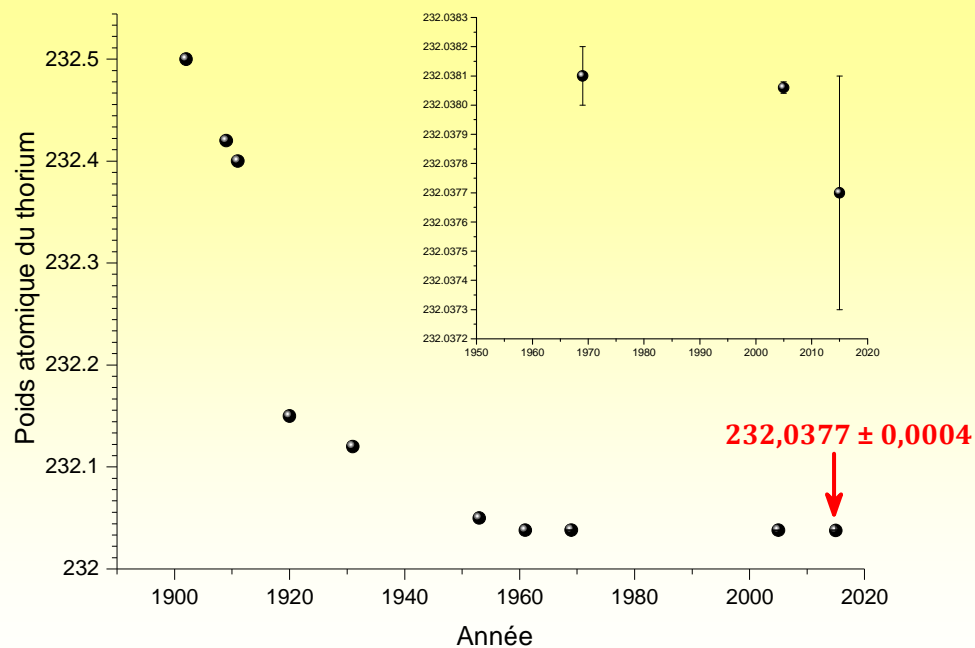
- **Poids atomique** (masse atomique relative) d'un isotope  ${}^iE$  de masse atomique  $m_a$  dans un matériau  $P$  est :

$$A_r({}^iE)_P = \frac{m_a({}^iE)_P}{m_a({}^{12}C)/12}$$

**Poids atomique** d'un élément  $E$  dans un matériau  $P$  est :

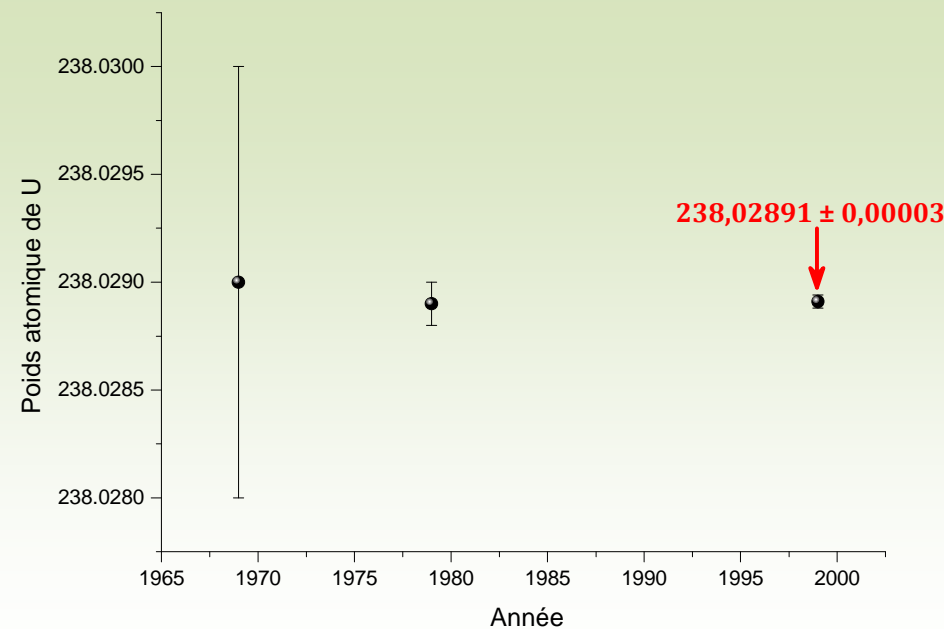
$$A_r(E)_P = \sum A_r({}^iE) \times \mathbf{x}({}^iE)_P$$

**Abondance isotopique**



$$^{232}_{90}\text{Th}$$

90	thorium	Th
91	protactinium	Pa
92	uranium	U



$$^{238}_{92}\text{U}$$

230*	230.033 13(2)
232*	232.038 06(2)
231*	231.035 88(2)
233	233.040 25(2)
233	233.039 64(2)
234*	234.040 95(2)
235*	235.043 93(2)
236	236.045 57(2)
238*	238.050 79(2)

Meija J. et al: Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) Pure Appl. Chem. 88(3) (2016) 265-291



$$R = \frac{\text{teneur de l'isotope rare}}{\text{teneur de l'isotope abondant}}$$

$$^{13}R(\text{CO}_2) = \frac{[^{13}\text{CO}_2]}{[^{12}\text{CO}_2]} \quad ^{18}R(\text{CO}_2) = \frac{[\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}]}{[\text{C}^{16}\text{O}_2]}$$



Ne pas confondre rapport isotopique et concentration isotopique

$$\frac{[^{13}\text{CO}_2]}{[^{13}\text{CO}_2] + [^{12}\text{CO}_2]} = \frac{[^{13}\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2]} = \frac{^{13}R}{1 + ^{13}R}$$

Z	E	A	Observed interval of isotope-abundance variation in natural materials (isotope-amount fraction, x)	Annotations	Best measurement of isotopic abundances from a single terrestrial source (isotope-amount fraction, x)	Refs.	Material	Representative isotopic abundance (isotope-amount fraction, x)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
					0.306 422(13)			0.3064(2)
					0.284 259(62)			0.2843(19)
75	Re	185			0.373 98(16) 2s C	[74]	NIST SRM 989*	0.3740(5)
		187			0.626 02(16)			0.6260(5)
76	Os	184		g	0.000 197(5) 1s N	[75]	K <sub>2</sub> O <sub>s</sub>	0.0002(2)
		186			0.015 859(44)			0.0159(64)
		187			0.019 644(12)			0.0196(17)
		188			0.132 434(19)			0.1324(27)
		189			0.161 466(16)			0.1615(23)
		190			0.262 584(14)			0.2626(20)
		192			0.407 815(22)			0.4078(32)
77	Ir	191			0.372 72(15) 1s N	[76]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> JrCl <sub>6</sub>	0.373(2)
		193			0.627 28(15)			0.627(2)
78	Pt	190			0.000 12(1) 1s F	[77]	IRMM-010*	0.000 12(2)
		192			0.007 82(8)			0.007 82(24)
		194			0.328 64(140)			0.328 64(410)
		195			0.337 75(79)			0.337 75(240)
		196			0.252 11(110)			0.252 11(340)
		198			0.073 57(43)			0.073 56(130)
79	Au	197			1	[15]		1
80	Hg	196			0.001 55(4) 2u <sub>c</sub> F	[78]	NRC NIMS-1*	0.0015(1)
		198			0.100 38(10)			0.1004(3)
		199			0.169 38(9)			0.1694(12)
		200			0.231 38(6)			0.2314(9)
		201			0.131 70(12)			0.1317(9)
		202			0.297 43(9)			0.2974(13)
		204			0.068 18(6)			0.0682(4)
81	Tl	203	[0.2944, 0.2959]		0.295 24(9) 2s C	[79]	NIST SRM 997*	[0.2944, 0.2959]
		205	[0.7041, 0.7056]		0.704 76(9)			[0.7041, 0.7056]
82	Pb	204	[0.0104, 0.0165]	g, r	0.014 245(12) 2s C	[80]	NIST SRM 981*	0.014(6)
		206	[0.2084, 0.2748]		0.241 447(57)			0.241(30)
		207	[0.1762, 0.2365]		0.220 827(27)			0.221(50)
		208	[0.5128, 0.5621]		0.523 481(86)			0.524(70)
83	Bi	209			1	[15]		1
84	Po	-			-			-
85	At	-			-			-
90	Th	230	[0.000 000, 0.000 400]		0.000 011 38(2) 2u <sub>c</sub> C	[81]	IRMM-036*	0.0002(2)
		232	[0.999 600, 1.000 000]		0.999 988 62(2)			0.9998(2)
91	Pa	231			1	[82]		1
92	U	234	[0.000 008, 0.000 059]	g, m	0.000 0542(4) 2s C	[83]	Namibian ore	0.000 054(5)
		235	[0.002 089, 0.007 207]		0.007 2041(36)			0.007 204(6)
		238	[0.992 739, 0.997 879]		0.992 7417(36)			0.992 742(10)

\*Materials depleted in lithium-6 are common sources of commercial laboratory shelf reagents which is the reason for the wide interval of isotopic abundances given.

Meija J. et al: Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)  
Pure Appl. Chem. 88(3) (2016) 293-306

En raison des très faibles valeurs rencontrées, les compositions isotopiques sont généralement exprimées en  $\delta$ , qui correspondent aux déviations par rapport à une valeur standard.

$$\delta = \frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1$$

Dans l'eau du cycle hydrologique, les échelles de valeur de  $^2\text{H}/^1\text{H}$  et  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  sont :

$$-450\text{‰} < ^2\delta < +100\text{‰}$$

$$-50\text{‰} < ^{18}\delta < +50\text{‰}$$

La composition estimée de l'eau juvénile (originale du manteau terrestre) est :

$$^2\delta_{\text{VSMOW}} = \sim -60\text{‰}$$

$$^{18}\delta_{\text{VSMOW}} = \sim +5\text{‰}$$

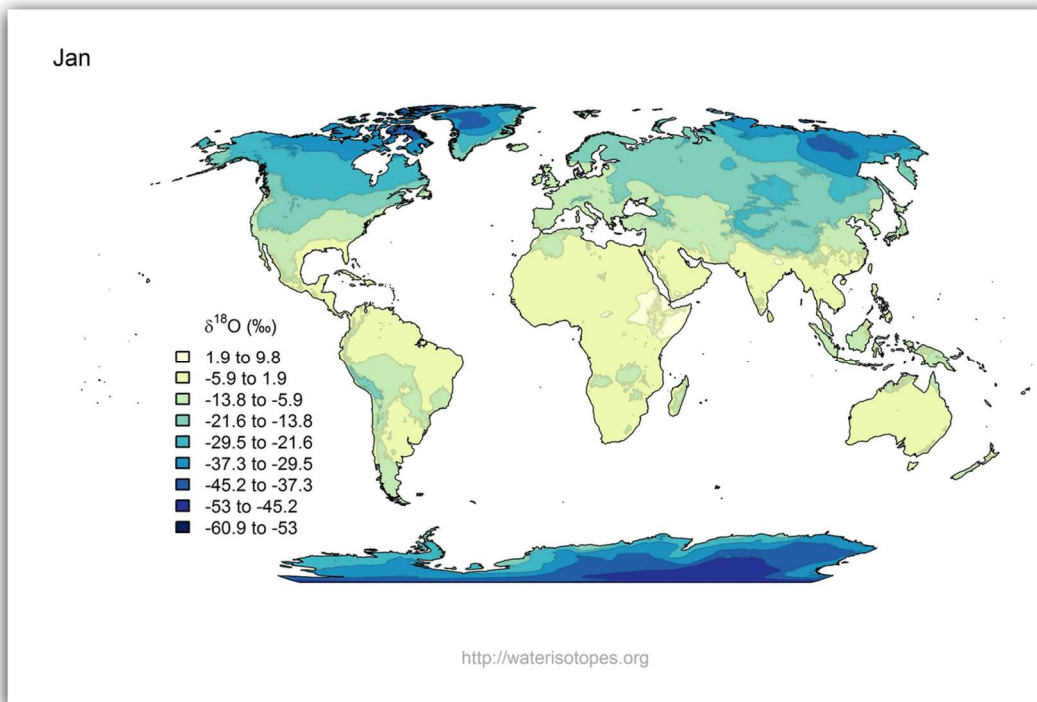


Table 3.6 International Standard of Isotope Ratios

Isotopes	Name of Standard	Notation of Standard	$R_{\text{standard}}$
D/ $^1\text{H}$	Vienna Standard Mean Ocean Water	VSMOW	0.00015575
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	Vienna Standard Mean Ocean Water	VSMOW	0.0020052
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Vienna Pee Dee Belemnite (carbonate rock)	VPDB	0.0112372
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	Air (free of all anthropogenic impurities)	AIR	0.003676
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	Canyon Diablo Troilite (meteorite)	CDT	0.045005

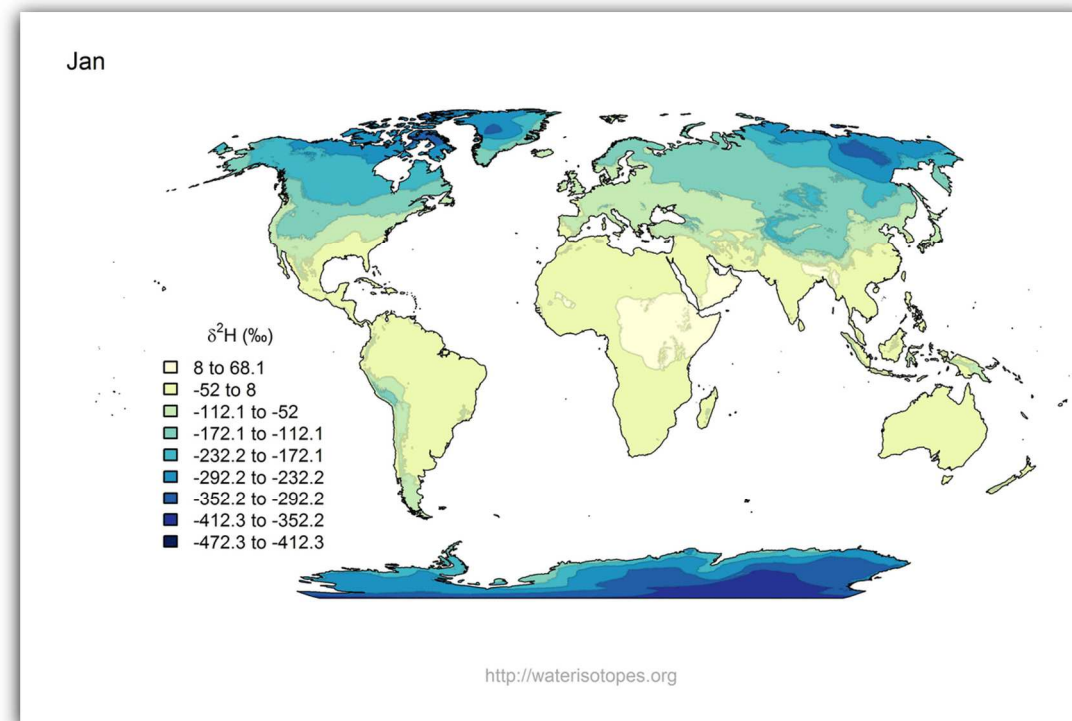
Remarque :  $\delta$  est habituellement très petit, il est donné en ‰.





↑  
Fractionnement isotopique de O

Fractionnement isotopique de H



**Définition** : *Le fractionnement isotopique est le phénomène physique ou chimique qui modifie la composition isotopique d'un composé.*

### **1) Fractionnement dépendant de la masse (FDM)**

- Fractionnement thermodynamique (physique ou chimique) – systèmes à l'équilibre
- Fractionnement cinétique (réactions (bio)chimiques à sens unique)

### **2) Fractionnement indépendant de la masse (FIM)**

- NFS (Nuclear Field Shift)
- MIE (Magnetic Isotope Effect)

Fonction de partition moléculaire ou atomique  $Q$  : *c'est la somme de tous les états moléculaires ou atomiques qui inclut,*

- *la translation,*
- *la rotation,*
- *la vibration,*
- *les états électroniques,*
- *les états de spin,*

*et détermine ainsi l'état d'énergie du système.*

$$Q = \sum_l g_l e^{-\beta E_l} \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{kT}$$

On peut séparer l'énergie d'un microétat en plusieurs contributions indépendantes. La fonction de partition peut alors s'exprimer comme le produit de fonctions de partition calculées pour chacune des contributions, soit :

$$Q = q_{trans}(T)q_{rot}(T)q_{vib}(T)$$

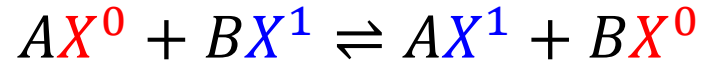
Exemples d'expressions analytiques molaires :

$$1- q_{trans} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$2- q_{rot} = e^{-h^2 J(J+1) / (8\pi^2 I kT)} \quad (\text{linéaire})$$

$$3- q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-hv/kT}}$$

$$4- q_{élect.} = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (\text{moléculaire})$$



A l'équilibre :

$$\alpha = K(T) = \frac{[AX^1][BX^0]}{[AX^0][BX^1]} = \frac{R_{AX}}{R_{BX}} = \frac{q_{AX^1}q_{BX^0}}{q_{AX^0}q_{BX^1}}$$

• *L'effet isotopique à l'équilibre est dépendant de la température (T) :*

$$q = q_{trans}(T)q_{rot}(T)q_{vib}(T)$$

• Approximation :  $\alpha = Ae^{\frac{B}{T}}$ , où les coefficients A et B ne dépendent pas de la température mais contiennent toutes les quantités thermiquement indépendantes (masse, fréquence de vibration).

- *les molécules les plus lourdes ont une vitesse de diffusion plus faible.*
- *la fréquence de collision avec les autres molécules est plus faible pour les molécules les plus lourdes ; c.à.d. les molécules légères réagissent plus vite.*
- *Les molécules les plus lourdes ont généralement des énergies de liaison plus fortes.*
- ***les effets isotopiques disparaissent quand les températures sont suffisamment élevées.***
- ***l'isotope lourd se retrouve préférentiellement dans le composé chimique dans lequel il est le plus fortement lié.***

TABLEAU IX, 5.  
Constantes d'équilibre de réactions d'échange à 25°.

RÉACTION	K expérim.	K théorique.
$H_2 + D_2 = 2 HD$	3,28	3,33
$H_2 + T_2 = 2 HT$		2,56
$H_2O + D_2O = 2 HDO (g)$		3,27
$H_2O + T_2O = 2 HTO (g)$		3,42
$HD + H_2O = HDO + H_2$	3,7	3,78
$HT + H_2O = HTO + H_2$	6,26	6,19
$H_2 + DCl = HCl + HD (117^\circ C)$	1,45	1,53
$PH_2D + H_2O = PH_3 + HDO (g) (22)$		1,52
$^{12}CO_2 + ^{13}CO = ^{13}CO_2 + ^{12}CO (23)$		1,086
$^{12}CO_3^{2-}(aq) + ^{13}CO_2(g) = ^{13}CO_3^{2-}(aq) + ^{12}CO_2(g) (0^\circ C)$	1,017	1,016
$^{12}CO_3^{2-}(aq) + ^{14}CO_2(g) = ^{14}CO_3^{2-}(aq) + ^{12}CO_2(g) (0^\circ C)$		1,024
$H^{12}CN (g) + ^{13}CN^- (aq) = H^{13}CN (g) + ^{12}CN^- (aq) (18^\circ C)$	1,026	1,030
$^{15}NH_3 (g) + ^{14}NH_4^+ (aq) = ^{14}NH_3 + ^{15}NH_4^+ (aq)$	1,034	1,035
$^{15}NO_2^- + ^{14}NO_3^- = ^{14}NO_2^- + ^{15}NO_3^-$		1,09
$1/2 C^{16}O_2 + H_2^{18}O = 1/2 C^{18}O_2 + H_2^{16}O (0^\circ C)$	1,046	1,044
$1/3 C^{16}O_3^{2-} + H_2^{18}O = 1/3 C^{18}O_3^{2-} + H_2^{16}O (0^\circ C)$	1,036	1,033
$^{34}SO_2 (g) + H^{32}SO_3^- (aq) = ^{32}SO_2 (g) + H^{34}SO_3^- (aq)$		1,019
$^{36}SO_2 (g) + H^{32}SO_3^- (aq) = ^{32}SO_2 (g) + H^{36}SO_3^- (aq)$	1,043	1,039
$^{37}ClO_3^- + ^{35}ClO_4^- = ^{35}ClO_3^- + ^{37}ClO_4^-$		1,035
$^{35}Cl^{37}Cl (g) + ^{35}ClO_3^- (aq) = ^{35}Cl^{35}Cl (g) + ^{37}ClO_3^- (aq)$		1,077
$^{79}Br^{81}Br + ^{79}BrO_3^- = ^{79}Br^{79}Br + ^{81}BrO_3^-$		1,007
$^{127}I^{129}I + ^{127}IO_3^- = ^{127}I^{127}I + ^{129}IO_3^-$		1,0028
$^{127}I^{131}I + ^{127}IO_3^- = ^{127}I^{127}I + ^{131}IO_3^- (24)$		1,005

Rappel : en dilution isotopique, la constante d'échange isotopique est négligée cad  $K = 1$  !

Vrai pour les éléments lourds !

On constate que la théorie (FDM) décrit très bien le fractionnement isotopique !

## Loi de Mc Kay

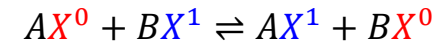
$$\ln(1 - F) = -Rt \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_B} \right)$$

$F$  fraction des atomes qui ont été échangés au temps  $t$

$R$  taux d'échange (unité : concentration par unité de temps)

$C_A$  concentration de  $AX$

$C_B$  concentration de  $BX$



## Exemple



Conditions : HCl 0,1 M,  $[^{238}\text{UO}_2^{2+}]^0 = [^{230}\text{U}^{4+}]^0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$  M

Le temps de  $\frac{1}{2}$  réaction est  $\tau = 2 \frac{h}{\ln 2}$

$$\tau = \frac{2 \text{ h}}{\ln 2 \cdot k ([^{238}\text{UO}_2^{2+}] + [^{230}\text{U}^{4+}])}$$

Il vient donc  $k = \frac{2 \text{ h}}{\tau \ln 2} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \text{ min}^{-1}$

Le taux d'échange est habituellement défini par :

$$R = k [^{238}\text{UO}_2^{2+}] \times [^{230}\text{U}^{4+}]$$

$$R = \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$$



- La justification thermodynamique de l'échange isotopique est une **augmentation de l'entropie à l'équilibre** (quand tous les isotopes sont uniformément distribués parmi tous les réactifs).

*Puisque l'état initial et l'état final sont à peu près les mêmes :*

$$\Delta G = -T\Delta S ; \Delta H \simeq 0.$$

- A l'équilibre, la constante d'échange isotopique est très proche de 1

$$\alpha = K(T) \approx 1.$$

- Les cinétiques d'échange isotopique sont des cinétiques du premier-ordre.

Les vitesses de réaction de molécules isotopiques présentent souvent de petites différences qui sont dues aux différences des énergies d'activation.

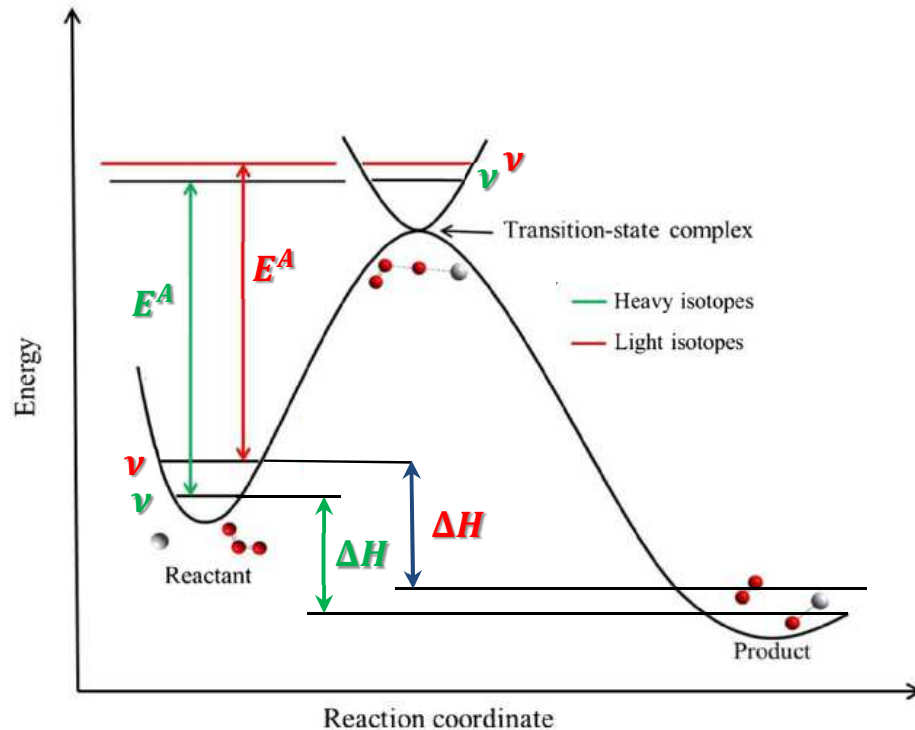


TABLEAU IX, 7.  
Effets isotopiques cinétiques.

RÉACTION	$t^{\circ} \text{C}$	EXPÉRIM.	THÉOR.
$\text{H}^{14}\text{COOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_2\text{O} + {}^{14}\text{CO}$	0	$k_{14}/k_{12} = 0,89$	0,88
${}^{13}\text{COOH} \xrightarrow{k_2} {}^{13}\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ $\downarrow$ $\text{COOH} \xrightarrow{k_3} \text{CO}_2 + {}^{13}\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ <i>id. avec <math>{}^{14}\text{C}</math></i>	100	$k_2/k_3 = 1,027-1,033$	1,023-1,03
${}^{13}\text{CO} + \text{O}_2$ (combustion hétérogène) <i>id. avec <math>{}^{14}\text{C}</math></i>	~ 600	$k_{13}/k_{12} = 0,985$ $k_{14}/k_{12} = 0,959$	0,983 0,966
$\text{CH}_3 \begin{cases} {}^{13}\text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{COH}$ <i>id. avec <math>{}^{14}\text{C}</math></i>	138	$k_{12}/k_{13} = 1,028$	1,021
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3 \xrightarrow{{}^{13}\text{CO}_2\text{H}} \text{CO}_2$ $+ \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3$ <i>id. avec <math>{}^{14}\text{C}</math></i>	60	$k_{12}/k_{13} = 1,038$	1,041
$(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot {}^{14}\text{CO})_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot {}^{14}\text{CO})_2 + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	30	$k_{12}/k_{14} = 1,127$	1,043
Hydrolyse $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ urée $(\text{H}_2\text{N} - {}^{13}\text{CO} - \text{NH}_2)$ <i>avec <math>{}^{14}\text{C}</math></i>	20	$k_{11}/k_{12} = 0,86$	0,86-0,88
$\text{CH}_3 \xrightarrow{{}^{14}\text{CO}_2\text{H}} {}^{14}\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	25	$k_{12}/k_{14} = 1,06$	1,075
$\text{Cl}_3\text{C}^{13}\text{CO}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{CHCl}_3 + {}^{13}\text{CO}_3\text{H}^-$ $\text{BaOH} + {}^{13}\text{CO}_2$	70	$k_{12}/k_{13} = 1,034$	1,04
Polymérisation du styrène et du chlorure de vinyle.	25	$k_{14}/k_{12} = 0,93$	
${}^{14}\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3 + 2 \text{NaOH} + \text{I}_2$ $= \text{NaI} + \text{CH}_3\text{I} + {}^{14}\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$		$k_{14}/k_{12} = 1,03-1,06$	
Acide <i>o</i> -benzylbenzoïque $\rightarrow$ anthraquinone.	100	$k_{14}/k_{12} = 1,074$	
Désamination de la phtalamide, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}^{15}\text{NH}_2)_2$	136	$k_2/k_3 = 1,015$	1,016
$\text{NH}_4\text{N}^{18}\text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	220	$k_{16}/k_{18} = 1,023$	1,026
Réduction $\text{H}_2\text{O}^{18}\text{O}$ par $\text{Fe}^{++}, \text{Cr}^{++}, \text{Cu}^{++}, \text{Sn}^{++}$	25	$k_{18}/k_{16} = 0,93-0,95$	0,939

- Le fractionnement cinétique concerne des réactions (bio)chimiques irréversibles et est défini comme le rapport entre les rapports isotopiques du composé d'origine et le nouveau composé formé (**le nouveau par rapport à l'ancien**).

- *Les effets isotopiques cinétiques sont généralement plus importants que les effets isotopiques d'équilibre.*
- *A l'instar des effets d'équilibre, ils diminuent de manière exponentielle avec l'augmentation de la température.*

- les molécules contenant les isotopes plus légers sont plus mobiles que celles contenant les isotopes lourds.
- les liaisons chimiques sont plus fortes avec les atomes lourds qu'avec les atomes légers correspondants.

✓ Ex : la probabilité de rupture de liaison est plus grande pour l'isotope X (**léger**) que pour le même composé contenant <sup>\*</sup>X (**lourd**). Si au cours d'une réaction chimique, il y a une étape de rupture d'une liaison Y-X, très probablement le produit final **sera appauvri en <sup>\*</sup>X** par rapport au produit de départ.

$$\frac{k}{k^*} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\mu}} e^{-\frac{(E-E^*)}{RT}} \Rightarrow \frac{k}{k^*} > 1$$

$\mu, \mu^*$  masses réduites

Les réactions enzymatiques, processus irréversibles, sont souvent à l'origine des fractionnements importants observés.

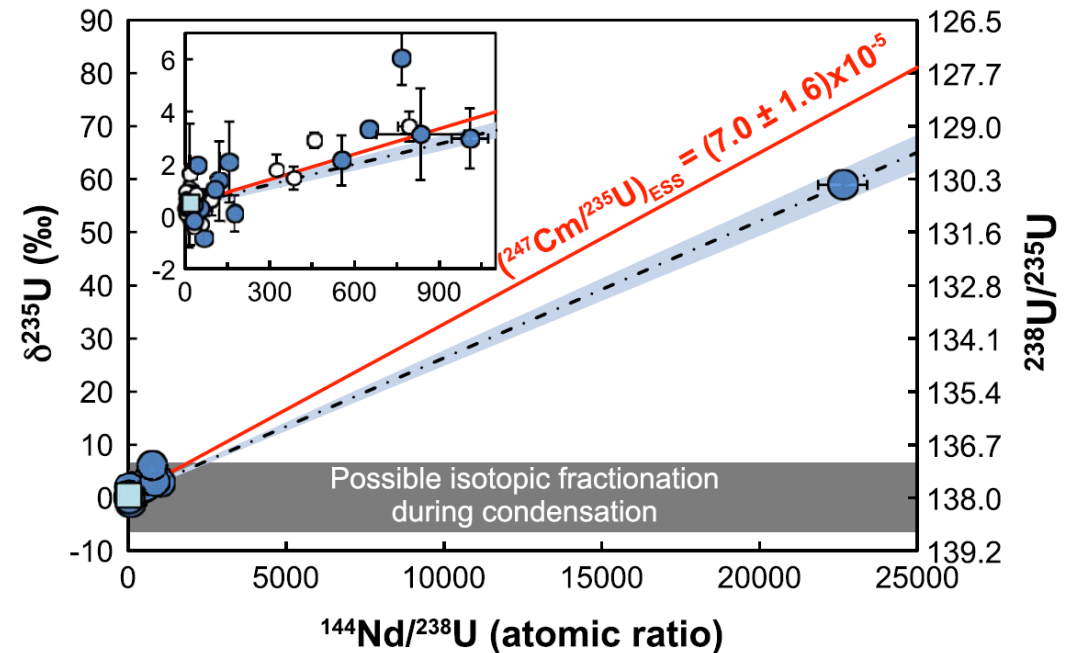
<i>Réactions</i>		<i>Degré de fractionnement (‰)</i>	
<i>Photosynthèse</i>	$6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6 \text{ O}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{sucres}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	-17 / -5
<i>Réduction du sulfate</i>	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 8 \text{ e}^- + 8 \text{ H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} - \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$	+20/30
<i>Méthanogènes</i>	$\text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 8 \text{ e}^- + 8 \text{ H}^+$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	-80

## But : déterminer l'âge du système solaire

- Problème : variations trop grandes de  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  dans les météorites
- Hypothèse : fractionnement isotopique cinétique de U ou décroissance de  $^{247}\text{Cm}$  ( $T_{1/2} = 15,6$  Ma) ?

## Décroissance de $^{247}\text{Cm}$ !

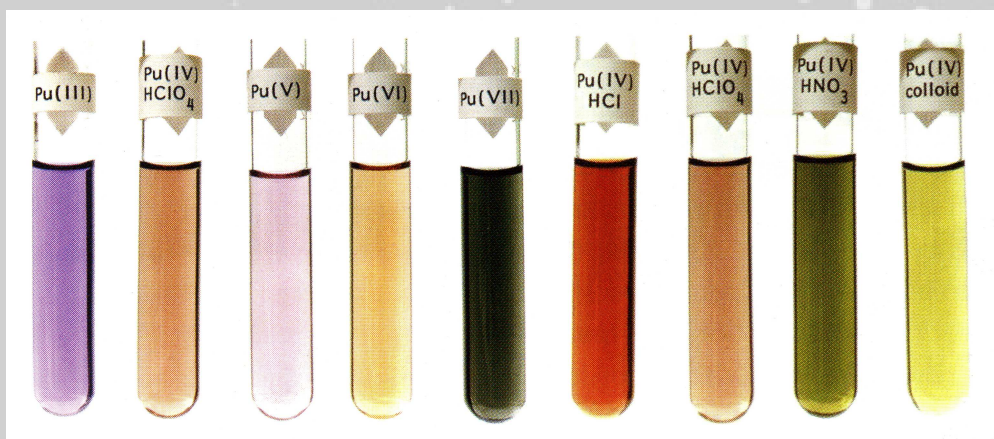
Sur terre :  $^{235}\delta = 1,5 - 2\text{‰}$



La théorie cinétique des gaz prédit un fractionnement dépendant de la masse pour la condensation de U de **6‰** au maximum.

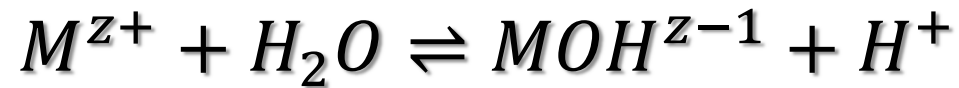
## Conditions opératoires :

- phases homogènes
- états d'oxydation identiques
- formes chimiques identiques
- échange isotopique réalisé



## Chimie des actinides

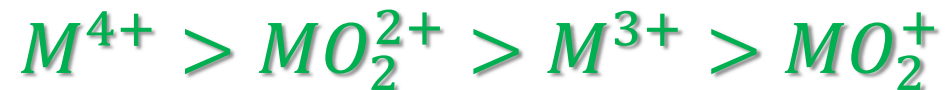
- Formation de complexe hydroxomononucléaire :



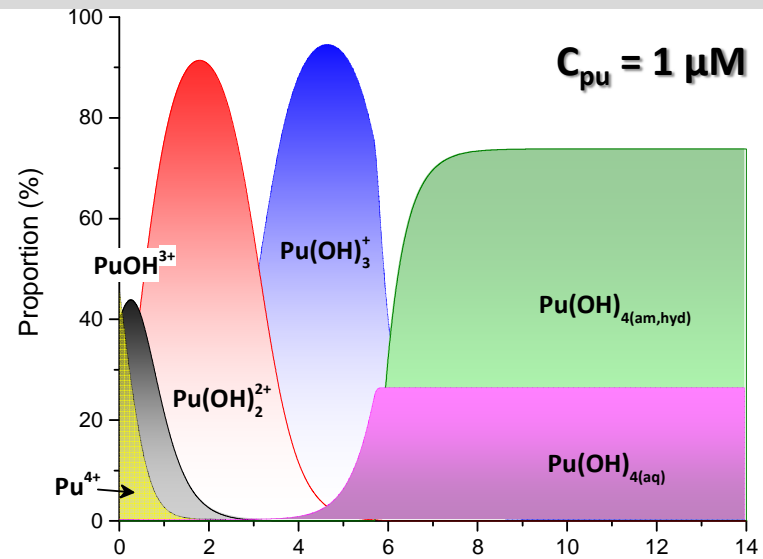
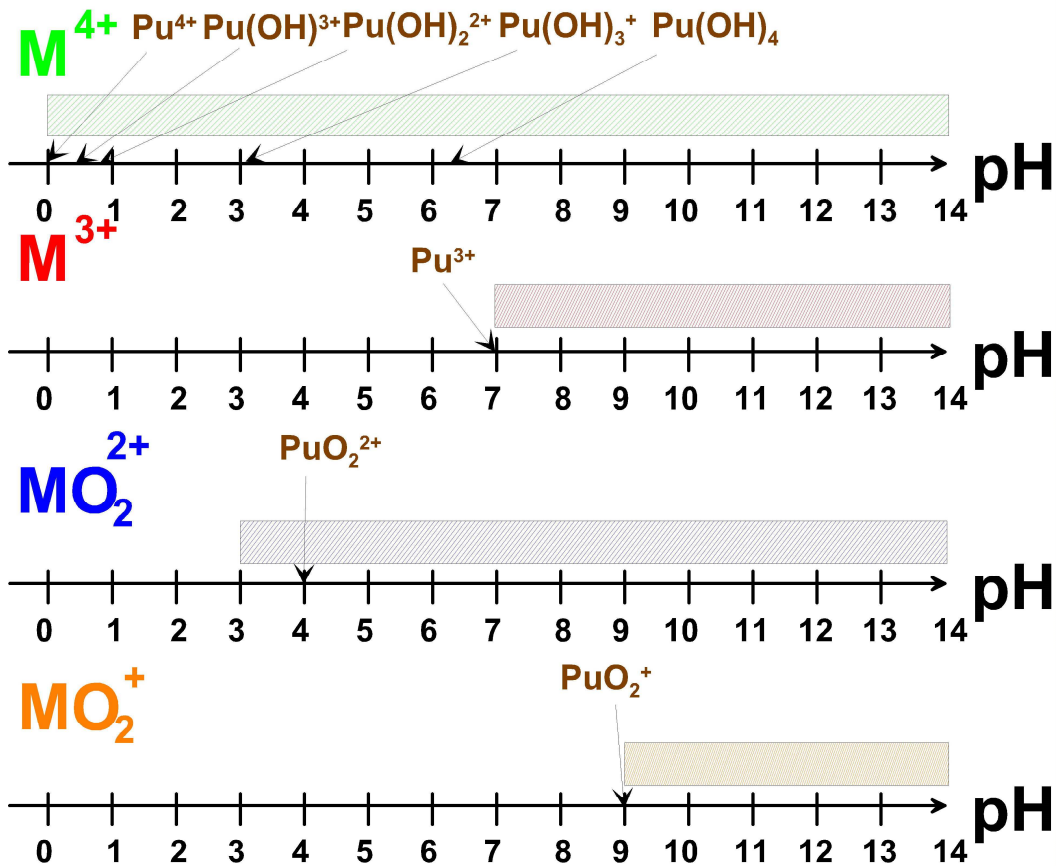
- Formation de complexe hydroxopolynucléaire :



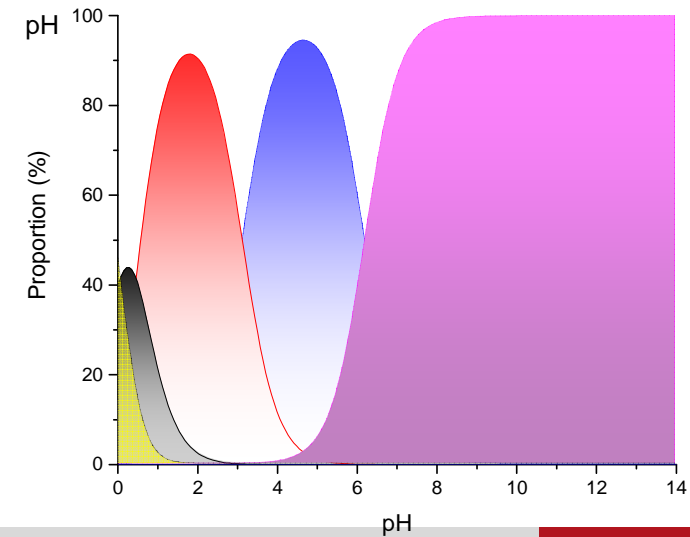
- Aptitude à l'hydrolyse :







**C<sub>pu</sub> = 1 nM**



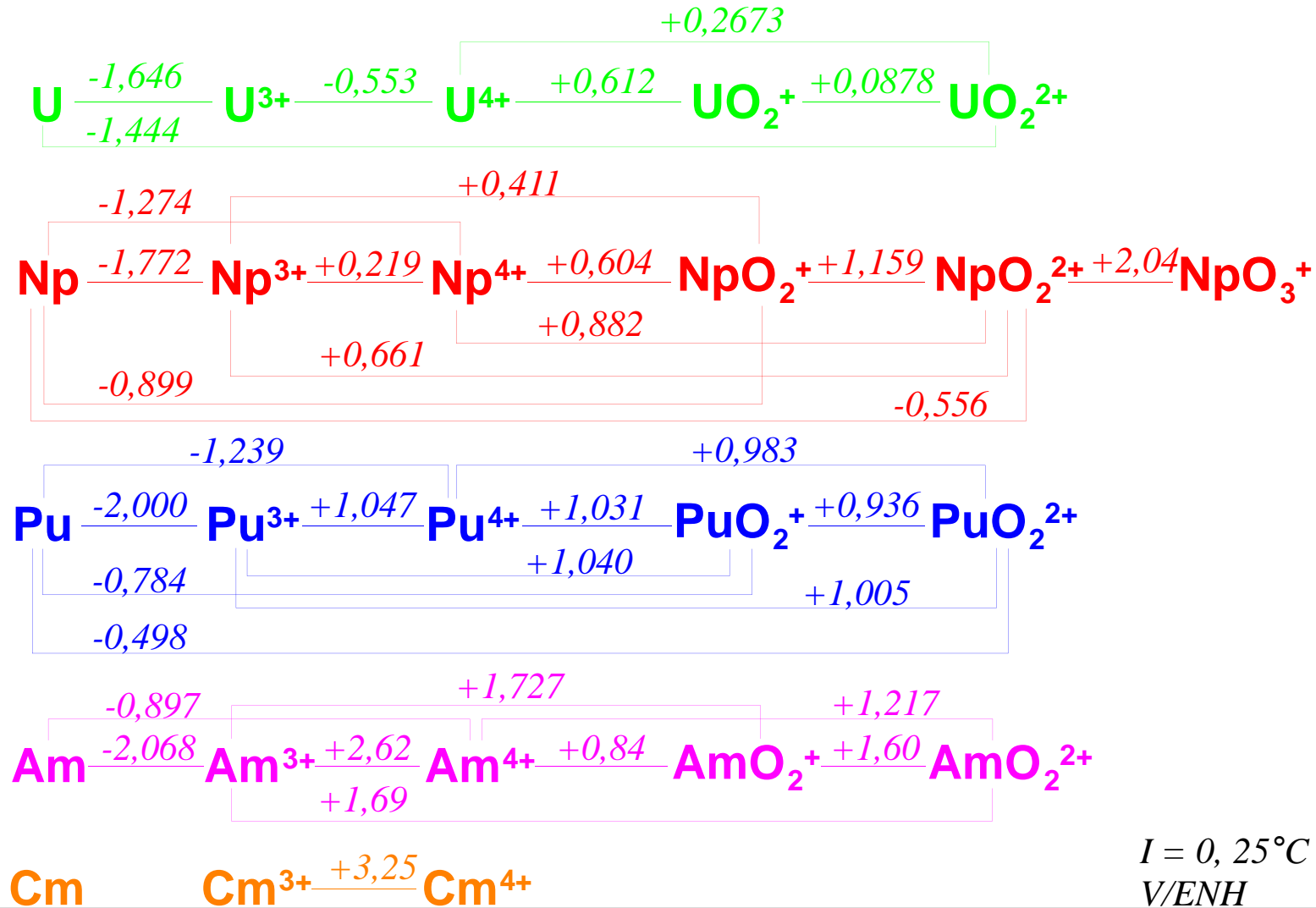
- Rappels :
  - Oxydation : **perte d'électron(s)**  
 $Red \rightarrow Ox + ne^-$
  - Réduction : **gain d'électron(s)**  
 $Ox + ne^- \rightarrow Red$
  - Les électrons peuvent être échangés par :
    - électrolyse
    - réaction chimique

- Définition d'un couple redox :

Un couple redox lie deux espèces chimiques d'un même élément et de nombre d'oxydation différent. Il est caractérisé par un potentiel normal d'oxydo-réduction ( $E^0$ ) défini par la loi de Nernst pour la réaction de réduction.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$

$E^0$  est définie dans les conditions standards, à savoir pH = 0 et  $[Ox] = [Red] = 1M$



$I = 0, 25^\circ\text{C}$   
V/ENH

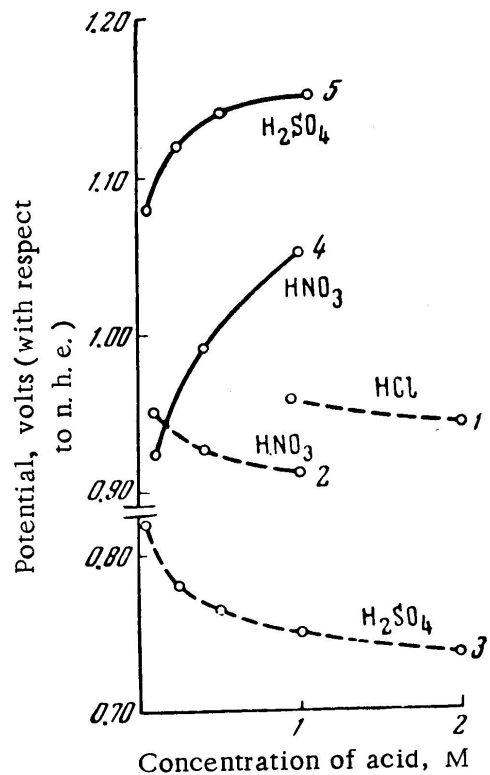


FIGURE 14. Potentials of Pu (IV)/Pu (III) and Pu (VI)/Pu (IV) as a function of the concentration of HCl, HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

1 - 3 - Pu (IV)/ Pu (III); 4, 5 - Pu (VI)/ Pu (IV).

*Potential Standard I = 0, 25°C, 1 bar*

Pu(VI)	Pu(IV)	
		→ V/ENH
<b>0,983</b>	<b>1,047</b>	
Pu(IV)	Pu(III)	
Pu(IV)	Pu(VI)	
		→ V/ENH
<b>0,9821</b>	<b>1,043</b>	
Pu(III)	Pu(IV)	

*Potential formel HClO<sub>4</sub> 1 M, 25°C, 1 bar*



Exemple :  $2PuO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons Pu^{4+} + PuO_2^{2+} + 2H_2O$ .

$Pu^V$  dismute en milieu acide mais est particulièrement stable dans l'eau de mer où il est l'espèce dominante (env. 75 %).

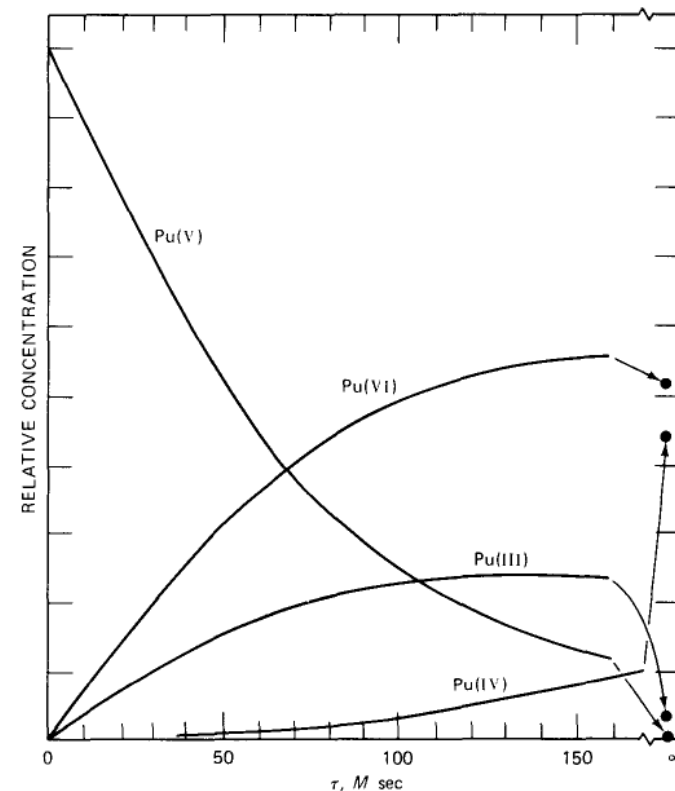
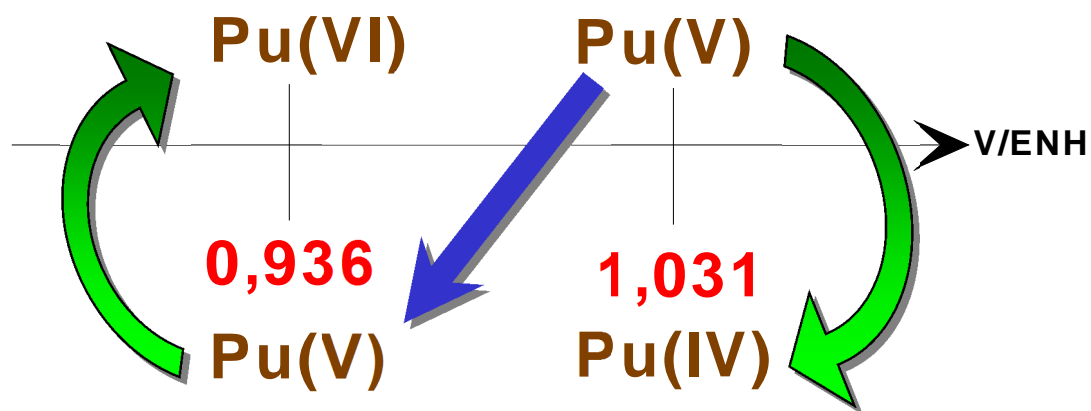


Fig. 4.2 The course of the disproportionation of  $Pu(V)$  in  $1 M HClO_4$  at  $25^\circ C$ .

Newton T.W. *The Kinetics of the Oxidation-Reduction Reactions of U, Np, Pu and Am in Aqueous Solution*, TID-26506 (1975)

Remarque : la réaction inverse s'appelle **remutation**.

89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
												I		
					II	II	II	II	II	II	II	II	II	
			III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III
	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
			VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI
			VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII

Annotations:

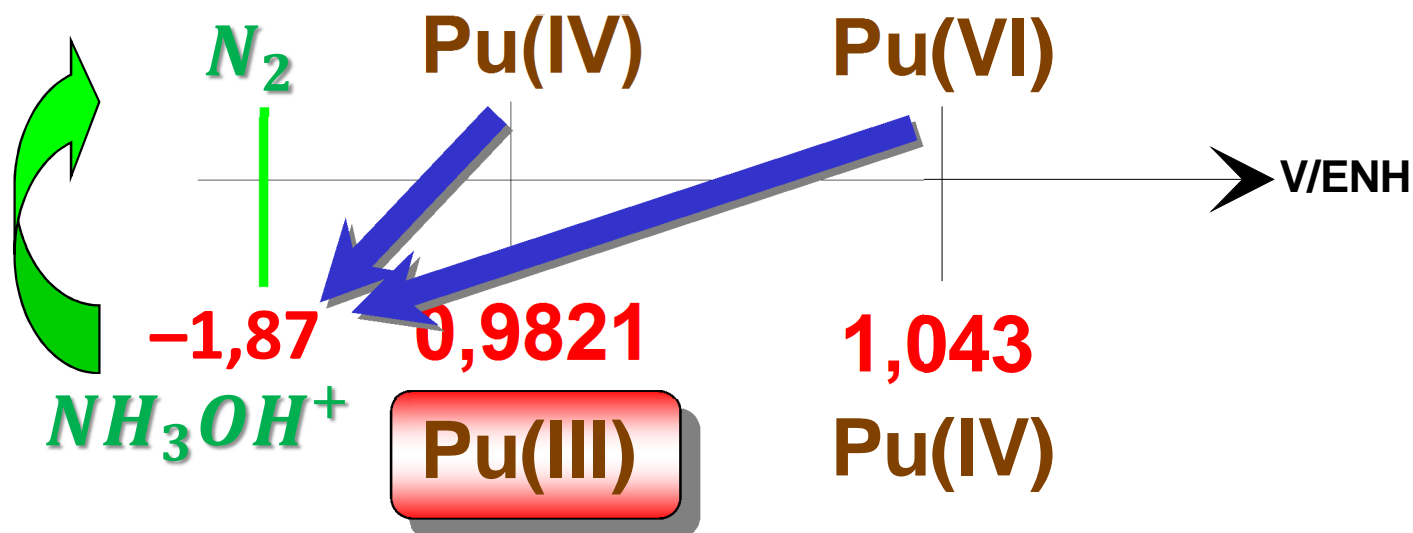
- eau pure → (pointing to the III oxidation state in the green box)
- ← Milieu très complexant (pointing to the IV oxidation state in the green box)
- ← Milieu basique (pointing to the VII oxidation state in the green box)

● Degré d'oxydation le plus stable en milieu acide

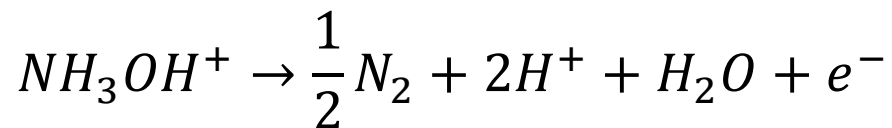
I Degré d'oxydation inusuel ( en sel fondu, à l'échelle des indicateurs, état gazeux, par  $\beta$ )

Exemple : solution de plutonium âgée → présence très probable de Pu<sup>III</sup>, Pu<sup>IV</sup> et Pu<sup>VI</sup> (dismutation)

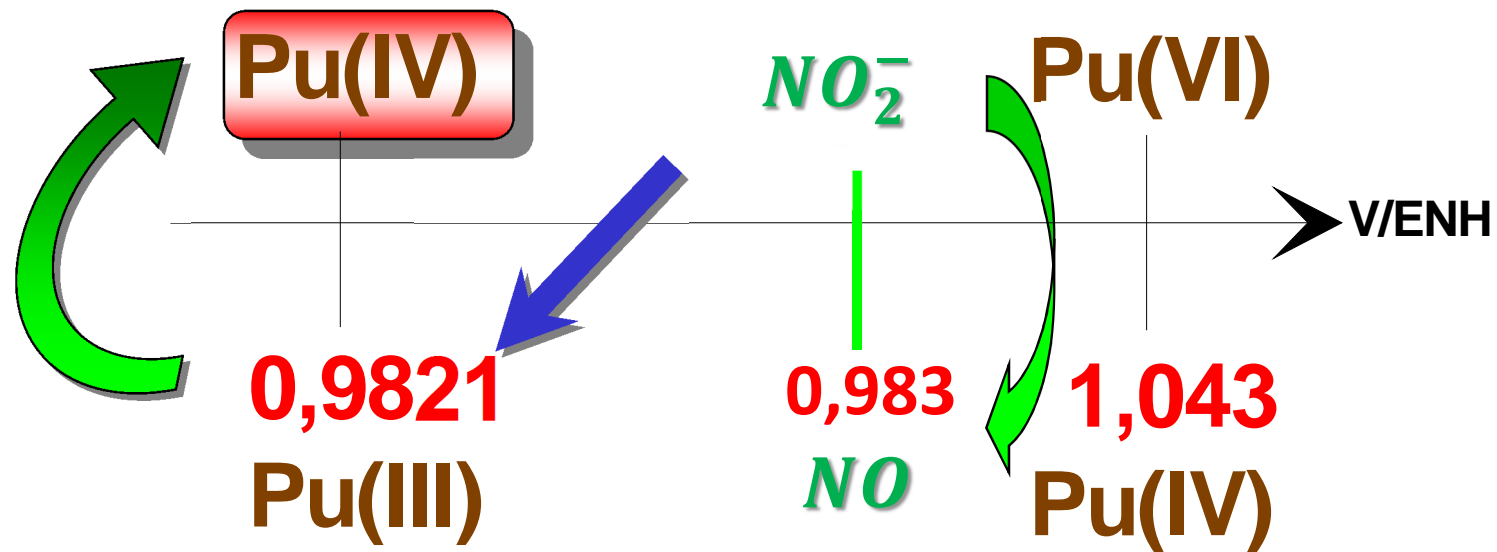
Objectif : obtenir la valence la plus stable en solution, cad **Pu<sup>IV</sup>**



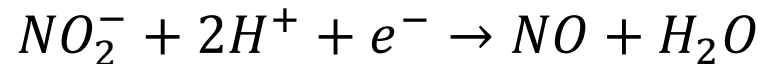
Exemple de réducteur : chlorhydrate d'hydroxylamine,  $E^0 = -1,87 \text{ V(ENH)}$







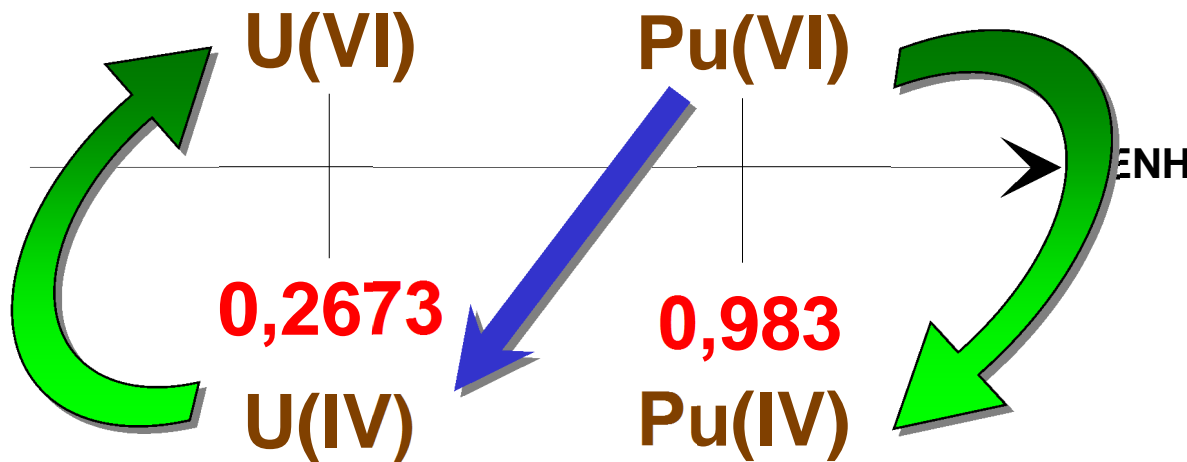
Exemple d'oxydant : nitrite de sodium,  $E^0 = 0,983 \text{ V(ENH)}$





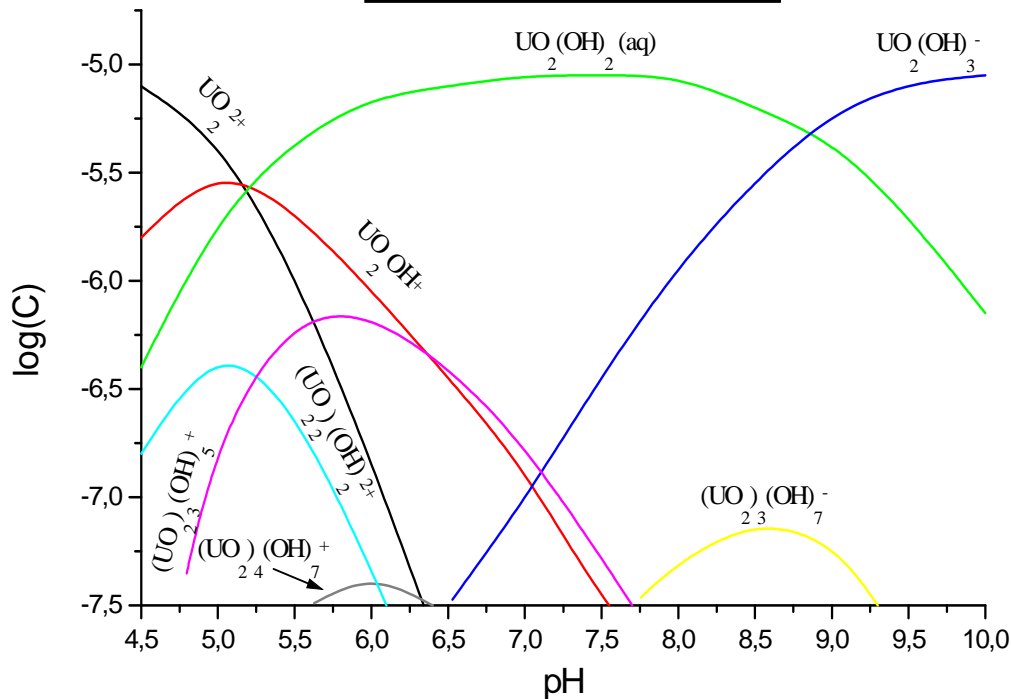
Attention aux réactions d'oxydo-réduction entres actinides potentielles

Exemple, en milieu acide :  $PuO_2^{2+} + U^{4+} \rightarrow Pu^{4+} + UO_2^{2+}$

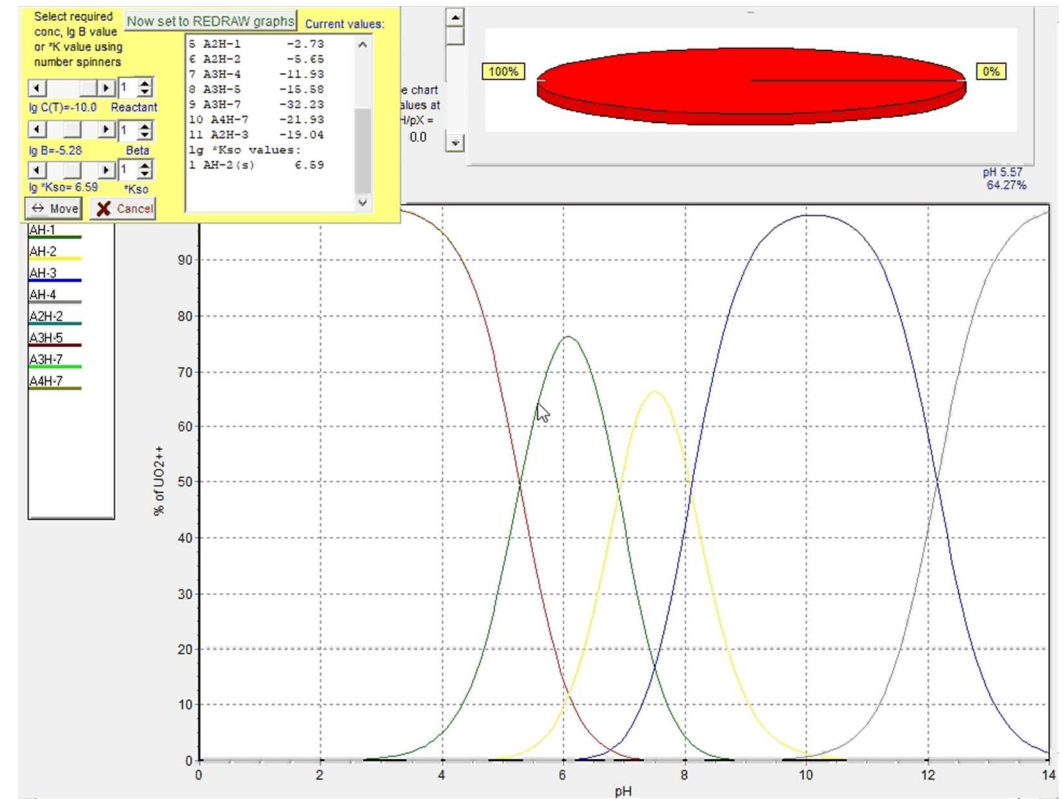


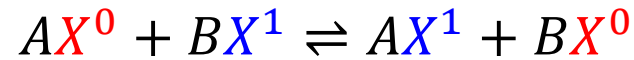
Il semble évident qu'un élément chimique en solution peut coexister sous plusieurs espèces chimiques.

Diagramme de distribution  
des hydroxydes de U(VI)



$C_U = 10^{-5}M$ , variation des concentrations des différentes espèces en fonction du pH





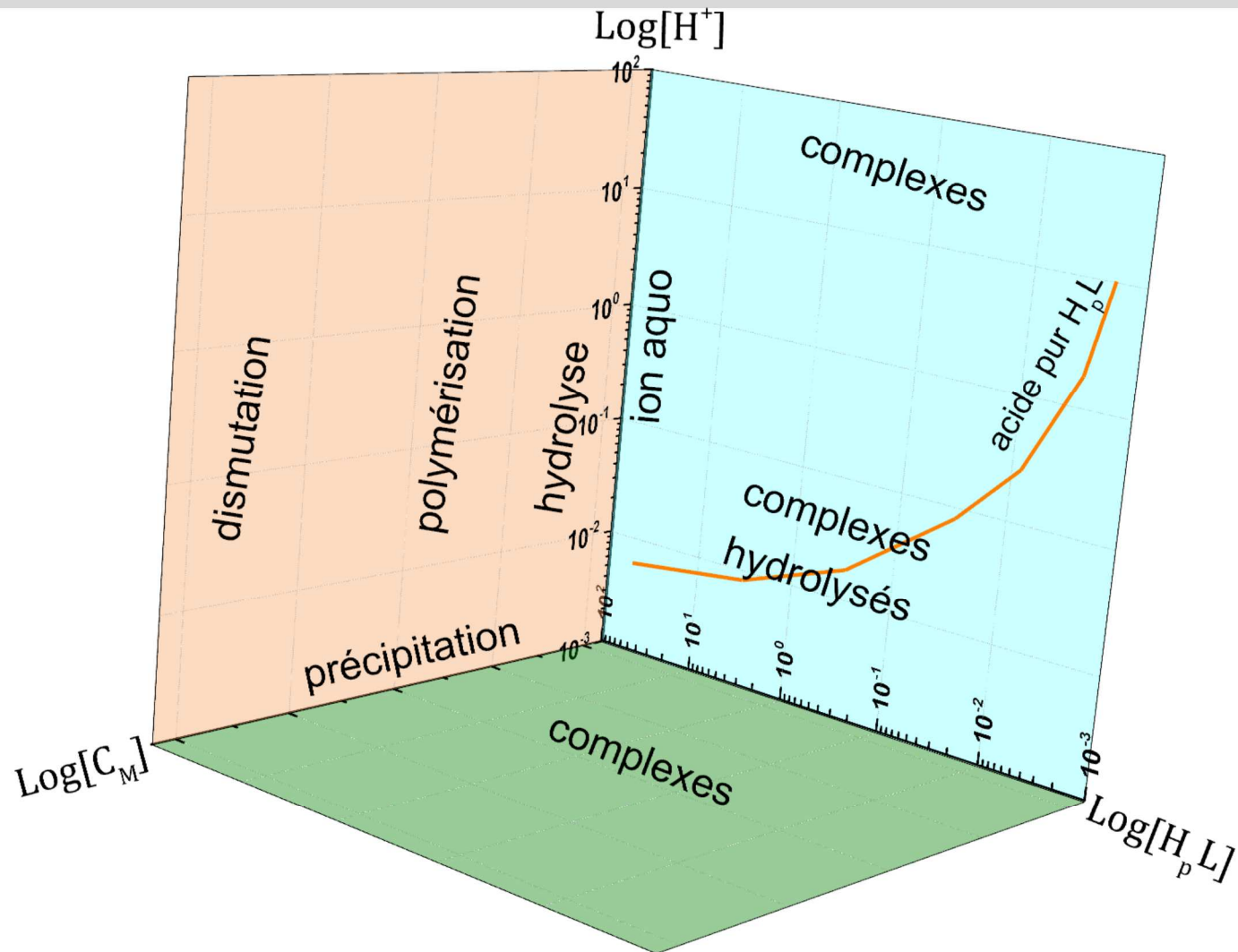
*L'échange isotopique est réalisé lorsque  $A(AX^0) = A(BX^1)$ .*

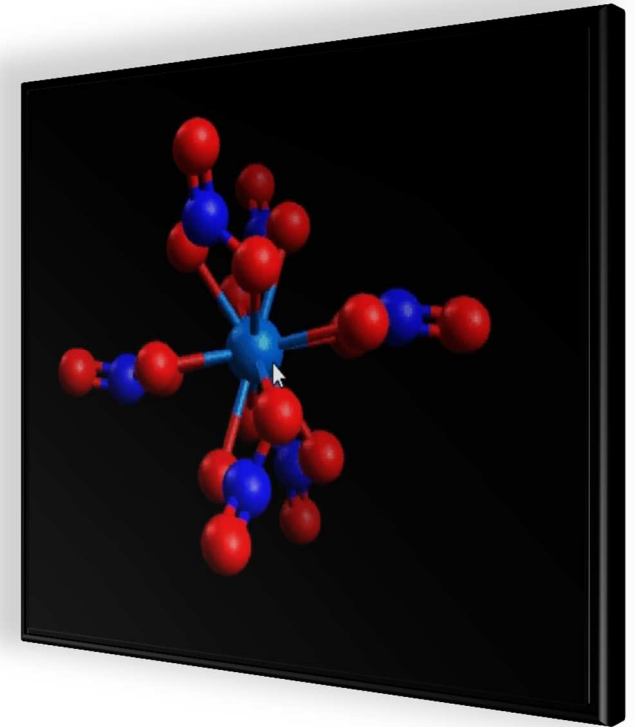
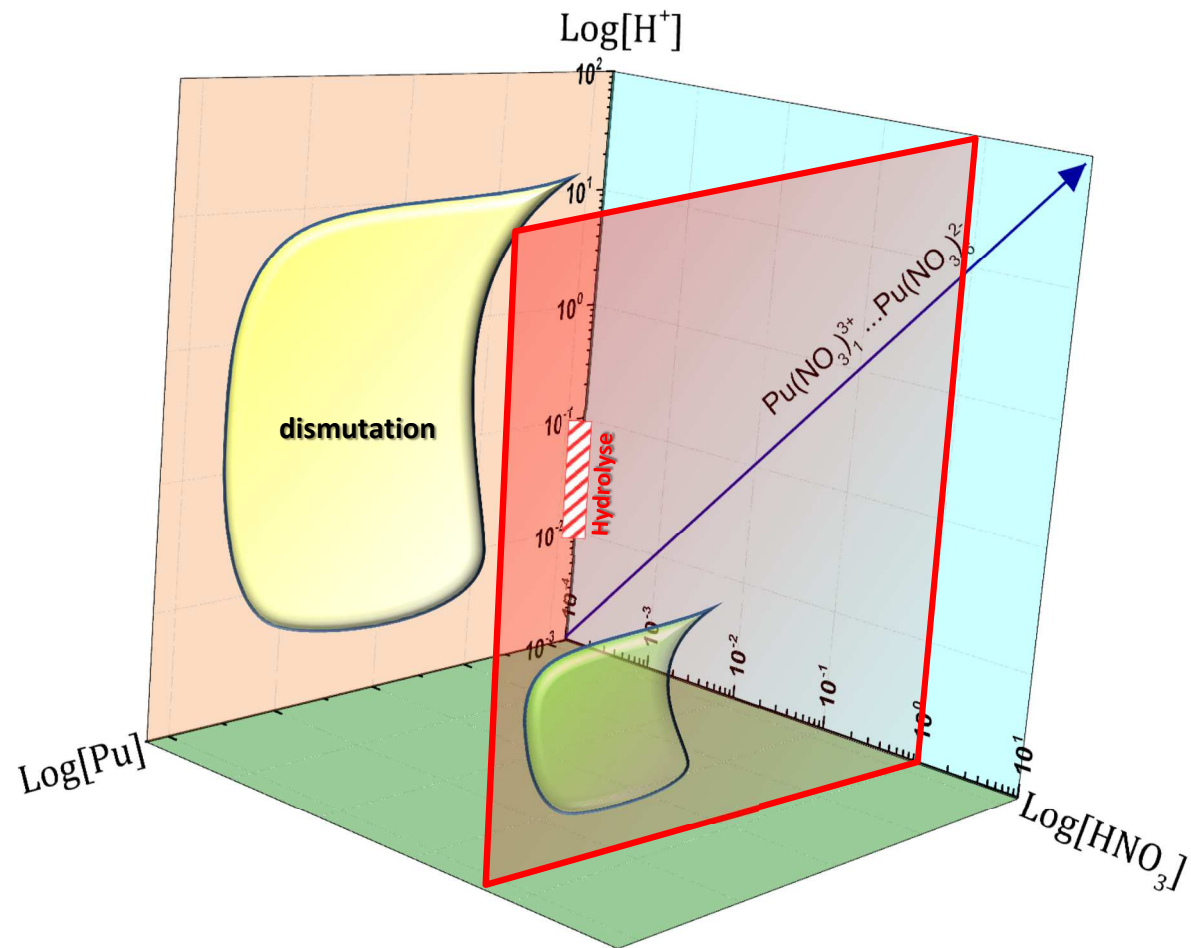
Rappel - temps de demi-réaction

$$\tau = \frac{\ln 2}{k([AX^0] + [BX^1])}$$

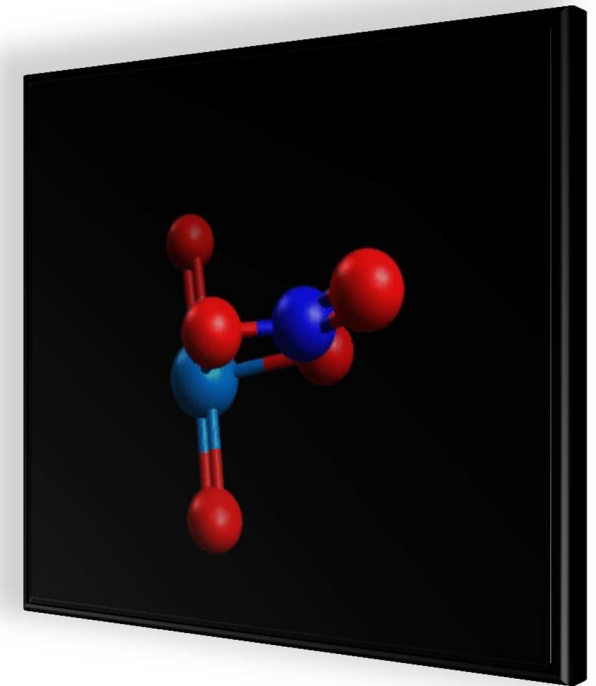
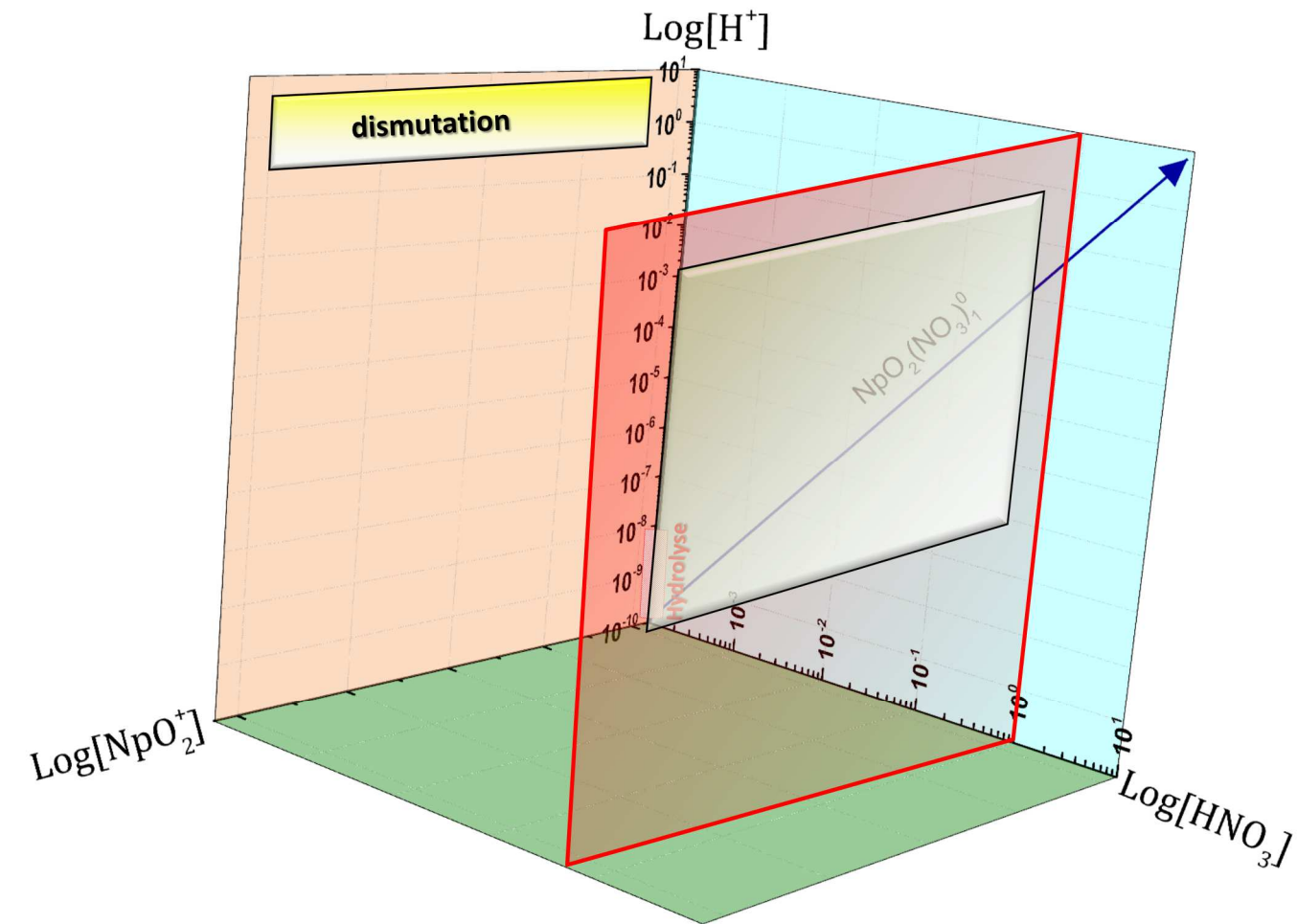
***A l'échelle des indicateurs, l'échange isotopique n'est réalisé qu'en chauffant la solution.***

- *Éliminer l'adsorption et l'hydrolyse*
  - ✓ Acidification de l'échantillon
  - ✓ Voire, ajout de complexant
  - ✓ Conservation des traceurs en milieu acide fort (par exemple  $\text{HNO}_3$  4 M)
- *Cycle d'oxydo-réduction*
  - ✓ Stabilisation initiale d'un état de valence connu
- *Echange isotopique*
  - ✓ Chauffage (env. 80 °C, à reflux)









$$y = \frac{\log_e \left( \frac{x}{m} - sa \right)}{r^2}$$

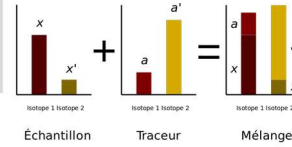
$$yr^2 = \log_e \left( \frac{x}{m} - sa \right)$$

$$e^{yr^2} = \frac{x}{m} - sa$$

$$me^{yr^2} = x - msa$$

$$me^{r^2y} = x - mas$$

## TRAITEMENT MATHEMATIQUE



Traceur $X^*$	Echantillon tracé $X+X^*$
Activité initiale $A_T (X^*)$	Rapport isotopique final $r = \frac{a_e(X)}{a_t(X^*)}$

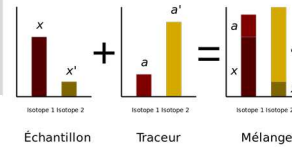
$$\Rightarrow A_E(X) = r \times A_T(X^*)$$

Définitions :

$A_{E,T}$  = activité initiale de l'échantillon **E** ou du traceur **T**

$a_{e,t}$  = activité finale après séparation de l'échantillon **e** ou du traceur **t**

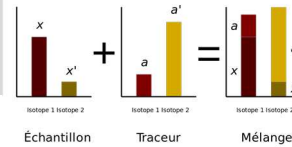
$a = R_{chim.} \times A$  ( $R_{chim.}$  = rendement chimique)



Traceur $X^*$	Echantillon tracé $X+X^*$
Activité initiale $A_T(X^*)$	Rapport isotopique final $r = \frac{a_e(X)}{a_t(X^*) + a_e(X^*)}$
	Rapport isotopique initial $r_e = \frac{a_e(X)}{a_e(X^*)} = \frac{A_E(X)}{A_E(X^*)} = R_E$

$$\Rightarrow A_E(X) = A_T(X^*) \times \frac{r}{1 - \frac{r}{R_E}}$$

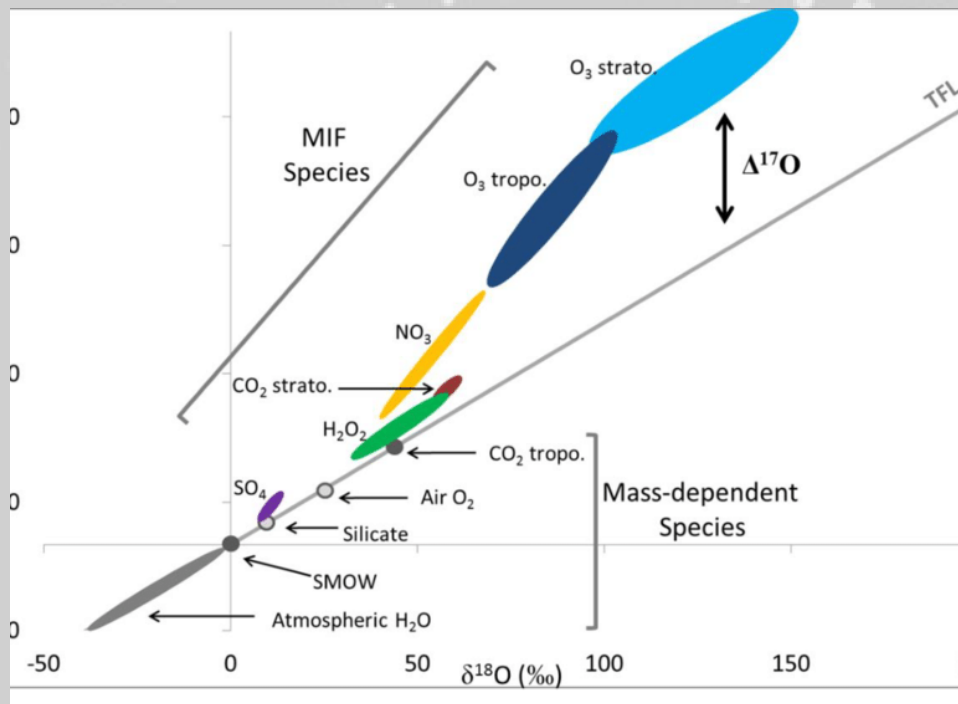
⚠ Il faut faire 2 calculs,  $A_E(X) = A_E(^{243}\text{Am})$ , puis  $A_E(^{241}\text{Am}) = \frac{A_E(^{243}\text{Am})}{R_E}$ .



Traceur $X^*$	Echantillon tracé $X+X^*$
Activité initiale $A_T(X^*)$	Rapport isotopique final $r = \frac{a_e(X) + a_t(X)}{a_t(X^*) + a_e(X^*)}$
Rapport isotopique initial $r_t = \frac{a_t(X)}{a_t(X^*)} = \frac{A_T(X)}{A_T(X^*)} = R_T$	Rapport isotopique initial $r_e = \frac{a_e(X)}{a_e(X^*)} = \frac{A_E(X)}{A_E(X^*)} = R_E$

$$\Rightarrow A_E(X) = A_T(X^*) \times \frac{R_T - r}{\frac{r}{R_E} - 1}$$

⚠ Il faut faire 2 calculs,  $A_E(X) = A_E(^{242}\text{Cm})$ , puis  $A_E(^{244}\text{Cm}) = \frac{A_E(^{242}\text{Cm})}{R_E}$ .



## FRACTIONNEMENT INDEPENDANT DE LA MASSE

- Le fractionnement dépendant de la masse (**FDM**) décroît avec le numéro atomique alors que le fractionnement indépendant de la masse (**FIM**) croît avec Z.
- Ces 2 phénomènes sont néanmoins parfaitement mesurables pour n'importe quel élément chimique.
- **FIM** et **FDM** s'opposent (fractionnement inversé).
- **FDM** décroît en  $T^{-2}$ .
- **FIM** décroît en  $T^{-1}$ .

$$\ln \alpha = \overset{\text{FDM}}{a \frac{\Delta m}{mm'}} + \overset{\text{NFSE}}{b \delta \langle r^2 \rangle} + \overset{\text{MIE}}{\ln K_{hf}}$$

FIM ↙
↘ FIM

*Bigeleisen J., Mayer M.G., JACS 15(5) (1947) 261-267*  
*Urey H., J. Chem. Soc., (1947) 562-581*



Le fractionnement isotopique pour la réaction d'échange U(VI)-U(IV) est plus important que ce que prédit le **fractionnement dépendant de la masse**.

**Table 6.** Comparison of U(IV)–U(VI) Isotope Fractionation Factors,  $\epsilon = \ln \alpha$ , at 433 K Calculated on Different Bases

isotope pair	$10^4\epsilon$			
	exp	mass effect <sup>a</sup>	field shift <sup>a</sup>	this paper <sup>b</sup>
236–238	6.2	6.1	6.2	6.2
235–238	10.8	9.2	10.3	10.8
234–238	(12.3)	(12.3)	(12.3)	(12.3)
233–238	16.4	15.5	16.1	16.4

$\alpha = 1,00092$

<sup>a</sup> Calculated from the 234–238 separation factor and the ratios of  $\epsilon_i/\epsilon_{234}$ . <sup>b</sup> Calculated from the experimental ratio  $\epsilon_{234}/\epsilon_{235}$  at 433 K and the experimental value of  $\epsilon_{235}$  at 308 K.

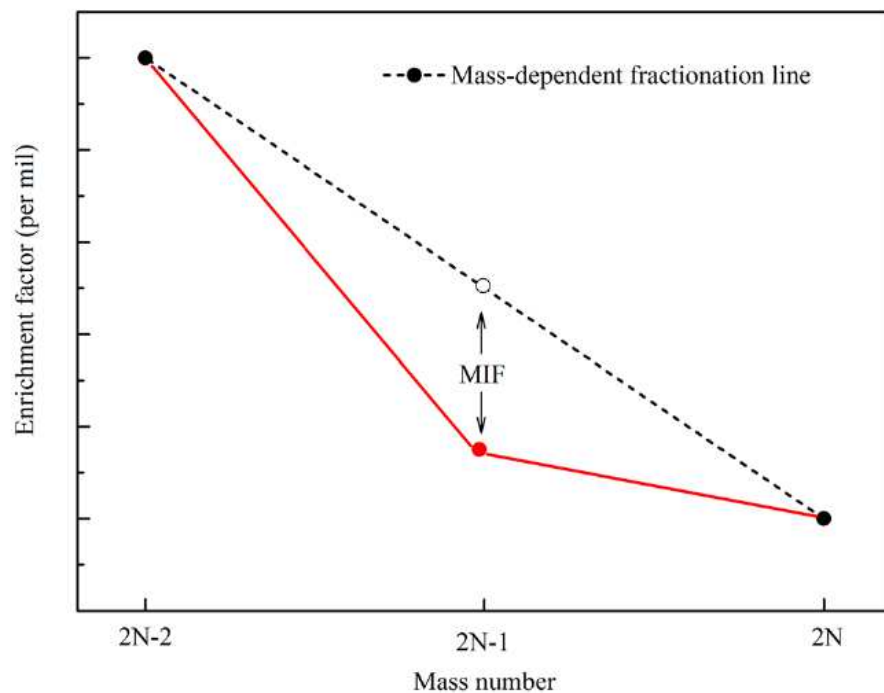
**@308K,  $\ln\alpha = 13,00 = -7,56(vib.) + 20,56(NFSE)$**

**@433K,  $\ln\alpha = 10,80 = -3,82(vib.) + 14,62(NFSE)$**

*Bigeleisen J., Nuclear size and shape effect in chemical reactions. Isotope chemistry of the heavy element, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 3676-3680.*

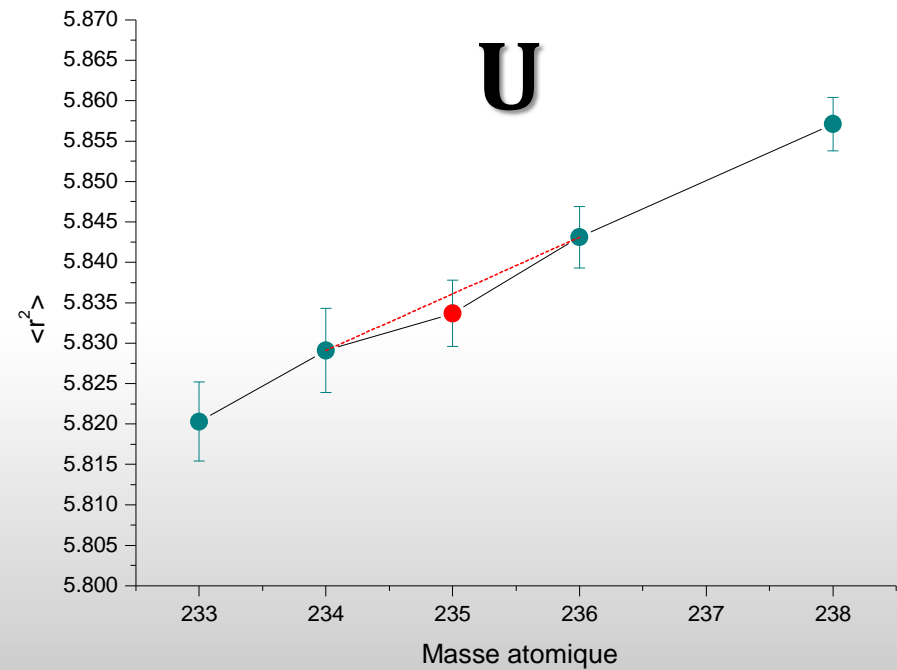
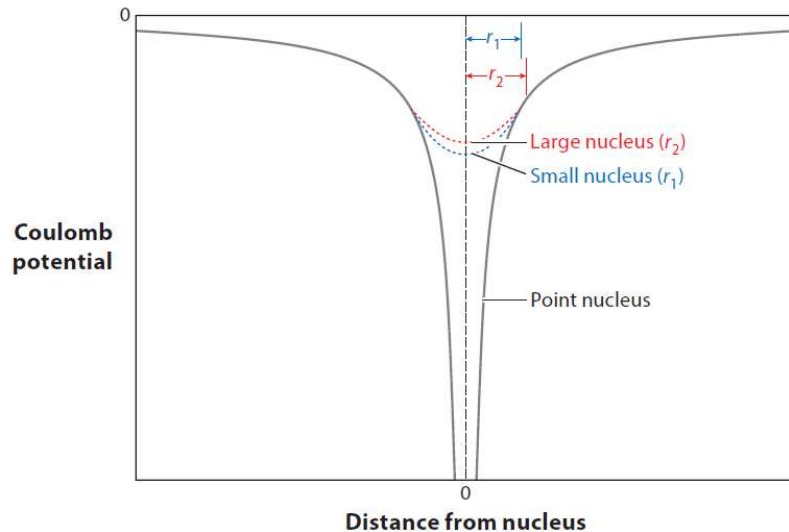
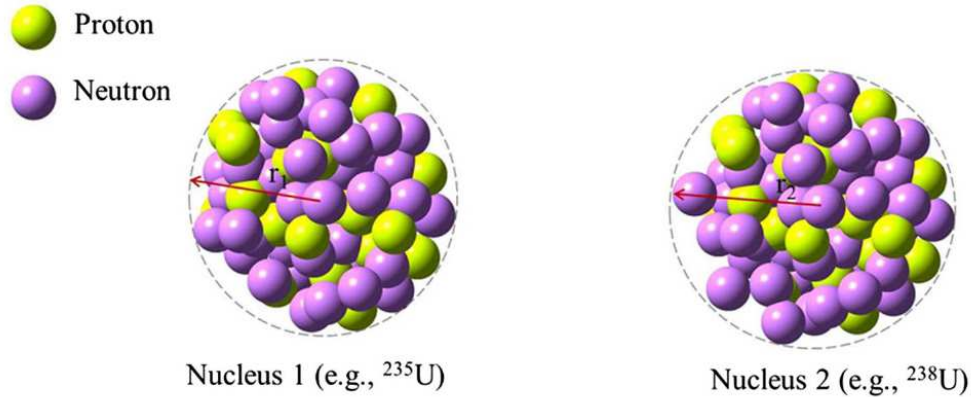
Appelé aussi « effet isotopique pair-impair », « effet de volume nucléaire » :

*Effet qui prend son origine de la différence d'énergie des états électroniques du niveau fondamental créée par les différences de taille et de forme du noyau.*

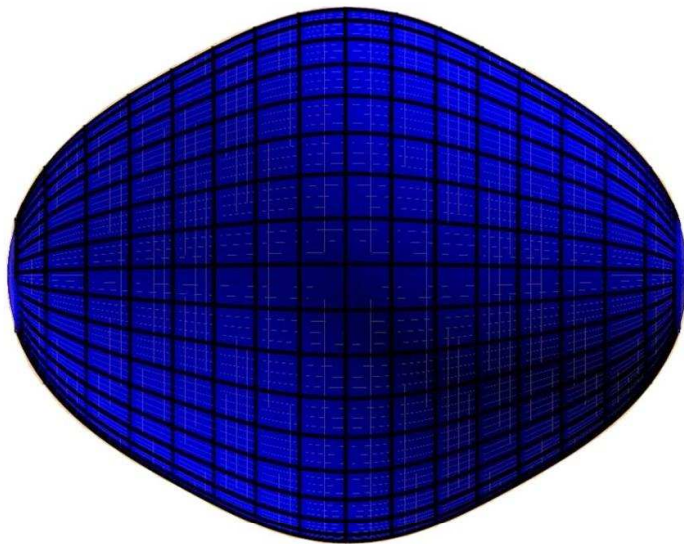


*C'est le phénomène étonnamment majoritaire du fractionnement isotopique des éléments lourds (et complètement négligeable pour les éléments légers).*

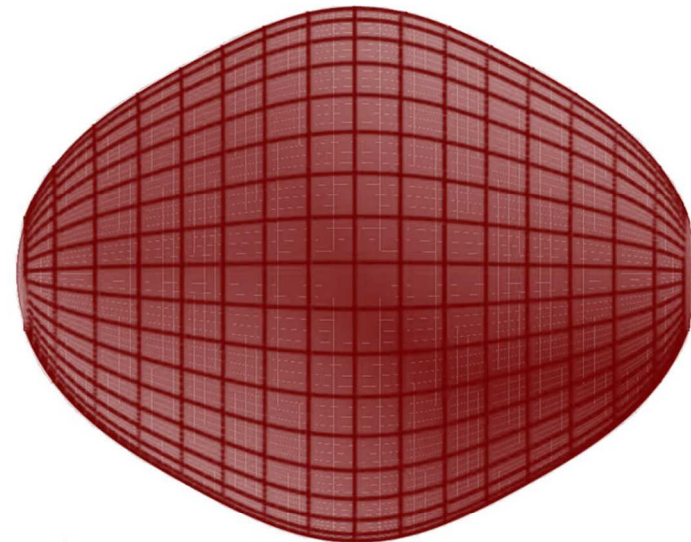
Yang S. et al, Nuclear field shift effects on stable isotope fractionation: a review, *Acta Geochim.* 35(3) (2016) 227-239.



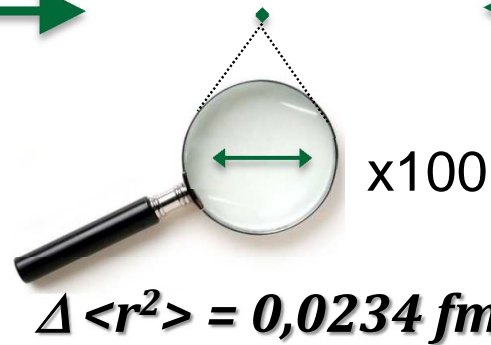
***Les isotopes pairs-impairs se comportent comme s'ils étaient « plus légers » !***

**$^{235}\text{U}$** 

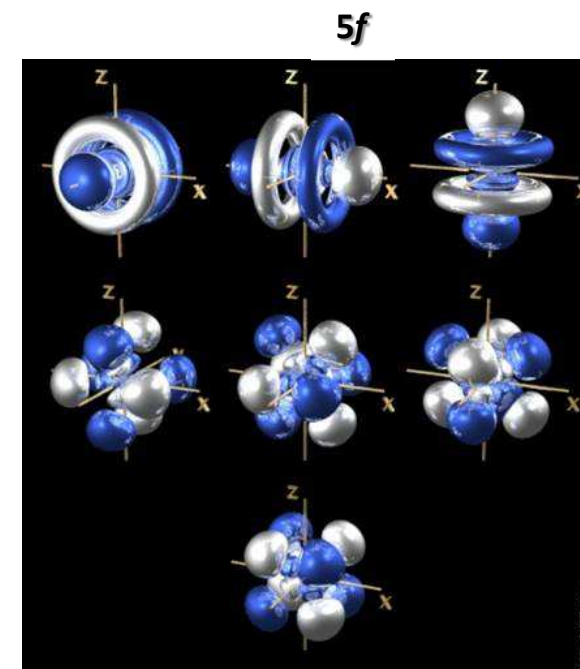
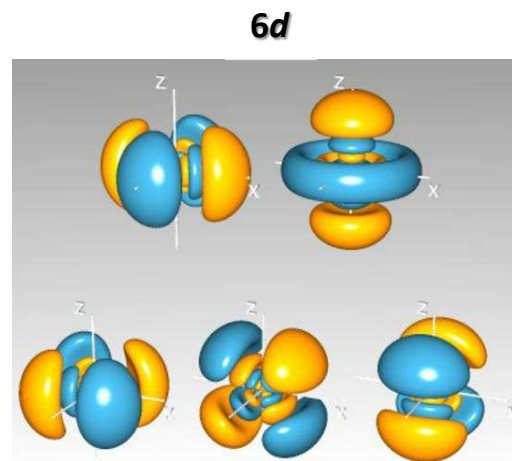
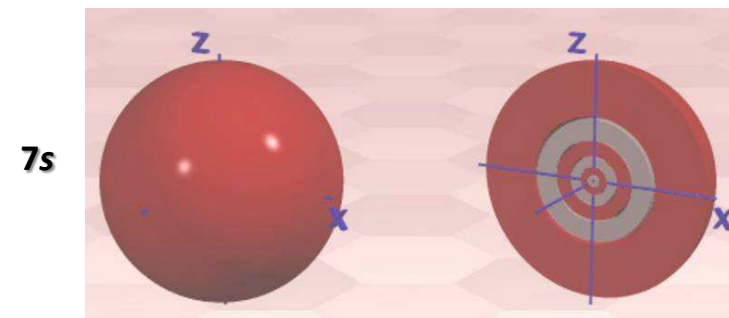
$$\langle r^2 \rangle = 5,8337 \text{ fm}$$

 **$^{238}\text{U}$** 

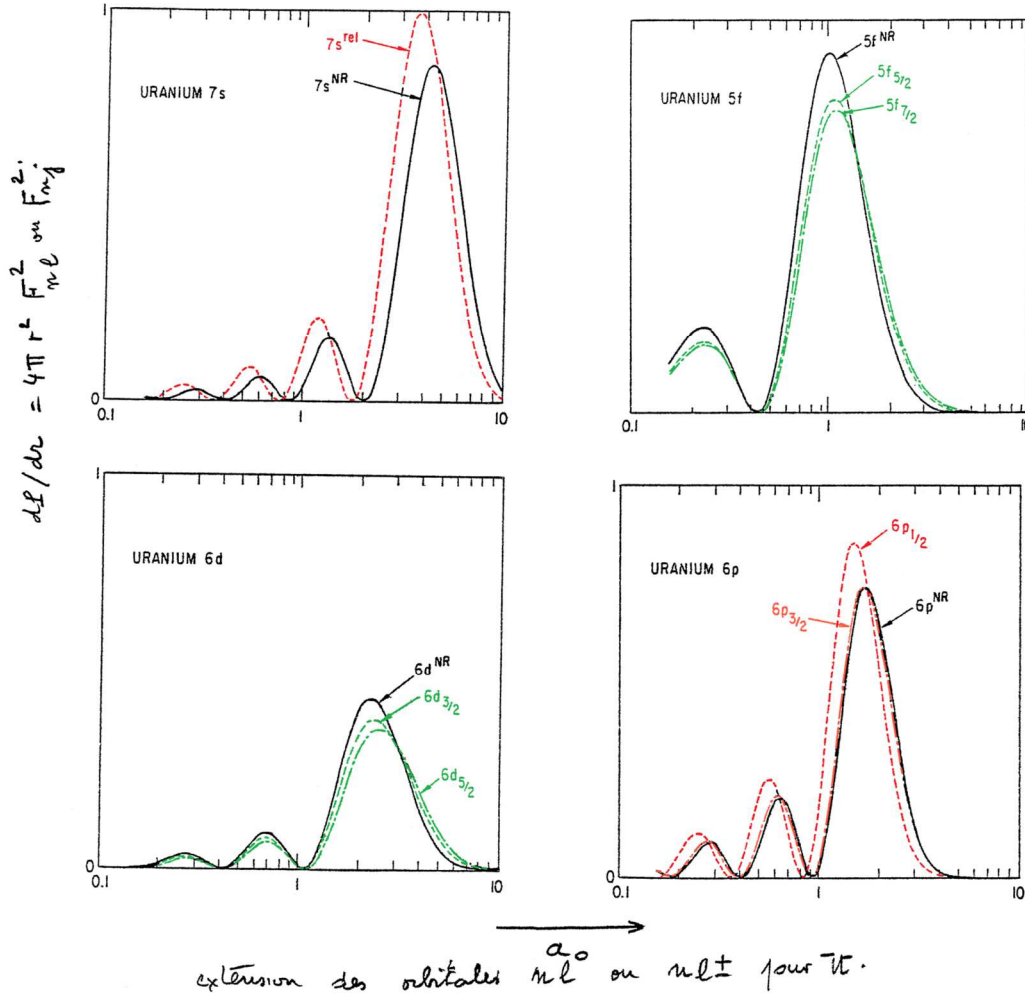
$$\langle r^2 \rangle = 5,8571 \text{ fm}$$



- La probabilité de présence d'un  $e^-$  près du noyau est non nulle pour les **orbitales s** (et dans une moindre mesure pour les orbitales  $p$ ) et (quasi)nulle pour les orbitales  $d$  et  $f$ .
- Les **effets relativistes** sont également à prendre en compte pour les atomes lourds. Ils accentuent l'effet NFS en raison de la contraction des orbitales relativistes (par rapport au traitement non relativiste).







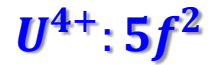
- Les orbitales  $s$  et  $p_{1/2}$  sont très stabilisées (**CONTRACTION**).
  - Les orbitales  $d$  et  $f$  sont légèrement déstabilisées (**DILATATION**).
- ⚠ Les effets restent tout de même assez faibles.

La magnitude de l'effet NFS est proportionnelle à la densité électronique dans le noyau.

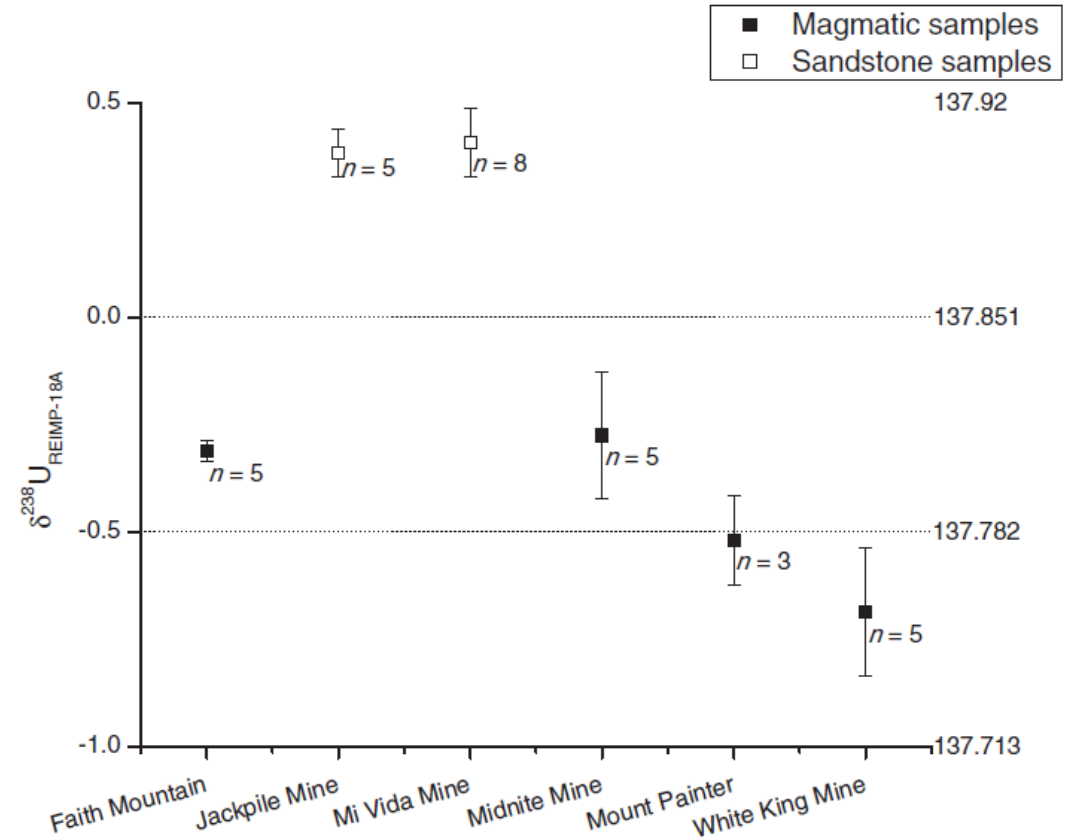
King, W. H. *Isotope shifts in atomic spectra*; Springer Science: New York, 1984)

- Les isotopes **pauvres en neutrons** tendent à se répartir plus dans les **espèces riches en électrons s**.
- Inversement, les isotopes **riches en neutrons** se répartissent plus dans les **espèces pauvres en électrons s**.
- Les électrons des orbitales *p*, *d* et *f* écrantent les électrons *s*, réduisant leur densité électronique au noyau. Ils ont un **effet opposé**, c.à.d les isotopes riches en neutrons se répartissent dans les espèces riches en électrons *p*, *d* & *f*.
  - *Eléments bloc s (groupes 1, 2 & 12) : les isotopes lourds se concentrent dans les espèces oxydées avec quelques électrons de valence s.*
  - *Eléments de transition, Ln & An : tendent à perdre leurs électrons de valences quand ils sont ionisés, les isotopes lourds se concentrent dans les valences modérément positives (I,II) et les légers dans états redox négatifs ou nul. Cependant pour les espèces très oxydées, un effet inverse peut résulter (les isotopes légers sont favorisés) après vidage des orbitales de valence s et écrantage des électrons d et/ou après départ des électrons f.*
  - *Eléments bloc p (groupes 13 à 17, gaz rares) : perte électrons p puis s, les isotopes légers sont (faiblement) favorisés dans les espèces modérément oxydées et les lourds dans les espèces au plus haut état d'oxydation.*



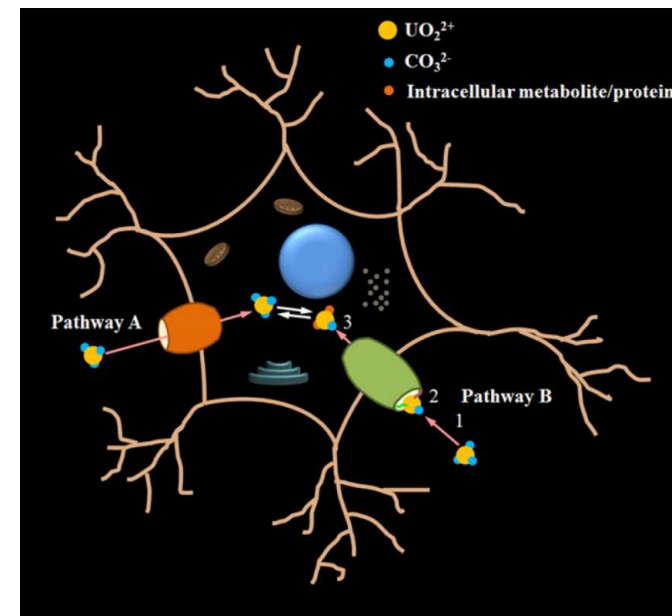
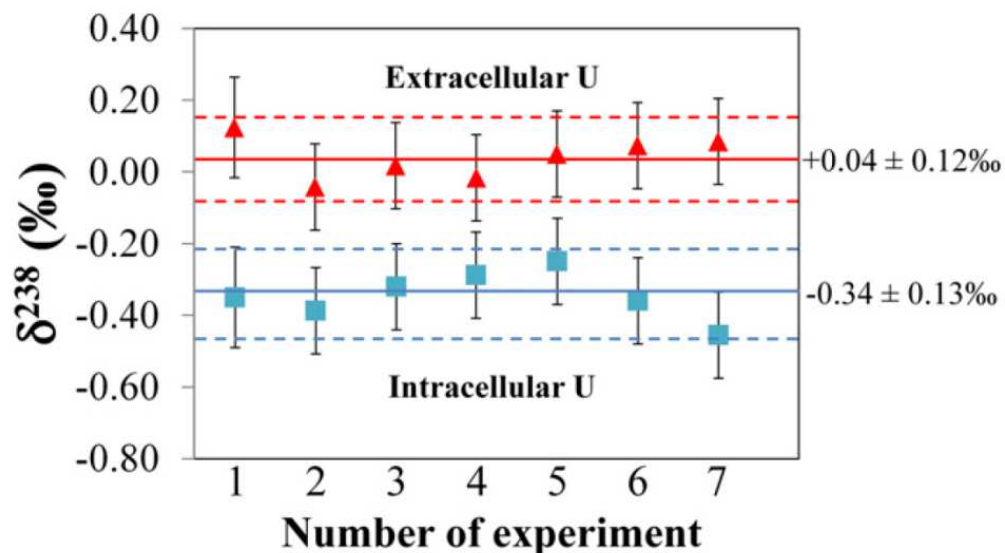


- $UO_2^{2+}$  : orbitales atomiques  $s$  engagées dans les orbitales moléculaires liantes, la densité électronique au noyau est plus grande.
- $U^{4+}$  : les orbitales  $f$  écrantent les orbitales  $s$  (densité électronique plus petite dans le noyau).
- L'effet NFS est **opposé et 3x plus fort** que le terme vibrationnel dans la réaction d'échange  $U(VI)-U(IV)$ .
- L'effet de spin nucléaire est **un ordre de grandeur plus petit** que l'effet NFS.
- Donc  $^{238}U$  plutôt dans  $U^{4+}$  et  $^{235}U$  plutôt dans  $UO_2^{2+}$ .



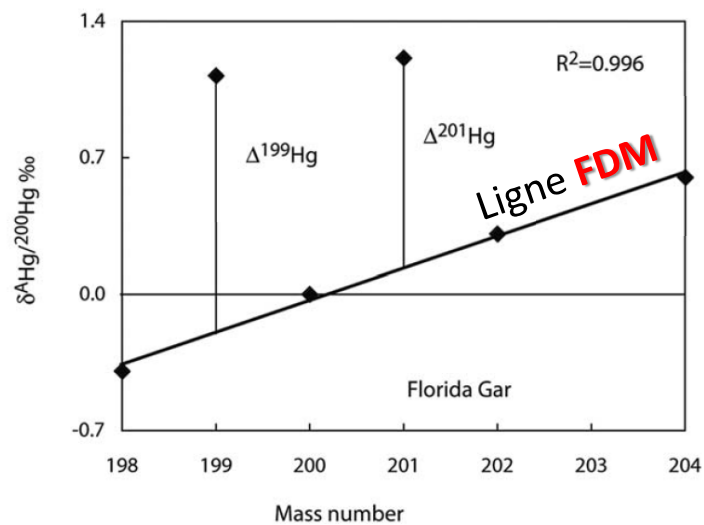
Remarque : sur terre  $^{235}\delta = 1.5 - 2\%$

Bopp IV C.J. et al, Variations in  $^{238}U/^{235}U$  in uranium deposits: Isotopic signatures of the U reduction process?, *Geology* **2009**, 37(7) 611-614

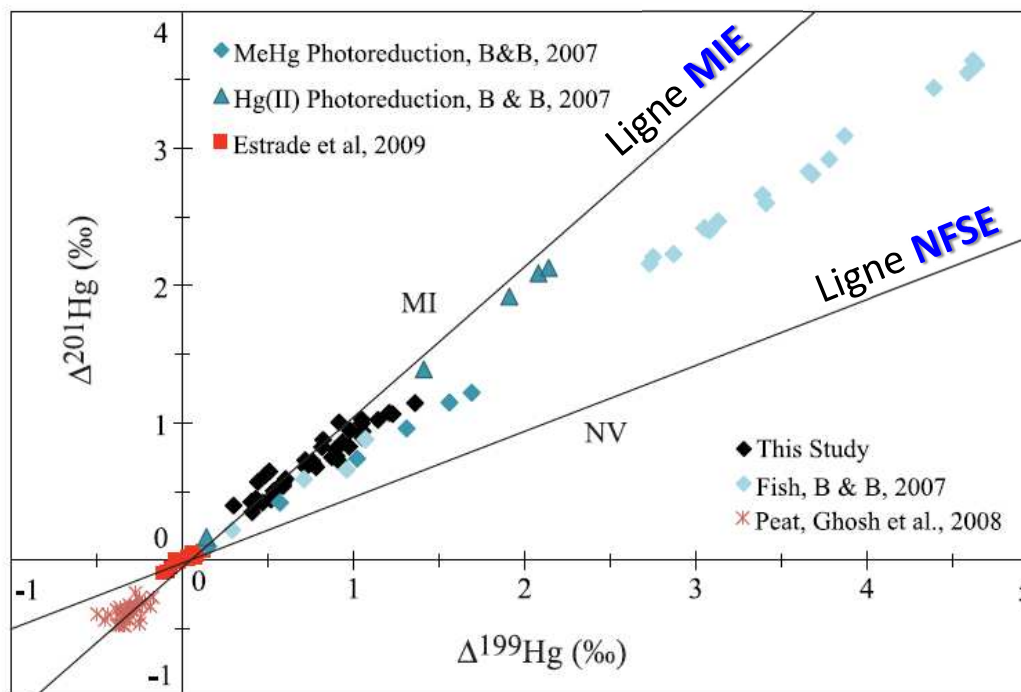


2 hypothèses :

- Fractionnement dépendant de la masse** : fractionnement isotopique cinétique ( $^{235}\text{U}$  diffuse et réagit plus rapidement donc appauvrissement en  $^{238}\text{U}$ ).
- Fractionnement indépendant de la masse** : mécanisme NFS ( $^{235}\text{U}$  se lie préférentiellement aux espèces chimiques présentant une plus grande densité électronique au voisinage de son noyau).



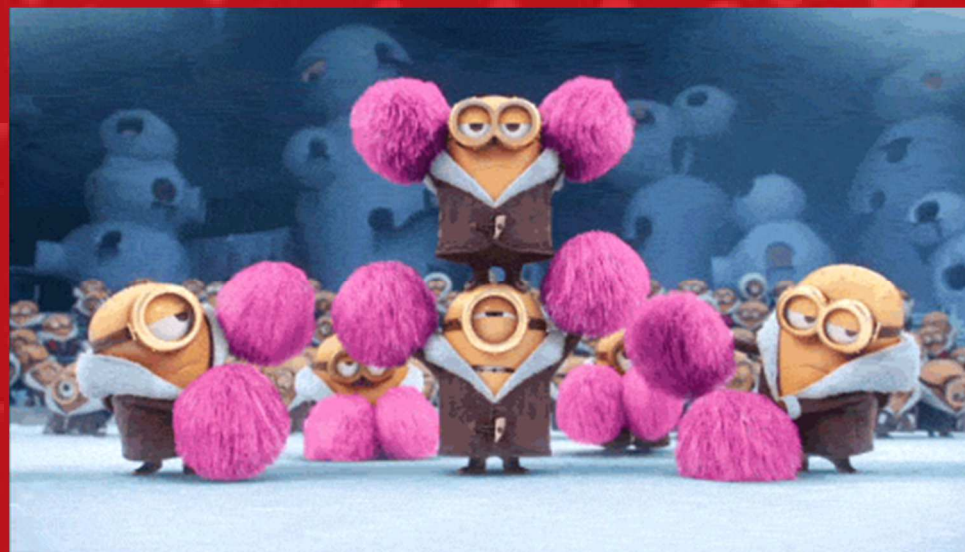
## FIM – isotopes du mercure



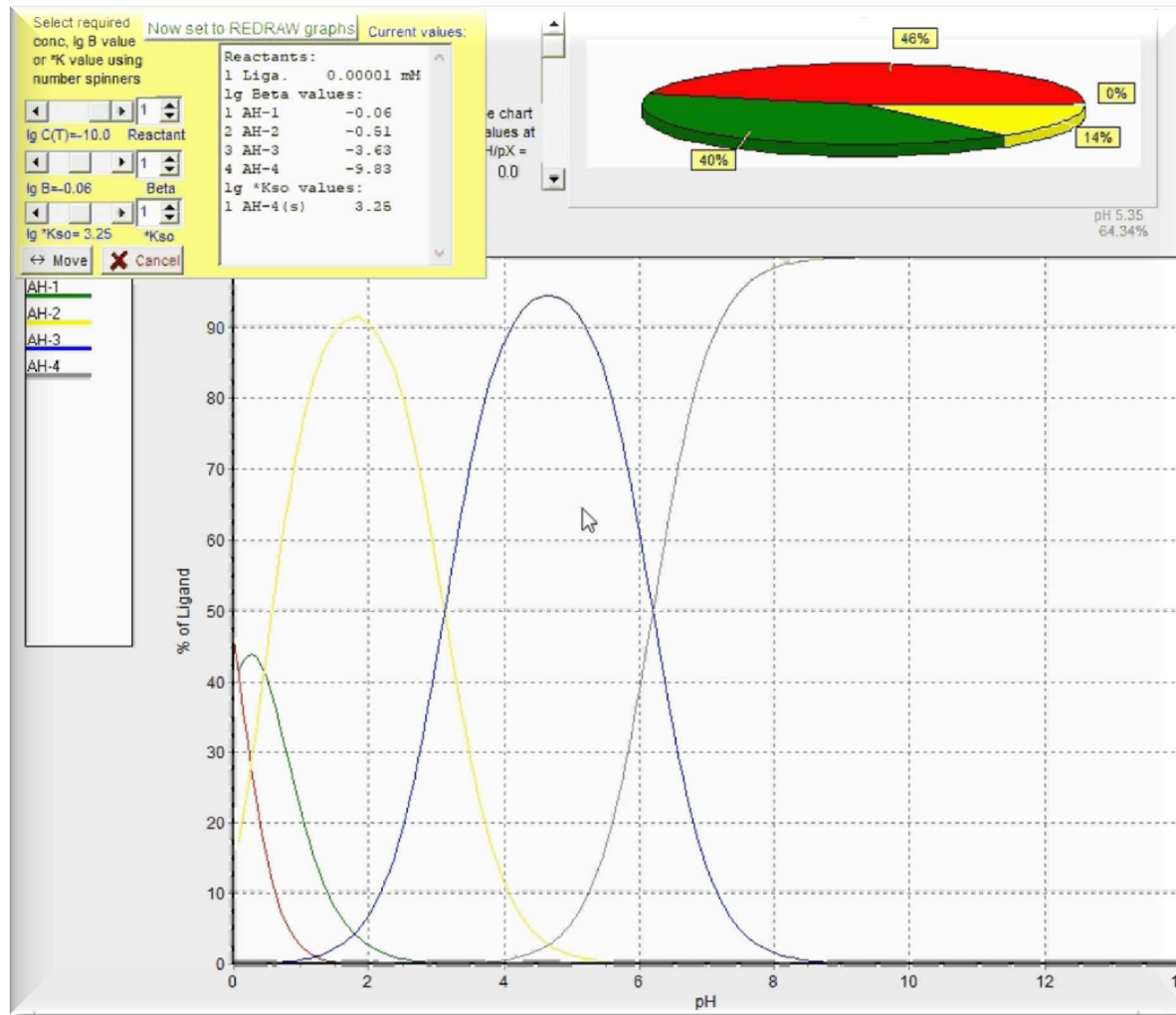
**Figure 4.** Diagram of  $\Delta^{199}\text{Hg}$  versus  $\Delta^{201}\text{Hg}$  for our study as well as all published data. All data fall between lines that represent the theoretical fractionations for nuclear volume effect (labeled NV) and magnetic isotope effect (labeled MI). Published data from *Estrade et al.* [2009], *Ghosh et al.* [2008], and *Bergquist and Blum* [2007].

cea

FIN



# Annexes



$$C_{\text{début}} = 0,1 \text{ nM}$$

$$C_{\text{fin}} = 0,1 \text{ M}$$

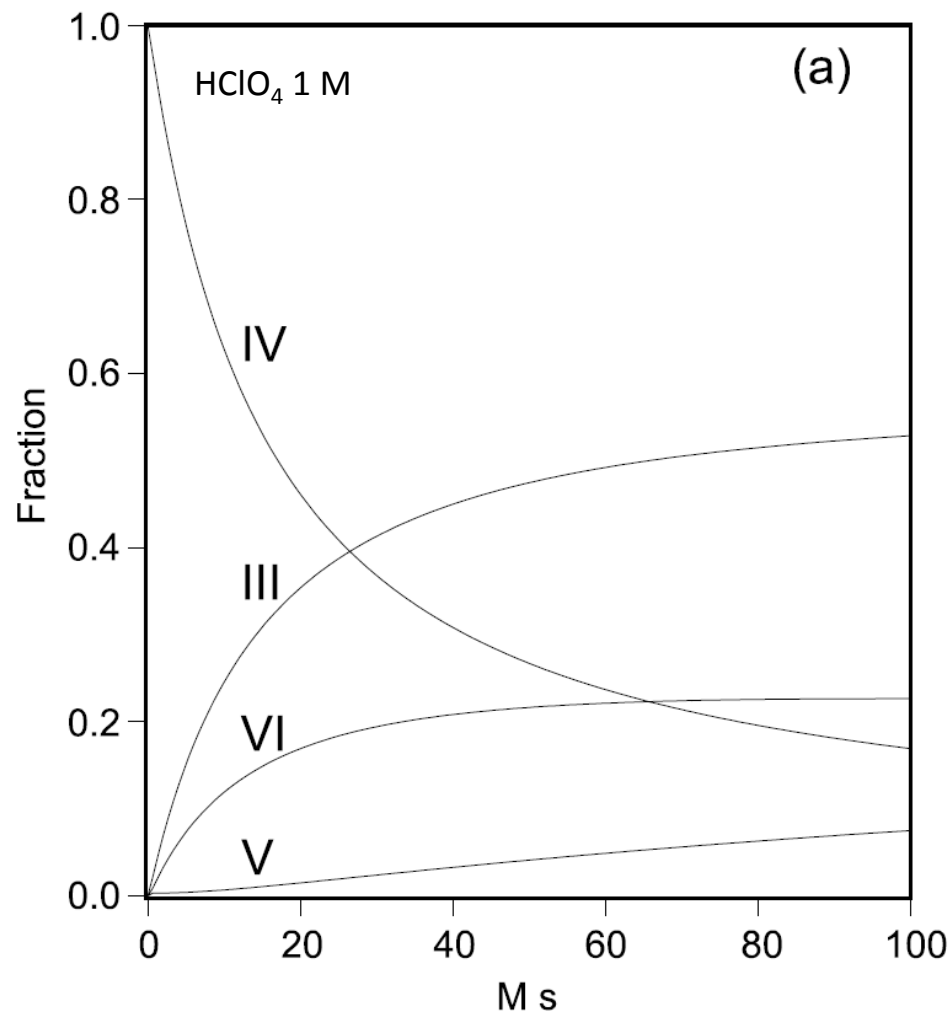
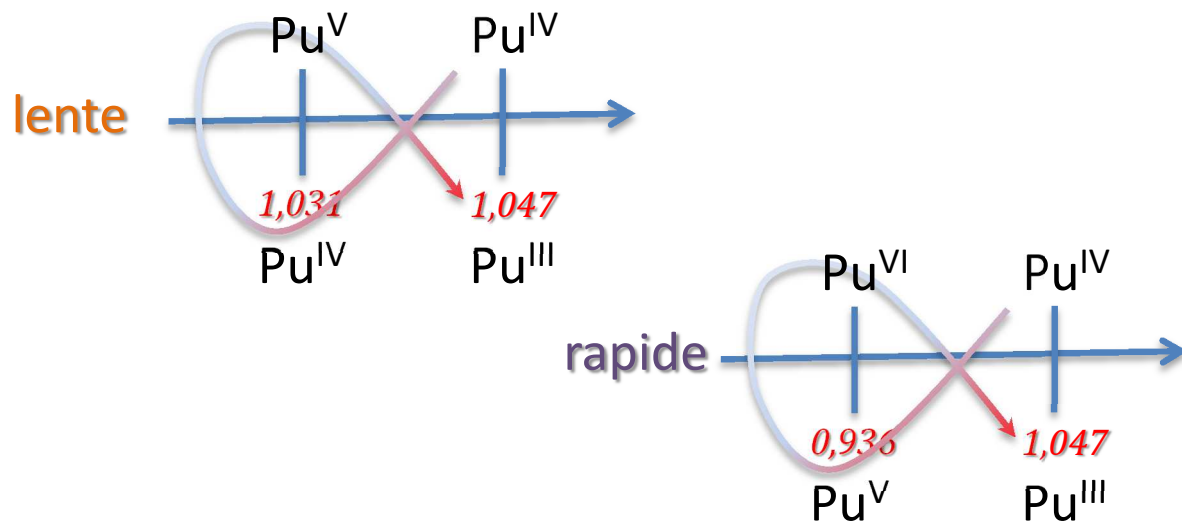
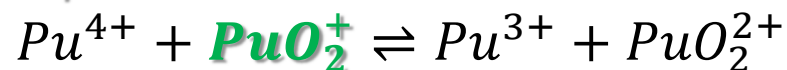


Somme de 2 réactions :

**Réaction lente** (dismutation)

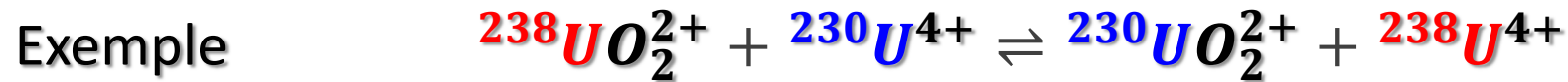


**Réaction rapide** (oxydo-réduction)



Morss, L. R.; Edelstein, N. M.; Fuger, J., *The chemistry of the actinide and transactinide elements. Third Edition ed.*; Springer: Dordrecht, 2006; Vol. 2, p 697.





Conditions : HCl 0,1 M,  $[^{238}\text{UO}_2^{2+}]^0 = [^{230}\text{U}^{4+}]^0 = 10^{-10} \text{ M}$

Rappel :  $k = 0,116 \text{ mol}^2\text{L}^{-2}\text{min}^{-1}$

$$\tau = \frac{\ln 2}{k([^{238}\text{UO}_2^{2+}] + [^{230}\text{U}^{4+}])} = \dots$$

$\tau =$  min soit **ans**

Rappel :  $R = k[^{238}\text{UO}_2^{2+}] \times [^{230}\text{U}^{4+}]$

$R =$  mol.min<sup>-1</sup>

$R =$  zmol/min

