

# Chimie des actinides

Pierre Vitorge

## RESUME :

Ce rapport est la version initiale d'un article commandé par la revue "Techniques de l'Ingénieur". Il rassemble des diagrammes de prédominance de l'uranium, du neptunium, du plutonium et de l'américium suivant le potentiel d'oxydoréduction, le pH, éventuellement la concentration totale en actinide et la pression partielle de gaz carbonique. Les données utilisées pour tracer ces diagrammes sont essentiellement celles de la TDB (Thermodynamic Data Base de l'Agence pour l'Energie Nucléaire OCDE) publiées pour l'uranium (Grenthe et al. 1992) et l'américium (Silva et al. 1995) et en cours de publication pour le neptunium et le plutonium (Lemire et al. dont Vitorge 1999). Certaines données sont légèrement modifiées pour les raisons expliquées dans le texte où leur fiabilité est également évoquée, montrant ainsi les importantes possibilités de prévision de la chimie en solution des actinides notamment dans l'environnement et les stockages éventuels, et les lacunes à combler ou données à préciser toute en proposant des estimations de leurs valeurs numériques (constante d'hydrolyse de Np(VII) par exemple).

Cet article évoque quelques généralités dans le souci de préciser les fondements de la réactivité chimique qualitative des actinides et les développements récents de la thermodynamique classique des solutions utilisée au sein de la TDB à la suite des travaux des équipes de Grenthe (Stockholm) et de l'auteur (au CEA) sur la définition pratique de l'état standard, la liaison entre les conventions des électrochimistes et thermodynamiciens, les coefficients d'activité et l'influence de la température.

**Ce texte est la version initiale d'un article paru en 1999 dans Techniques de l'ingénieur**

## Sommaire

<b>CHIMIE DES ACTINIDES</b>	<b>2</b>
<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>2</b>
<b>2. RAPPELS THEORIQUES</b>	<b>4</b>
2.1. Réactivité chimique	4
2.2. Thermodynamique	9
2.2.1. Coefficients d'activité et état standard	10
2.2.2. Correction de température	13
2.2.3. Oxydoréduction	14
<b>3. CHIMIE DES ACTINIDES ET CYCLE DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE</b>	<b>16</b>
3.1. Recyclage des actinides mineurs et retraitement	17
3.2. Comportement des actinides dans les eaux souterraines	18
<b>4. SORPTION</b>	<b>19</b>
<b>5. DONNEES THERMODYNAMIQUES EN MILIEUX HYDROXYDE ET CARBONATE</b>	<b>21</b>
5.1. Oxydoréduction et ions hydratés non complexés	22
5.2. Degré d'oxydation sept	25
5.3. Degré d'oxydation six	25
5.4. Degré d'oxydation cinq	26
5.5. Degré d'oxydation quatre	27
5.6. Degré d'oxydation trois	28
5.7. Transactinides	29
Références de l'article	29
Données chimiques sur les actinides (sélection critique)	34
Traités généraux sur la chimie et la physico-chimie des actinides	34
Divers	35

**Liste des tableaux**

Tableaux I Les actinides et transactinides dans la classification périodique	3
<i>Tableau Ia La classification périodique</i>	3
<i>Tableau Ib Eléments actinide</i>	3
<i>Tableau Ic Eléments transactinide</i>	3
Tableau II Actinides et radioactivité	3
<i>Tableau IIa Familles radioactives naturelles</i>	3
<i>Tableau IIb Propriétés nucléaires d'isotopes d'actinides et transactinides</i>	3
Tableau III Degrés d'oxydation des actinides	5
Tableau IV Potentiels de couples oxydoréducteurs d'actinides	36
Tableaux V Constantes de formation de complexes et composés hydroxyde et carbonate d'actinides	37
<i>Tableau Va U(VI)</i>	37
<i>Tableau Vb Np(V)</i>	37
<i>Tableau Vc U(IV)</i>	37
<i>Tableau Vd Am(III)</i>	38
<i>Tableau Ve Comparaison de la stabilité de complexes carbonate d'actinides</i>	38
Tableaux VI Constantes de formation de complexes d'après l'AEN-TDB	39
<i>Tableau VIa Valeurs auxiliaires</i>	39
<i>Tableau VIb U(VI)</i>	40
<i>Tableau VIc U(IV)</i>	41
<i>Tableau VI d Am(III)</i>	41

**Liste des Figures**

Figure 1 Comparaison de potentiels standard rédox d'actinides	5
Figures 2 Diagrammes de Pourbaix d'actinides	20
<i>Figure 2a Diagramme de Pourbaix de l'uranium</i>	20
<i>Figure 2b Diagramme de Pourbaix du neptunium</i>	21
<i>Figure 2c Diagramme de Pourbaix du plutonium</i>	22
<i>Figure 2d Diagramme de Pourbaix de l'américium</i>	23
Figure 3 Diagramme de prédominance des hydroxydes solubles d'uranium	24
Figures 4 Diagrammes de prédominance $\log_{10}P_{CO_2}$ , pH pour des actinides	25
<i>Figure 4a U(VI)</i>	25
<i>Figure 4c U(IV)</i>	26
<i>Figure 4b Np(V)</i>	26
<i>Figure 4d Am(III)</i>	28
Figures 5 Influence de $P_{CO_2}$ sur les diagrammes de Pourbaix d'actinides	28
<i>Figure 5a Influence de <math>P_{CO_2}</math> sur le diagramme de Pourbaix de l'uranium</i>	29
<i>Figure 5b Influence de <math>P_{CO_2}</math> sur le diagramme de Pourbaix du neptunium</i>	30
<i>Figure 5c Influence de <math>P_{CO_2}</math> sur le diagramme de Pourbaix du plutonium</i>	31
<i>Figure 5d Influence de <math>P_{CO_2}</math> sur le diagramme de Pourbaix de l'américium</i>	32

**Chimie des actinides****1. Introduction**

La série des actinides (Tableau Ib) est constituée des quinze éléments (Ac à Lr) de la septième ligne de la classification périodique (Tableau Ia) où ils s'insèrent à partir de la troisième colonne. Les deux ou trois premiers éléments (Ac, Th et Pa) ont une configuration électronique un peu différente des suivants ; en chimie des solutions cette distinction se manifeste surtout par le comportement particulier de Pa(V). Les trois ou quatre éléments suivants (U, Np, Pu et dans une certaine mesure Am) sont, contrairement aux autres actinides, stables à de nombreux degrés d'oxydation leur conférant une chimie particulièrement riche et complexe.

Des éléments artificiels plus lourds, les transactinides (Tableau Ic) ont été synthétisés.

Des isotopes peu radioactifs de thorium ( $^{232}\text{Th}$ ) et d'uranium ( $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ ) sont présents à l'état naturel (voir l'article B3570 traite des Minerais d'uranium, Rubrique Génie nucléaire(B) / Cycle du combustible). D'autres isotopes d'actinides peuvent se former naturellement en faible quantité par décroissance radioactive (Tableau IIa) de  $^{238}\text{U}$  ( $^{234}\text{U}$  et  $^{230}\text{Th}$ ) et  $^{235}\text{U}$  ( $^{231}\text{Pa}$ ), ou par réaction nucléaire induite par exemple par des

## Tableaux I Les actinides et transactinides dans la classification périodique

### Tableau Ia La classification périodique

Les actinides sont écrits en blanc. La case d'un élément stable au degré d'oxydation correspondant au numéro de sa colonne est grisée, sinon l'élément est en italique si c'est un actinide ou un lanthanide. Les éléments en gras sont analogues chimiques des actinides quand ils sont au même degré d'oxydation. Les éléments soulignés (cinquième colonne) sont peut-être analogues entre eux lorsqu'ils sont au degré d'oxydation cinq. Le double trait vertical marque l'emplacement des séries de transition f qui sont sorties du tableau (ici écrites en dessous sans décalage de colonne).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb		VIIIb		Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
6	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

### Tableau Ib Eléments actinide

La masse atomique correspond à la composition isotopique des éléments naturels primordiaux (donc Th et U uniquement) calculée d'après [2] page 140

$^{89}\text{Ac}$	$^{232}_{90}\text{Th}$	$^{91}\text{Pa}$	$^{237,964}_{92}\text{U}$	$^{93}\text{Np}$	$^{94}\text{Pu}$	$^{95}\text{Am}$	$^{96}\text{Cm}$	$^{97}\text{Bk}$	$^{98}\text{Cf}$
actinium	thorium	protactinium	uranium	neptunium	plutonium	américium	curium	berkélium	californium
				$^{99}\text{Es}$	$^{100}\text{Fm}$	$^{101}\text{Md}$	$^{102}\text{No}$	$^{103}\text{Lr}$	
				einsteinium	fermium	mendélévium	nobélium	lawrencium	

### Tableau Ic Eléments transactinide

$^{104}\text{Rf}$	$^{105}\text{Db}$	$^{106}\text{Sg}$	$^{107}\text{Bh}$	$^{108}\text{Hs}$	$^{109}\text{Mt}$
rutherfordium	dubnium	seaborgium	bohrium	hassium	meitnérium

## Tableaux II Actinides et radioactivité

### Tableau IIa Familles radioactives naturelles

Ce tableau classique n'est pas reproduit dans le présent rapport.

### Tableau IIb Propriétés nucléaires d'isotopes d'actinides et transactinides

Ce tableau classique n'est pas reproduit dans le présent rapport.

neutrons (de fission spontanée de  $^{238}\text{U}$  ou de réaction ( $\alpha, n$ ) due à un émetteur  $\alpha$  naturel au voisinage d'éléments légers tels O, N ou F) comme dans les réacteurs nucléaires où se forment d'abord  $^{237}\text{Np}$  et  $^{239}\text{Pu}$  à partir de  $^{238}\text{U}$  ainsi que  $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$  à partir de  $^{235}\text{U}$ , puis  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$  et  $^{244}\text{Cm}$  notamment.

Le technétium ( $_{43}\text{Tc}$ ) et un lanthanide, le prométhéum ( $_{61}\text{Pm}$ ), n'ont pas d'isotope stable, puis c'est le cas de tous les éléments à partir du polonium ( $_{84}\text{Po}$ ). Ainsi, tous les actinides sont radioactifs ce qui limite leur utilisation essentiellement à la recherche et à la valorisation des propriétés nucléaires d'isotopes naturels ou artificiels, fissionables ou fertiles d'uranium et de plutonium, pour la production d'énergie électrique (se reporter à la rubrique Réacteurs nucléaires dans le traité Génie nucléaire (B)). Il a aussi été envisagé d'utiliser le thorium naturel fertile :  $^{232}\text{Th}$  donne  $^{233}\text{U}$ . Le concept de réacteurs hybride proposé notamment au CERN par Carlo Rubbia, prix Nobel, a remis au goût du jour cette idée de combustible au thorium [1].

Dans l'industrie, la chimie (ou la géochimie) des actinides intervient principalement dans le cycle du combustible :

- recherche de gisements,
- traitement du minerai pour par exemple fabriquer  $\text{UF}_6$  avant séparation isotopique (voir les articles B3580 et B3590),
- fabrication de combustibles nucléaires (voir les articles B3620, B3630, B3635 et B3640),
- retraitement de combustibles irradiés (voir l'article B3650),
- conditionnement de déchets, par exemple vitrification des produits de fission avec les actinides dits mineurs (Np, Am, Cm) et ce qu'il reste d'uranium et de plutonium après retraitement.

- Le stockage géologique éventuel de déchets radioactifs de haute activité, fait largement appel à la compréhension de la stabilité et de l'évolution chimique de massifs naturels et particulièrement au rôle des eaux souterraines, pour y prévoir le comportement de radionucléides à vie longue tels  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$ , et  $^{245}\text{Cm}$  (voir les articles B3660, B3661 et B3850).

Certains actinides sont (ou ont été) produits pour la recherche ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ) et quelques applications très particulières (voir l'article sur les Radioéléments et page 151 de l'ouvrage [2]) comme des sources d'énergie pour satellites ( $^{238}\text{Pu}$ ) ou source de neutrons pour démarrer les réacteurs nucléaires ( $^{252}\text{Cf}$ ). La production consiste à séparer (chimiquement) l'élément synthétisé par réaction nucléaire dans des cibles fabriquées à cet effet ou à partir de combustible de centrale nucléaire. Dans ce dernier cas on ne peut choisir la composition isotopique. On peut aussi obtenir certains radioéléments comme produit de décroissance : si on fixe  $^{243}\text{Am}$  sur une résine échangeuse d'ions, son descendant,  $^{239}\text{Np}$  de période 2,35 jours, peut être élué dès qu'il s'en est formé suffisamment. En sciences de la terre on utilise des isotopes d'actinides comme traceurs de certains phénomènes naturels ou simplement de contaminations artificielles. L'analyse (voir l'article P3720), notamment par les méthodes nucléaires (voir l'article P2595), est traitée ailleurs dans cet ouvrage.

Certaines notions qualitatives permettent d'expliquer la réactivité chimique des actinides et ainsi de comprendre les valeurs des grandeurs thermodynamiques correspondantes (constantes d'équilibre de formation de complexes solubles et de composés solides). On doit obtenir ces dernières pour les prévisions quantitatives à l'équilibre. La banque de données thermodynamiques (Thermodynamic Data Base, TDB) de l'Agence pour l'Energie Nucléaire (AEN-OCDE) et en France le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) en ont récemment évalué certaines en utilisant et développant des méthodologies dont nous présentons ici certains aspects (en complément par rapport à l'article A226 sur la thermodynamique). Nous décrirons quelques problèmes d'actualité où la chimie des actinides joue un rôle central : évaluation des possibilités d'améliorer le recyclage (retraitement) des actinides à vie longue, de prévoir leur stockage en profondeur dans des sites géologiques stables, de comprendre le comportement dans l'environnement pour comparer l'impact des différentes options de gestion des déchets. Les diagrammes de Pourbaix résument le comportement chimique en solution non complexante, nous y avons rajouté des indications sur la solubilité, l'influence de la force ionique et la complexation en milieu bicarbonate / carbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ; finalement la discussion du choix des constantes d'équilibre utilisées pour les calculer est l'occasion d'attirer l'attention sur les points délicats et de souligner les zones d'ombre, incertitudes et données à confirmer.

## **2. Rappels théoriques**

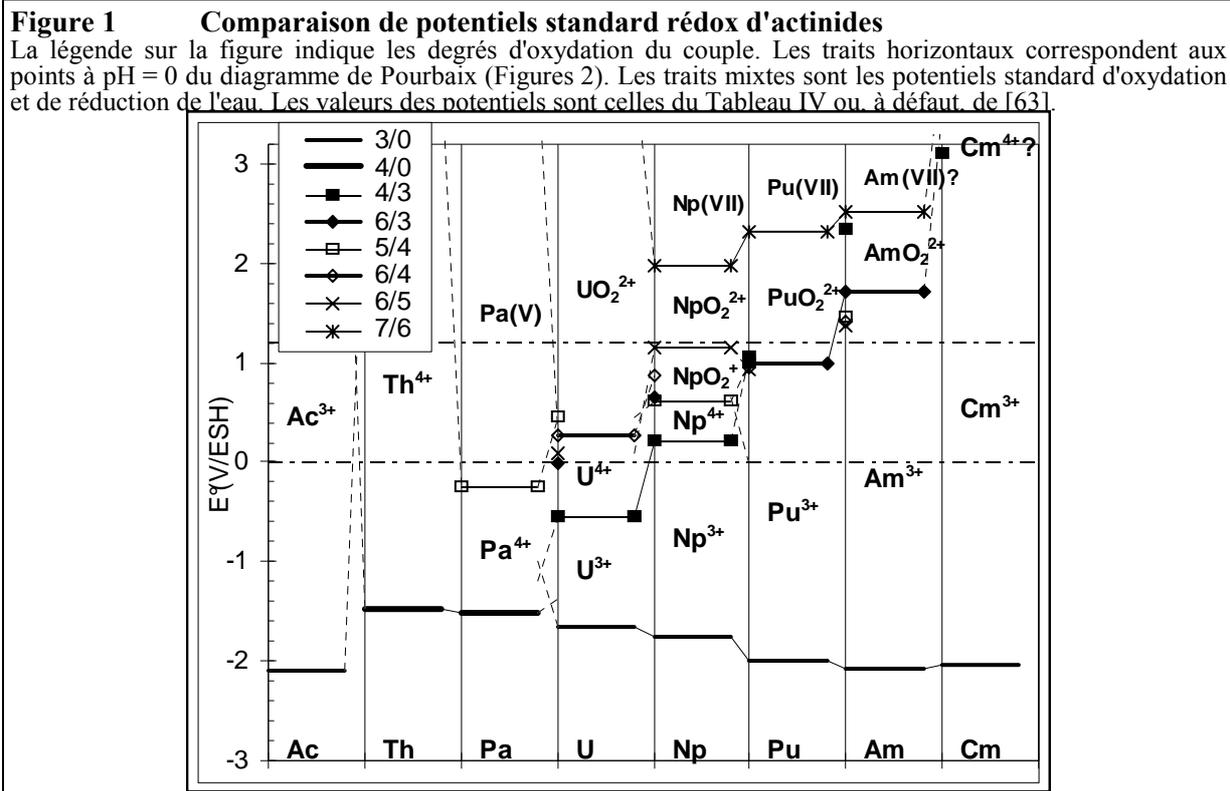
L'objectif de cette partie est de donner :

- les formules déduites de théories bien établies pour l'utilisation pratique de banques de données thermodynamiques (particulièrement celle de l'AEN) : on se perd facilement entre les conventions des électrochimistes et celles des thermodynamiciens (il faut remonter aux équations de base pour expliciter leur compatibilité) liées à la définition de l'état standard et à l'unité de concentration.
- les notions théoriques dont sont déduites certaines formules (corrections de température et d'activité) ou applications (logiciels de calcul quantique ou de dynamique moléculaire) qui, au contraire, ne font pas l'objet de consensus en raison de leur nouveauté ou de leur caractère empirique. Ces notions sont surtout un guide qualitatif.

### **2.1. Réactivité chimique**

Les actinides donnent des cations électropositifs durs. Ils réagissent préférentiellement avec  $\text{F}^-$  et les donneurs oxygénés y compris l'eau d'hydratation des ions en solution. L'objet de cette partie est d'expliquer cette règle pour guider son utilisation, indiquer les limites des notions empiriques dérivées, notamment pour la recherche de molécules sélectives, ainsi que l'utilisation d'analogies chimiques et géochimiques. On donnera quelques indications sur ce qu'on peut attendre de logiciels de chimie théorique. La réactivité chimique est naturellement une conséquence du comportement des électrons de valence dans les molécules, ou du moins de certaines des propriétés de ces électrons.

Les ions des actinides (comme ceux des lanthanides) sont généralement colorés : les énergies des orbitales de valence et des premiers niveaux excités sont suffisamment proches pour permettre des transitions électroniques dans les domaines visible et proche infrarouge (voir les spectres donnés dans l'article P3720). Leurs spectres sont constitués de bandes relativement fines (plus fines que celles des éléments d ; mais moins que celles des lanthanides), dont la position (en longueur d'onde) est généralement peu sensible à la complexation. On explique généralement ces propriétés en remarquant que les orbitales (de valence) f sont relativement profondes, les 4f l'étant plus que les 5f. Cela signifie que les orbitales de valence des ions sont souvent relativement peu



**Tableau III Degrés d'oxydation des actinides**

adapté de [2] page 123 et [4] page 24. Les degrés les plus stables sont en gras, le plus stable (mais voir les remarques pour le plutonium dans le texte) est encadré, ceux trouvés uniquement à l'état de trace en solution ou dont la mise en évidence est douteuse sont entre parenthèses, ceux observés uniquement dans quelques solides sont en italique. Toutes les tentatives pour mettre en évidence Pu(VIII) semblent avoir échoué.

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
	2				(2)	2	(2)	(2)					2	
<b>3</b>		3	3	3	<b>3</b>	3	3	3	3	3	3	3	(3)	<b>3</b>
	<b>4</b>	4	4	4	<b>4</b>	4	4	4	4					
		<b>5</b>	5	<b>5</b>	5	5								
			<b>6</b>	6	6	6								
				7	7	(7)								
					?									

sensibles à l'environnement chimique c'est essentiellement ce que recouvre la notion de liaison ionique et celle de dureté.

Les deux premiers éléments de la série se comportent en continuité de leurs précédents sur la même ligne (Figure 1, tableaux Ia et III) : stabilité en solution aqueuse de  $Fr^+$  (alcalin),  $Ra^{2+}$  (alcalino-terreux) puis des actinides  $Ac^{3+}$  et  $Th^{4+}$  dont aucune orbitale 5f n'est occupée ; en ce sens ils ne manifestent pas plus leur appartenance à une série d'éléments de transition que les premiers éléments des séries de transition des lignes précédentes :  $Sc^{3+}$  (quatrième ligne),  $Y^{3+}$  et  $Zr^{4+}$  (cinquième ligne) ou  $La^{3+}$ ,  $Hf^{4+}$  et  $Ta^{5+}$  (sixième ligne).

Selon de récents calculs (de bandes dans les solides) ab-initio (entièrement) relativistes [3] la liaison métallique est assurée par des électrons 6d pour ces deux premiers actinides, alors que les transplutoniens ont des électrons 5f localisés (non liants à l'état métallique), le passage d'une situation à l'autre explique la grande variété de formes cristallines (toujours à l'état métallique pour Pa, U, Np et Pu) et de certaines propriétés physiques.

Cette évolution des propriétés au début de la série des actinides se retrouve en solution aqueuse : Ac et Th n'y sont qu'à un seul degré d'oxydation, contrairement aux éléments suivants Pa, et surtout U, Np et Pu (et Am dans certaines conditions). Les transplutoniens sont, comme les lanthanides, à de rares exceptions près stables sous forme  $M^{3+}$  (Tableaux Ia et III). Ceci est également attribué à la localisation plus importante de leurs orbitales f. Dans les composés solides aussi, le degré d'oxydation serait le paramètre important [4] pour appréhender les variations de comportement au sein de la série des actinides.

Les éléments de la partie gauche de la classification périodique sont électropositifs, d'autant plus qu'ils sont plus chargés et plus légers. Dans une même colonne, quand on passe d'une ligne à la suivante, la charge du

noyau augmente compensée par les électrons de cœur qui se rapprochent du noyau (l'orbitale 1s par exemple est contractée puisqu'elle voit un noyau de charge plus élevée quand on passe d'une ligne à la suivante). Ainsi les électrons de cœur écrantent mieux la charge du noyau vis à vis des électrons de valence : ceux des éléments plus lourds sont donc moins attirés par le noyau, ils sont plus polarisables, l'élément en question est relativement moins électropositif, moins dur ;  $\text{Am}^{3+}$  serait ainsi moins dur que les lanthanides (de rayons ioniques voisins). On a pensé utiliser cette propriété pour le recyclage (retraitement) d'actinides mineurs. La "contraction des longueurs" quand on approche la vitesse de la lumière renforce cette tendance : la trajectoire des électrons est rapprochée du noyau (plus exactement l'orbitale 1s) pour un atome lourd (au moins à partir de l'or). Les couches suivantes sont donc également plus contractées de proche en proche. Sur une même ligne le rayon ionique et les orbitales, y compris celles de valence, sont plus contractés à la fin de la série de transition car la charge du noyau et le nombre d'électrons augmente chacun de un quand on passe d'un élément à son voisin de droite (de  $\text{Pu}^{3+}$  à  $\text{Am}^{3+}$  par exemple). On peut donc invoquer ces tendances (contraction relativiste des longueurs, meilleur écrantage des noyaux des actinides par rapport aux lanthanides et effet similaire expliquant la diminution du rayon atomique à la fin des séries de transition) pour expliquer la plus grande variété des degrés d'oxydation de Pa, U, Np et Pu contrairement à leurs suivants de la même ligne (actinides transplutonien) et ceux situés au-dessus (notamment les lanthanides).

Les éléments de la troisième colonne de la classification périodiques (Tableau Ia) perdent facilement trois électrons donnant les cations  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Ac}^{3+}$  qui correspondent au seul degré d'oxydation (trois) stable en solution aqueuse où ils sont hydratés, éventuellement hydrolysés ou complexés. Parmi ces éléments de la troisième colonne, ceux des quatrième (Sc) et cinquième (Y) lignes sont les premiers des séries de transition d, ceux des sixième (La) et septième (Ac) lignes donnent leurs noms aux séries de transitions f, 4f (lanthanide) et 5f (actinide) respectivement (Tableau Ia). Les orbitales de valence des actinides à l'état métallique peuvent être les 5f, 6d et 7s. Il n'y a pas forcément d'électron f en début de série. Seule la mécanique quantique (voir les articles de la rubrique Sciences fondamentales, Physique sur la structure de la matière A196, A504, A206 et A207) peut rendre compte de ces propriétés traduites par la classification périodique et du fait que les quinze lanthanides sont tous stables sous forme  $\text{Ln}^{3+}$  et presque tous uniquement sous cette forme en solution aqueuse contrairement aux éléments des séries de transition d : les orbitales de valence 4f sont relativement internes (plus que les orbitales 5d, qui ne seront systématiquement remplies qu'après la série des lanthanides, toutefois les énergies des orbitales 4f et 5d sont assez proches).

Ceci est moins bien vérifié pour les actinides : ils sont stables sous forme  $\text{An}^{3+}$  sauf les deuxième et troisième éléments de la série (qu'on pourrait donc placer en quatrième et cinquième colonne) le thorium et le protactinium stables sous forme Th(IV), Pa(V) et Pa(IV) ; mais c'est seulement à partir du septième (Am) que les actinides (transplutonien) sont le plus stable au degré d'oxydation trois (Tableau III). Les actinides jusqu'à l'américium peuvent être stables chacun du degré d'oxydation 3 au minimum et à n (n étant le numéro de la colonne : 3 pour Ac, 4 pour Th etc.) jusqu'au degré d'oxydation 7 au maximum :  $\text{M}^{3+}$  à M(VII) par exemple pour  $\text{M} = \text{Np}, \text{Pu}$  et peut-être Am (aux exceptions signalées de Th et Pa). Les énergies des orbitales 5f et 6d, surtout au début de la série, sont très voisines (conduisant justement à des exceptions à la règle de Klechkowsky). On retrouve cette propriété (existence du degré d'oxydation n) pour plusieurs éléments de la partie gauche de la classification périodique (jusqu'à la septième colonne, donc pour  $7 \geq n$ ), y compris par exemple pour le lanthanide  $\text{Ce}^{4+}$  (Tableau Ia) ; mais l'évolution des propriétés chimiques dans une même colonne peut-être suffisamment importante pour qu'il n'y ait pratiquement pas d'analogie entre certains de ces éléments en raison de l'hydrolyse qui peut conduire à la formation de  $\text{MO}^{Z-2}$  ou  $\text{MO}_2^{Z-4}$  (où Z est le degré d'oxydation de M) pour les premiers éléments d'une colonne et ce d'autant plus que Z est élevé (voir le paragraphe 5.1. Oxydoréduction et ions hydratés non complexés).

Ac(III), Th(IV), Pa(V), U(VI) et Np(VII) ont le même nombre d'électrons que le gaz rare les précédents, le radon (Rn). Ceci explique la stabilisation des degrés d'oxydation correspondants (Tableau III), toutefois les diagrammes de Pourbaix (Figures 2) donnent une image plus nuancée ; il peut par exemple presque paraître arbitraire de considérer que Pu(IV) est plus stable que Pu(III) ou Pu(V). La stabilité du degré d'oxydation trois augmente de l'uranium à l'américium, alors que celle du degré d'oxydation six décroît, laissant ainsi plus ou moins de place pour les degrés d'oxydation quatre et cinq (Figure 1), la stabilité de ce dernier décroît à partir du neptunium.

Seule la mécanique quantique explique la stabilité relative des degrés d'oxydation, cela signifie qu'il est vain de chercher des règles intuitives (donc basées sur la mécanique classique ou l'électrostatique) pour rendre complètement compte des réactions d'oxydoréduction. Par contre, en dehors de ces dernières, la réactivité chimique de chaque ion lanthanide ou actinide à un degré d'oxydation donné dépend essentiellement de sa charge et son rayon ionique, autrement dit, il s'agit de cations très électropositifs et durs.

Les ions de même charge et de tailles voisines sont souvent de bons analogues chimiques (mais sans tenir compte des réactions d'oxydoréduction). Ce type d'analogie est le plus fréquent, elle permet de comparer les

données thermodynamiques par exemple. Les analogues géochimiques ont, en plus le même comportement dans l'environnement ce qui signifie donc qu'ils y sont stables au même degré d'oxydation ; ainsi :

- les ions  $M^{3+}$  des séries actinide et lanthanide et dans une certaine mesure  $Y^{3+}$  sont des analogues chimiques,
- l'yttrium, pratiquement tous les lanthanides, l'américium le curium et pratiquement tous les autres transplutoniens sont des analogues géochimiques,
- les ions actinide  $M^{4+}$ , le lanthanide  $Ce^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  et  $Hf^{4+}$  sont des analogues chimiques,
- $Ce(IV)$  et  $Th$  sont des analogues en milieu oxydant,
- $Th$ ,  $U(IV)$  et  $Np(IV)$  sont des analogues en milieu réducteur, avec ce raisonnement  $Pa(IV)$  devrait l'être aussi,
- des ions actinide analogues au degré d'oxydation cinq sont toujours hydrolysés en solution aqueuse sous forme  $MO_2^+$ ,  $M = U, Np, Pu$  et  $Am$  ; mais pas  $Pa$  ce qui rend son comportement très différent. Pour la même raison  $Nb(V)$  et  $Ta(V)$  ne sont pas des analogues de  $Np(V)$ , le sont-ils de  $Pa(V)$  ?  $VO_2^+$  n'est pas un analogue de  $NpO_2^+$  (son rayon ionique est bien plus petit ; mais ce n'est certainement pas la seule raison de la différence de comportement chimique).
- les ions actinide au degré d'oxydation six, toujours hydrolysés en solution aqueuse  $UO_2^{2+}$ ,  $NpO_2^{2+}$ ,  $PuO_2^{2+}$  et  $AmO_2^{2+}$  (mais pas  $MoO_2^{2+}$ ) sont analogues chimiques.

On a su rendre compte de la chimie des composés des éléments p (chimie organique par exemple), puis des éléments d, à partir de considérations qualitatives basées sur les orbitales atomiques de valence. Les manifestations de la covalence semblent moins évidentes dans les complexes des éléments des séries de transition f, peut-être parce que le nombre d'orbitales serait suffisamment important pour que ce soit finalement les contraintes stériques (et naturellement les interactions électrostatiques) qui imposent la géométrie de la sphère de coordination... En présence d'eau, un ion actinide ne peut être complexé que par un ligand suffisamment électronégatif pour déplacer une molécule d'hydratation, ce qui conduit généralement à des liaisons ioniques (on retrouve le caractère dur des actinides). Par contre il semble bien que ce ne soit pas le cas en milieu anhydre où on observerait donc des liaisons covalentes [5]. Même en chimie organo-métallique la liaison actinide-ligand a généralement un caractère ionique prononcé et il faut de l'ingénuité pour obtenir que la formation, la structure et les propriétés chimiques de tels complexes soient gouvernées par des facteurs non uniquement stériques [6].

On a encore du mal à étendre aux actinides, les calculs quantiques appliqués avec un succès grandissant aux éléments plus légers. Une première difficulté est le nombre important d'électrons qui nécessite une grande puissance de calcul. Pour simplifier, on remplace les orbitales des électrons de cœur, par des pseudo-potentiels ce qui prend également en compte l'effet relativiste de contraction des longueurs. Comme pour les éléments d, il faut utiliser une méthode de calcul gérant correctement le fait que plusieurs orbitales sont d'énergies relativement proches et donc en plus certainement utiliser des états excités. Tous les termes seraient du même ordre de grandeur, y compris celui de "couplage spin-orbite" qui est généralement considéré comme une correction ; mais s'il est du même ordre de grandeur que les autres termes un calcul de perturbation peut s'avérer difficile. Il faut donc introduire un certain empirisme (ce qu'on fait déjà avec les pseudo-potentiels) ou baser les calculs sur l'équation de Dirac, plus compliquée que celle de Schrödinger et qui n'est pas disponible dans les logiciels commerciaux. Tout ceci reste actuellement du domaine de la recherche et n'est peut-être pas une simple extrapolation des méthodes développées pour les éléments plus légers.

Un calcul quantique se fait en l'absence de l'effet de la température (à 0 K donc) pour un groupe d'atomes isolé (il existe néanmoins des méthodes pour simuler l'effet d'un milieu diélectrique homogène). L'énergie obtenue correspond en thermodynamique classique (au niveau macroscopique) à l'énergie interne,  $U$ , à zéro kelvin, or on a besoin des enthalpies libres,  $G$ , à 25°C. La dynamique moléculaire a pour objet essentiel de simuler l'effet de la température et du solvant (ou de la matrice solide). Sinon on utilise les corrections partielles suivantes : dans un système incompressible (en solution aqueuse par exemple) on assimile  $U$  à l'enthalpie,  $H$ . D'autre part les logiciels commerciaux permettent de simuler l'effet de la température (dont la contribution entropique à  $G$ ) par les vibrations des atomes dans la molécule. Ceci permet de calculer les spectres infrarouge correspondants ; mais ne prend pas en compte l'effet éventuel de la matrice, y compris d'une solution aqueuse dont les molécules d'eau liées aux solutés peuvent s'échanger avec celles au sein de la solution. Toutefois l'étude de l'influence de la température et de la force ionique sur les constantes d'équilibre permet d'estimer les enthalpies standard de formation de solutés (voir le paragraphe 2.2. Thermodynamique).

La dynamique moléculaire décrit les molécules (presque toujours) en mécanique classique. Cette simplification permet de prendre en compte des dizaines voir des centaines d'atomes sur une station de travail, à condition de disposer des données empiriques nécessaires. Au lieu de se baser sur les atomes et leurs propriétés intrinsèques, on considère plutôt les liaisons dont les longueurs, les angles et les forces de rappel sont modélisés par des équations et paramètres empiriques prenant également en compte les interactions deux à deux entre atomes. On peut ainsi utiliser des logiciels commerciaux du moment qu'ils proposent la possibilité de simuler les

atomes qu'on souhaite calculer (on trouve parfois l'uranium, rarement les autres actinides) ; mais il est préférable de savoir sur quels types de systèmes ils ont été validés (ou au moins comment les paramètres empiriques ont été déterminés). Ces méthodes sont adaptées à la description de complexes dont la formation est gouvernée par des contraintes stériques, faisant notamment intervenir des ligands polydentates, macrocycliques ou cage. Outre cette utilisation chimique, la dynamique moléculaire permet de simuler de nombreuses propriétés physiques, essentiellement l'effet de la température et l'évolution (cinétique) correspondante du système (à partir des processus microscopiques, quand ils sont connus) ; mais il faut des logiciels adaptés à chaque type de système (gaz, solides, liquides par exemple).

Certaines définitions de l'électronégativité (aptitude d'un atome engagé dans une molécule, à attirer des électrons de valence) font intervenir le(s) potentiel(s) d'ionisation(s) (énergie nécessaire pour arracher le dernier électron de valence), or la stabilité des degrés d'oxydation peut varier de façon significative au sein de la série des actinides alors que leurs ions au même degré d'oxydation sont de très bons analogues chimiques (et c'est aussi le cas dans les autres séries de transition). Comme les énergies d'hydratation et les constantes d'hydrolyse de ces cations analogues sont assez voisines, si l'énergie d'ionisation était simplement corrélée à la réactivité chimique, il en serait de même des potentiels standard des couples d'oxydoréduction des actinides, or il n'en est rien. Les diverses définitions quantitatives [7] de l'électronégativité (ou échelles d'électronégativité) rendent compte qualitativement des mêmes propriétés ; l'une d'elles est basée sur un potentiel d'ionisation défini comme la dérivée de l'énergie de l'atome par rapport à sa densité électronique. La mollesse (facilité avec laquelle les électrons de valence d'un atome d'une molécule, modifient leurs trajectoires sous l'influence de la charge d'un autre atome de la même molécule) en serait la dérivée seconde. Même ces définitions plus rigoureuses restent peu opérantes pour les éléments des séries de transition, sans doute parce qu'elles négligent le réarrangement électronique lors de l'ionisation, certainement important pour les éléments de séries de transition dont les niveaux d'énergie (d ou f notamment) sont essentiellement proches pour des électrons de valence.

Ces notions d'électronégativité et de mollesse que nous utilisons, ne sont que des guides qualitatifs semi-empiriques. Des approches [7] basées sur ces notions, tentent de corrélérer, voir prédire, les constantes de formation de complexes d'actinides. Ces théories prévoient notamment l'ajout successif régulier de ligands, tant que ne se manifeste pas de contrainte stérique, c'est par exemple le cas pour  $U^{4+}$  qui forme  $UOH^{3+}$ , puis très facilement  $U(OH)_{4(aq)}$  (Figure 4) alors que  $U(OH)_5^-$  n'a jamais pu être mis en évidence avec certitude. Un des modèles surestime la stabilité de  $U(OH)_5^-$  [8]. On trouvera dans l'ouvrage [7] des corrélations empiriques classiques entre la charge d'un cation et sa constante de formation de complexes  $OH^-$  ou  $O^{2-}$  [7 page 21] et des utilisations d'une échelle d'électronégativité dont les valeurs sont données, y compris pour les actinides [7 page 230]. Ce type de corrélations est également illustré dans l'article [9]. Gregory Choppin [10 page 96] propose la corrélation empirique

$$\Delta_r H = (10 + 0,3 \Delta_r S) \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ où } \Delta_r S \text{ est exprimé en } \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

pour les réactions de formation de complexes 1-1 d'actinides qu'il interprète en soulignant l'importance du terme entropique qui serait lié à la mollesse (ce type de corrélation ne semble pas vérifiée pour l'ensemble des données sélectionnées par l'AEN (Tableaux VI)). On pourrait donc utiliser des logiciels de dynamique moléculaire pour comprendre cet aspect de la complexation de ces éléments (il y a beaucoup moins d'obstacle à les utiliser pour les actinides que ceux de mécanique quantique) qui serait lié à la part de covalence des liaisons actinide-ligands (ce qui est paradoxal puisque la covalence ne s'explique que par la mécanique quantique). Toutefois la pente de 0,3 correspond (compte tenu des unités utilisées) à 300 K (=  $T^\circ$ ) par conséquent l'ordonnée à l'origine

$$10 \text{ kJ.mol}^{-1} = \Delta_r H - T^\circ \Delta_r S = \Delta_r G$$

aurait donc la même valeur pour tous les ligands (pris en compte dans la corrélation), or c'est loin d'être le cas. Avant d'exploiter cette formule il faut sans doute approfondir sa signification.

Sinon cet ouvrage [11] propose des idées de corrélations empiriques et raisonnement intéressants, basés sur l'expérience des auteurs dans le domaine de la chimie des actinides : l'énergie de complexation ( $\Delta_r G$ ) est le bilan de la formation de la liaison métal-ligand et de la déshydratation de ces deux réactifs. On peut encore décomposer chacune de ces deux étapes en un bilan des contributions,  $\Delta_r H$ , des liaisons chimiques et de celles,  $\Delta_r S$ , des degrés de liberté du système qui augmentent beaucoup quand la réaction produit plus de molécules (y compris d'eau). Les atomes donneurs des chélates et macrocycles étant partiellement déshydratés en solution (par rapport à ceux de ligands monodentates ou non-cycliques respectivement), cela expliquerait une contribution enthalpique aux effet chélate et macrocyclique (supplantant les contraintes stériques) ; mais il y a peu de vérifications expérimentales de cette explication [34 page 23]. Contrairement à une idée souvent reprise dans le domaine de la chimie des actinides, les méthodes d'étude d'un équilibre donné donnent toutes la même constante d'équilibre, et non, par exemple, la constante de formation d'un complexe sphère interne spécifiquement par spectrophotométrie en opposition à d'éventuels complexes sphère externe (c'est-à-dire n'ayant pas perdu le même nombre de molécules d'hydratation lors de la complexation). Un calcul trivial d'équilibre chimique le montre [12 page A224].

## 2.2. Thermodynamique

Le calcul de la concentration de chaque espèce en solution aqueuse est nécessaire pour prévoir la migration éventuelle de radioéléments dans l'environnement ou pour optimiser les opérations de retraitement des combustibles irradiés et de façon générale à chaque fois que l'ingénieur ou le chercheur a besoin de calculer, prévoir, optimiser un système où les actinides peuvent intervenir notamment sous forme de soluté. On s'appuie sur les bilans de matière et la loi d'action de masse (les constantes d'équilibre), relation classique de thermodynamique chimique. L'ensemble des stœchiométries et données thermodynamiques relatives à un système chimique donné, traduit les connaissances quantitatives opérationnelles pour prévoir son état d'équilibre. L'objet de cette partie est principalement de faciliter l'utilisation pratique des données thermodynamiques (en particulier les corrections d'activité et de température) telles qu'elles sont présentées par l'Agence pour l'Energie Nucléaire (AEN-OCDE) pour l'uranium [13], l'américium [14], et [15] le neptunium et le plutonium.

La précision des données thermodynamiques des espèces solubles d'actinides est souvent insuffisante pour distinguer clairement l'influence de la température (entre 0 et 100°C) ou de la force ionique. Il est toutefois important de savoir tenir compte précisément de cette dernière (par le calcul de coefficients d'activité) pour déterminer les stœchiométries des espèces solubles. Le logarithme de la solubilité d'un hydroxyde ou d'un oxyde métallique est, par exemple, proportionnel au pH, le coefficient de proportionnalité étant la différence entre les coefficients stœchiométriques du métal dans le solide et dans l'espèce soluble majoritaire : une erreur sur la nature des espèces solubles ("speciation" en anglais) peut conduire à une erreur de plusieurs ordres de grandeur sur la modélisation de la solubilité, bien supérieure à l'incertitude des données thermodynamiques (qui fixent l'ordonnée à l'origine de ce type de droite en unité log-log).

On peut attribuer une énergie (le potentiel chimique, énergie libre de formation d'une unité de concentration de l'espèce chimique considérée) à la formation de chaque composé dans un environnement donné (solution aqueuse donnée, site de sorption ou de solution solide par exemple). La loi d'action de masse se démontre à partir de l'expression de l'enthalpie libre, G, et de l'équation d'état des gaz parfaits. Cette dernière a été retrouvée par Maxwell (théorie cinétique des gaz). On généralise (en utilisant la physique statistique classique) à des solutés indépendants entre eux ayant chacun une énergie d'interaction avec le solvant (ou la matrice) constante, ce qu'on appelle un système idéal où les forces de cohésion intramoléculaires doivent être pratiquement insensibles aux interactions entre solutés. Une solution aqueuse n'est pas, en générale, un système idéal : les interactions entre ions ne peuvent être négligées dès que leur concentration dépasse environ 1 mM (= 10<sup>-3</sup> M, soit une milli mole par litre). On les rend inopérantes en dissolvant un sel ionique indifférent (ne formant pas de composé moléculaire avec les ions étudiés) en concentration suffisante (au moins 10 à 100 fois supérieure à la concentration des ions étudiés). On maintient ainsi la force ionique, I, constante, choisie (si on souhaite des mesures précises) à une valeur comprise entre 0,5 et 3 mol.l<sup>-1</sup>. Pour les actinides on utilise comme sel (ou électrolyte) indifférent, NaClO<sub>4</sub> ou HClO<sub>4</sub>. L'ion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> est métastable et peut provoquer de très violentes explosions quand on le chauffe en présence de réducteurs tels de nombreux produits organiques, ou simplement après l'avoir amené à sec.

Pour une réaction, r, la variation de G permet de définir la constante d'équilibre, :

$$\Delta_r G = -R T \ln K \quad (1)$$

L'expression du potentiel chimique de Pu<sup>4+</sup> par exemple, dans une solution idéale (à force ionique donnée) est

$$\mu_{\text{Pu}^{4+}} = {}^M\mu_{\text{Pu}^{4+}} + R T \ln[\text{Pu}^{4+}] \quad (2)$$

où <sup>M</sup>μ est une constante (c'est évidemment le potentiel chimique dans les conditions de la réaction, r, lorsque [Pu<sup>4+</sup>] = 1), [Pu<sup>4+</sup>] la concentration de Pu<sup>4+</sup> (en mol.l<sup>-1</sup> on écrit encore M ou molaire, c'est la signification de l'exposant <sup>M</sup> de <sup>M</sup>μ : si on change d'unité de concentration, la valeur de <sup>M</sup>μ change également : équation 2c), R (= 8,31451 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) est la constante des gaz parfaits. En fait cette écriture (habituelle) n'est pas homogène, on doit écrire [Pu<sup>4+</sup>] / <sup>M</sup>[Pu<sup>4+</sup>] où <sup>M</sup>[Pu<sup>4+</sup>] (= 1 mol.l<sup>-1</sup>) est la concentration unité ; cette écriture plus lourde est utile pour les changements d'unité [16, 17], par exemple conversion d'unité molaire à molale (mol.(kg d'eau)<sup>-1</sup>). Le terme en logarithme (ln[Pu<sup>4+</sup>]) est équivalent à l'idéalité du système : diviser l'unité de concentration par ρ se traduit uniquement par l'addition à <sup>M</sup>μ du même terme pour tous les solutés (-R T ln ρ). Inversement comme les logarithmes sont les seules fonctions transformant division en soustraction, quand un système vérifie cette propriété (équations 2) il est idéal (on peut le découper en sous-systèmes indépendants jusqu'à un seul soluté ce qui n'est possible que si on peut négliger les interactions entre solutés). Cette remarque concerne particulièrement la sorption, phénomène pour lequel l'application de la loi d'action de masse reste un sujet controversé.

Pour l'équilibre



$$K = \frac{[\text{Pu}^{4+}]}{[\text{PuO}_2^{2+}] P_{\text{H}_{2(\text{g})}} [\text{H}^+]^2} \quad (4)$$

(où par convention on écrit les membres de droite de l'équilibre (3) au numérateur et les membres de gauche au dénominateur) vient de la relation de Gibbs-Duhem où on a posé

$$\Delta_r G = {}^M\mu_{\text{Pu}^{4+}} + 2 {}^M\mu_{\text{H}_2\text{O}} - {}^M\mu_{\text{PuO}_2^{2+}} - {}^M\mu_{\text{H}_2(\text{g})} - 2 {}^M\mu_{\text{H}^+} \quad (5)$$

où comme précédemment on distingue par convention les réactifs des produits. On verra toutefois que cette écriture n'est correcte que dans les conditions standard. Comme les chimistes des solutions, nous avons utilisé une double flèche dans l'équilibre (3) car la définition (4) ne s'applique qu'à l'équilibre ; mais il faut considérer l'équilibre (3) comme une réaction, ce que font les thermodynamiciens.

On peut de la même façon que  $\mu$  (équation 2), rendre homogène l'expression de  $K$  (4) et donc de  $\Delta_r G$  (1 ou 5). On trouve parfois écrit (dans des manuels de thermodynamique) que  $K$  est un nombre sans dimension, alors que son expression dépend de l'unité de concentration choisie : voir par exemple l'équation 7c.

$K$  n'est une constante (équations 4 ou 5) que dans un milieu idéal donné, or les valeurs rassemblées dans les banques de données thermodynamiques doivent en principe correspondre à l'état standard, l'eau pure ("dilution infinie") pour les solutés où les mesures directes sont d'interprétation peu précise (parce qu'on ne sait pas y appliquer simplement la loi d'action de masse).

### 2.2.1. Coefficients d'activité et état standard

On définit l'activité,  $a$ , comme la concentration dans la solution idéale de référence, par exemple la relation (2) devient

$$\mu_{\text{Pu}^{4+}} = \mu_{\text{Pu}^{4+}}^{\circ} + R T \ln(a_{\text{Pu}^{4+}}) \quad (2a)$$

où le caractère "°" signifie dans les conditions standard. L'état standard du plutonium étant l'état métallique (plus exactement la phase  $\alpha$ ),  $\mu_{\text{Pu}^{4+}}^{\circ}$  représente  $\Delta_f G$  de la réaction passant de cet état standard à  $\text{Pu}^{4+}$ , comme ci-dessus (3) on équilibre cette réaction d'oxydoréduction avec le couple de l'électrode standard ( $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ ) dont (par définition de l'électrode standard) la contribution à  $\Delta_r G$  est nulle. On note  $\Delta_f G$  ce  $\Delta_r G$  particulier (où  $f$  signifie formation à partir de l'état standard), pour rappeler qu'il s'agit des conditions standard ( $I = 0$ ) on doit plutôt noter  $\Delta_f G^{\circ}$ , enfin on peut ajouter l'indice  $m$  pour rappeler qu'il s'agit d'un  $\Delta_r G$  d'une mole. Autrement dit :

$$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{Pu}^{4+}) = \mu_{\text{Pu}^{4+}}^{\circ} \quad (2b)$$

est l'enthalpie libre de formation de  $\text{Pu}^{4+}$  dont on trouve la valeur numérique (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) dans les tables de données thermodynamiques.  $\text{Pu}^{4+}$  dans les équations (2), est l'ion hydraté (par 8 molécules d'eau), le  $\Delta G$  correspondant est inclus dans  $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{Pu}^{4+})$ .

Comme  $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -(237,140 \pm 0.041) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , que  $\log_{10}K$  vaut en général quelques unités et  $R T \ln 10 = 5,708 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la contribution de l'hydratation à  $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{Pu}^{4+})$  est importante. Ainsi les enthalpies libres des réactions en solution sont généralement plus faibles que celle correspondant au passage de l'ion hydraté à l'élément dans les conditions standard (Figure 1) et plus généralement à la dissolution d'un solide anhydre (plus exactement dont le degré d'hydratation n'est pas initialement celui d'une phase en équilibre avec la solution aqueuse). Effectivement, bien que les mesures physiques calorimétriques sur les solides soient souvent plus précises que les mesures de constantes d'équilibre en solution, la détermination directe de ces dernières reste souvent plus précise que leur calcul par cycle thermodynamique faisant intervenir des solides anhydres.

On définit le coefficient d'activité,  $\gamma$ , par exemple

$$a_{\text{Pu}^{4+}} = \gamma_{\text{Pu}^{4+}} m_{\text{Pu}^{4+}} \quad (6)$$

où  $m_{\text{Pu}^{4+}}$  est la concentration molale de  $\text{Pu}^{4+}$ . Cette définition signifie que  $\gamma = 1$  dans les conditions standard.  $\gamma$  est sans dimension (car  $a_{\text{Pu}^{4+}}$  et  $m_{\text{Pu}^{4+}}$  sont exprimés dans la même unité,  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ); mais sa valeur dépend de l'état de référence et donc du système d'unité de concentration choisi ; on réserve la notation  $\gamma$  au coefficient d'activité molal.

Les valeurs numériques des facteurs de conversion,  $\rho$ , de molarité à molalité sont données dans les "Handbooks" avec les densités des solutions aqueuses salines [16] ou dans les ouvrages cités de l'AEN (par exemple page 23 de [13 ou de 14])

$$\rho = m / M (\text{l}\cdot\text{kg d'eau})^{-1} \quad (7)$$

On peut aussi utiliser des expressions approchées de  $\rho$  comme dans la publication [18 page 40 et suivantes] où des valeurs numériques de  $r$  et  $q$  sont fournies

$$\log_{10}\rho \approx r M \quad (7a)$$

$$\text{ou} \quad \log_{10}\rho \approx q m \quad (7b)$$

Ces formules se prêtent à une approximation supplémentaire simple pour les mélanges (en prenant le barycentre des valeurs de  $r$  pour chaque électrolyte pur, pondéré de leur proportion dans le mélange), et les valeurs de  $r$  (ou  $q$ ) sont corrélées entre elles suivant la nature des ions de l'électrolyte (un exemple pour des électrolytes 1-1 est donné page 42 du rapport [18]), ceci permet d'estimer les valeurs de  $r$  ou  $q$  (et donc  $\rho$ ) non disponibles.

On peut écrire une relation analogue à (2) ; mais en unité molale (équations 2a, 6 et 7)

$${}^M\mu_{Pu^{4+}} = {}^m\mu_{Pu^{4+}} + R T \ln \rho \quad (2c)$$

$${}^m\mu_{Pu^{4+}} = \mu_{Pu^{4+}}^\circ + R T \ln \gamma_{Pu^{4+}} \quad (8)$$

où  ${}^m\mu_{Pu^{4+}}$  est le potentiel chimique pour  $m_{Pu^{4+}} = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$  (autrement dit (2c) est la formule de conversion pour  $\mu$ , entre unité molaire et molale). Ainsi l'enthalpie libre d'excès

$$\Delta G^{\text{exc}} = R T \ln \gamma \quad (8a)$$

est la variation d'enthalpie libre entre l'état standard et la solution réelle ce qui donne (mieux que la définition (6)) la signification physique de  $\gamma$  et permet de le calculer à partir d'un modèle de solution. Distinguer les interactions intramoléculaires (la liaison chimique qu'il faut traiter au niveau microscopique par la mécanique quantique) des intermoléculaires (presque toujours calculées par la mécanique et l'électrostatique classiques) est arbitraire, dans les deux cas il s'agit uniquement d'énergies cinétique et potentielle électrostatique. Cet arbitraire repose naturellement sur une approximation physique bien vérifiée (l'énergie des interactions entre solutés est faible devant celle de cohésion moléculaire) qui permet au niveau macroscopique d'utiliser la loi d'action de masse.

Le calcul de Debye-Hückel [19, 20, 21, 22] rend compte de la plus forte densité de contre-ions établie autour d'un ion central donné pour équilibrer l'attraction électrostatique et l'effet de l'agitation thermique (qui homogénéise le milieu). Le rayon de ce nuage sphérique de contre-ions est en première approximation inversement proportionnelle à la racine carrée de la force ionique,

$$I_m = 0.5 \sum_i z_i^2 m_i \quad (9)$$

où l'indice  $m$  indique que le calcul doit se faire en unité molale et la somme s'étend sur tous les ions,  $i$ , de la solution, de charge  $z_i$  et à la concentration  $m_i$ .

Le même modèle physique qualitatif peut décrire la sorption : le nuage de contre-ions correspond à "la couche diffuse" qui compense les charges des ions (complexes de surface) ou paire d'ions collés sur la surface ce dont on rendrait compte par une constante d'équilibre ou un coefficient d'interaction spécifique par exemple (voir la TIS plus loin) si on poursuivait l'analogie avec la chimie des solutions. Les théories de complexation de surface utilisent un autre formalisme qui ne leur permet pas de bénéficier des données ( $\gamma$ ) plus nombreuses et précises, validées pour la chimie des solutions. Ainsi le terme électrostatique des modèles de complexation de surface [48 page 183], ne correspond pas formellement à  $\gamma$ . Le terme en  $\sqrt{I}$  a toutefois la même origine physique dans les formules de complexation de surface et de coefficient d'activité.

La formule de Debye-Hückel prévoit ainsi que  $\log \gamma$  est proportionnel à  $\sqrt{I}$  ; c'est généralement faux dès que la force ionique est supérieure à  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ . La formule suivante

$$\log_{10} \gamma_i = - z_i^2 \frac{a \sqrt{I_m}}{1 + b_{i,j} \sqrt{I_m}} + \sum_j \epsilon_{i,j} m_j \quad (10)$$

étend celle de Debye-Hückel (pour un ion  $i$  en présence d'ions  $j$ ) où  $a$  est un terme théorique (lié à la distance des contre-ions) inversement proportionnel à  $(\epsilon T)^{3/2}$ ,  $\epsilon$  la constante diélectrique (n'a rien à voir avec  $\epsilon_{i,j}$  : c'est juste un problème de notations), le terme en  $b_{i,j}$ , proportionnel au rayon ionique et inversement proportionnel à  $(\epsilon T)^{1/2}$ , rend compte de l'exclusion stérique autour de l'ion  $i$ .  $\epsilon_{i,j}$  rend compte de la corrélation entre les positions des deux ions  $i$  et  $j$  (autrement dit de leur interaction, ici extra moléculaire comme dans une paire d'ion donc), par conséquent  $\epsilon_{i,j} = \epsilon_{j,i}$ . L'AEN a repris cette formule avec certaines approximations car elle rend compte avec une précision acceptable de l'influence de la force ionique jusqu'à environ  $4 \text{ mol.kg}^{-1}$ . L'approximation consiste essentiellement à prendre des valeurs indépendantes de  $I$  pour les paramètres  $\epsilon_{i,j}$ , la même valeur,  $b$ , de  $b_{i,j}$  pour tous les ions et surtout de négliger toutes les interactions entre ions de charges de même signe, autrement dit  $\epsilon_{i,j}$  est non nul seulement si  $z_i z_j < 0$ . Cet ensemble d'approximations est dénommé SIT en anglais, soit TIS [23] en français pour Théorie d'Interactions Spécifiques. La plupart des formules de calcul de  $\gamma$  pourraient s'appeler ainsi car elles sont basées sur la formule de Debye-Hückel étendue (10), cette dénomination s'est introduite un peu par hasard et n'est pas très heureuse comme l'indiquent les principaux promoteurs de cette formule [24]. La formule remonte à Brönsted et Guggenheim, elle a été utilisée par Vasileiev (uniquement pour extrapoler à  $I = 0$ , sans se soucier, semble-t-il, des valeurs de  $\epsilon_{i,j}$ ), Pitzer a utilisé une formule assez similaire (avant celle portant son nom, citée plus bas) ainsi que quelques auteurs ; à partir du milieu des années 1970 elle a connu un important développement grâce à l'équipe de Stockholm (Institut Royal de Technologie) dirigée par Ingmar Grenthe, puis en France au CEA [16] à partir de 1984 où elle a été appliquée aux transuraniens et étendue à la prise en compte de l'influence de la température [23]. Si la force ionique est imposée par un seul électrolyte de concentration  $m_j$ , on obtient avec ces approximations à  $25^\circ\text{C}$

$$\log_{10} \gamma_i = - z_i^2 D + \epsilon_{i,j} m_j \quad (10a)$$

où  $D = \frac{0,5091\sqrt{I_m}}{1 + 1,5\sqrt{I_m}}$ . Des valeurs de  $a$  en fonction de la température sont données dans les ouvrages [13

page 685], [14 page 317], on peut aussi les déduire de [21 page 544] ou [25 page 99]. On peut prendre  $b$  indépendant de  $T$  ou utiliser les valeurs de  $B$  données dans les ouvrages [13 page 685] et [14 page 317] en remarquant que  $B(t) / B(25^\circ\text{C}) = b(t) / 1,5$ . Pour une constante d'équilibre, l'équation 10a donne (en utilisant les équations 6 et 7)

$$\log_{10}K^\circ = \log_{10}K_m - \Delta z^2 D + \Delta \epsilon m_j + n_{\text{H}_2\text{O}} \log_{10}a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (10b)$$

et  $\log_{10}K_m = \log_{10}K + \Delta n \log_{10}\rho$  (11)

où  $K^\circ$  est la constante standard (à force ionique nulle donc),  $K$  en unité molaire (c'est, en général, la grandeur mesurée ou utilisée dans un milieu de force ionique non nulle),  $K_m$  est la valeur de  $K$  mais en unité molale,  $\Delta z^2$ ,  $\Delta \epsilon$  et  $\Delta n$  sont respectivement les sommes algébriques des carrés des charges,  $\epsilon_{i,j}$  et coefficients stœchiométriques des solutés intervenant dans l'équilibre. Par exemple pour l'équilibre 3 :  $\Delta z^2 = 4^2 - 2^2 - 2 \times 1^2 = 10$ ,  $\Delta n = 1 - 1 - 2 = -2$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 2$  et en milieu  $\text{NaClO}_4$  ou  $\text{HClO}_4$   $\Delta \epsilon = \epsilon_{\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-} - \epsilon_{\text{PuO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-} - 2 \epsilon_{\text{H}^+, \text{ClO}_4^-}$  si  $\text{H}^+$  et  $\text{H}_{2(\text{g})}$  correspondent à une électrode réelle (et non standard) à hydrogène dans la même solution que le plutonium (on verra que ce n'est généralement pas le cas). Ainsi il faut tenir compte de la variation d'activité de l'eau (dont l'effet est du même ordre de grandeur que les  $\gamma$ ), convertir molarité en molalité, ne pas tenir compte des coefficients de fugacité (cette correction est inférieure à la précision de la TIS). La valeur de  $(\log_{10}a_{\text{H}_2\text{O}} / m_j)$  dépend peu de  $I$  (ou de  $m_j$  ce qui est équivalent) et on peut la remplacer par sa valeur moyenne  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ , ce qui revient à supprimer  $n_{\text{H}_2\text{O}} \log_{10}a_{\text{H}_2\text{O}}$  dans (10b) et remplacer  $\Delta \epsilon$  par

$$\Delta_{\text{H}_2\text{O}}\epsilon = \Delta \epsilon + n_{\text{H}_2\text{O}} \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \quad (12)$$

Des valeurs de  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$  sont données dans les rapports [26 page 16] et [27 page 39] ; cette approximation sur  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  (qui revient à supposer le coefficient osmotique,  $\phi$ , constant) n'est toutefois pas cohérente avec la TIS : un calcul classique montre en effet que  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  (donc  $\phi$ ) et le coefficient d'activité moyen,  $\gamma_{\pm}$ , d'un électrolyte  $M_{v_M}X_{v_X}$

où  $v \log \gamma_{\pm} = v_M \log \gamma_{M^{z_M}} + v_X \log \gamma_{X^{z_X}}$  (13)

( $v = v_M + v_X$ ) sont reliés par une équation différentielle qu'on sait résoudre pour un électrolyte fort (sinon on peut toujours résoudre numériquement le système d'équations, voir le rapport [27 pages 27-32]). Ainsi dès qu'on se donne une formule (empirique ou théorique) permettant de calculer  $\gamma$ , on en déduit  $\gamma_{\pm}$  et  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  (donc  $\phi$ ) [26, 16, 12]. La formule correspondante [17 page 14] pour le terme  $D$  (et donc la TIS [16 page 182]) est assez compliquée et fait intervenir de nombreux termes qui se compensent (ce qu'on constate aisément par un développement limité).

Les relations (2 et 5) montrent qu'un changement d'unité de concentration d'une espèce,  $i$ , est équivalent à changer la valeur correspondante de  ${}^M\mu_i$ , autrement dit de l'état de référence. Déjà dans (4) plusieurs unités de concentration sont utilisées ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  et  $\text{atm}$  par exemple, pour  $\text{H}_{2(\text{g})}$ ). D'autres mélanges d'unités sont possibles. Par exemple on mesure généralement le pH, on pourrait donc utiliser l'activité  $a_{\text{H}^+}$  au lieu de  $[\text{H}^+]$  dans (4) à condition de changer la valeur de  $K$  ; mais ceci n'est pas commode car l'étalonnage le plus direct d'une électrode de verre est en concentration (et non en activité) avec des étalons de concentration de  $[\text{H}^+]$  (et non de pH) préparés à la même force ionique que le milieu étudié (pour annuler l'effet du potentiel de jonction). Autre exemple : le potentiel normal d'oxydoréduction du couple  $\text{Np(V)}/\text{Np(IV)}$  en milieu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentré correspondant à l'équilibre



se calcule à partir du potentiel standard de ce couple en milieu non complexant (acide à dilution infini) et du rapport  $\beta_3^{(\text{V})} / \beta_5^{(\text{IV})}$  des constantes de formation des deux complexes limites. Comme on ne sait pas calculer  $a_{\text{Np}^{4+}}$  à partir de  $[\text{Np}^{4+}]$  par exemple (car ne sait pas mesurer  $\epsilon_{\text{Np}^{4+}, \text{CO}_3^{2-}}$ , les deux ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{Np}^{4+}$  étant réactifs), on peut utiliser des constantes d'équilibre définies avec les grandeurs connues : activité ou concentration suivant l'espèce considérée. Ainsi, comme  $\beta_3^{(\text{V})}$  a été mesuré indépendamment à toutes forces ioniques, on en déduit [28]

$$\beta_5^{(\text{IV})} = \frac{[\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}{a_{\text{Np}^{4+}} [\text{CO}_3^{2-}]^5}$$

La plus importante source de données numériques de coefficients d'activité provient des  $\gamma_{\pm}$  mesurés à partir de la variation de pression partielle d'eau au-dessus d'un électrolyte fort concentré (plus que 0,1 M généralement) ce qui introduit certains biais : ces mesures ne donnent de résultat que pour les électrolytes forts (donc en principe pas pour les complexes et encore moins lorsque la solubilité est faible). Ces mesures sont en général difficiles (et peu recommandées) pour les actinides en raison de leur radioactivité (radiolyse) et de leur aptitude à l'hydrolyse.  $\gamma_i$  (d'une espèce  $i$ ) n'est en général pas mesurable directement : on détermine une

combinaison linéaire de  $\log \gamma$ , par exemple  $\ln \gamma_{\pm}$  ou la correction,  $\Delta \log_{10} \gamma$ , sur une constante d'équilibre ou un potentiel normal d'oxydoréduction. La TIS est la formule pour laquelle il existe le plus de données concernant les actinides et sa précision est suffisante par rapport à la précision habituelle des mesures de constante d'équilibre. Les mesures expérimentales de  $K$  (ou  $K_m$ , équation 7c) à différentes forces ioniques, permettent de déterminer  $\log_{10} K^{\circ}$  et  $\Delta \epsilon$  par régression linéaire (Equation 10b) dont on déduit ensuite  $\epsilon_{i,j}$  par cycles thermodynamique, les valeurs pour les ions hydratés non complexés étant estimées à partir des résultats de mesures isopiesticques (ou en principe de solubilité ou d'oxydoréduction). Les valeurs numériques pour les actinides sont données dans les ouvrages [13, 14 et 15].

Il faut prendre en compte les corrections de force ionique sur toutes les espèces en solution (y compris donc les non-actinides), des corrections partielles (ou avec une formule ou des paramètres inadapés) peuvent parfois aboutir à des résultats pires que pas de correction du tout.

Les valeurs des  $\epsilon_{i,j}$  sont corrélées à la charge des ions (sauf pour les espèces très chargées : complexes de charges -5 et -6) et sont pratiquement identiques pour les analogues chimiques, cela permet donc d'estimer les corrections de force ionique en l'absence de données (ou avant de les mesurer pour dimensionner les expériences). On trouve des exemples de ces corrélations dans le rapport [27] pages 33 à 38. On utilise les valeurs de  $\epsilon_{i,j}$  de l'uranium, pour les ions analogues des autres actinides (sauf pour les anions de charges -5, -6) en l'absence de données. Ce type d'approximation a été confirmé, à chaque fois qu'elle a été vérifiée [29, 30].

On peut toujours passer d'une formule empirique à une autre, ainsi il est possible d'utiliser toutes les données disponibles de  $\gamma_{\pm}$  (ou de toute formule permettant de le calculer) pour en déduire  $\epsilon_{i,j}$  donc  $\gamma_i$  et  $\gamma_j$  correspondants. La formule de Pitzer [16 page 183] permet à partir de trois paramètres numériques donnés dans l'article [25 pages 100-108], de calculer  $\gamma_{\pm}$  de l'électrolyte  $M_{v_M} X_{v_X}$ , par exemple à la force ionique la plus élevée à laquelle on veut travailler dont on peut ensuite déduire  $\epsilon_{M,X}$  par l'équation

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = - |z_M z_X| D + 2 (v_M v_X / v) \epsilon_{M,X} m_j \quad (10c)$$

obtenue en reportant l'équation (10a) dans la (13).

L'opération inverse est délicate car la formule de Pitzer, plus précise que celle de la TIS, nécessite deux ou trois fois plus de paramètres numériques. Cette conversion peut toutefois être utile, puisque les américains développent des bases de données thermodynamiques pour certains actinides, prévues pour l'utilisation de la formule de Pitzer. Pour mesurer les paramètres de Pitzer on doit disposer de mesures précises à faible force ionique car on ne peut pas négliger ceux intervenant à faible force ionique [26 page 22] ce qui conduit facilement à des erreurs pour les complexes et cela a particulièrement été le cas pour des complexes carbonate de Np(V) [31].

Il faut en effet vérifier que les ordres de grandeur de tous les coefficients d'activité calculables avec un jeu de paramètre donné, sont corrects (en comparant avec la TIS par exemple), sinon il faut alors aussi vérifier la valeur du potentiel chimique standard correspondant. Les écarts de mesure d'une même constante d'équilibre sont souvent supérieurs à l'influence de la force ionique, on ne peut donc déterminer  $\gamma$  qu'après avoir corrigé les erreurs systématiques et les erreurs d'interprétation des mesures.

Dans la formule de Pitzer, on peut négliger le terme du troisième viriel et utiliser la corrélation existant entre les deux coefficients du second viriel, on ramène ainsi la formule de Pitzer à ne dépendre que d'un seul paramètre empirique ; sa précision est alors équivalente à la TIS et on génère ce paramètre à partir de la TIS.

### 2.2.2. Correction de température

Par une série d'intégrations (d'équations différentielles classiques) on peut déduire l'influence de la température sur les grandeurs thermodynamiques, à partir de la capacité calorifique mesurée. On l'exprime, pour les solides, à l'aide d'équations empiriques, par exemple [13]

$$C_{p,m}^{\circ} = a + b T + c T^2 + d / T + e / T^2 \quad (14)$$

Chaque paramètre empirique  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $e$  n'intervient principalement que dans un certain domaine de température [23]. Cette formule n'a pas de sens pour  $T$  trop faible.

La physique statistique permet de proposer d'autres formules qui devraient permettre une précision équivalente en reliant les paramètres empiriques aux spectres infrarouge. La même remarque tient pour les gaz où  $C_{p,m}^{\circ}$  reflète le nombre de degrés de rotation (et vibration à haute température), ses variations avec la température sont relativement faibles à température ambiante, dues au peuplement partiel de niveaux de vibration dont les fréquences correspondent à des températures caractéristiques généralement bien supérieures à la température ambiante. Par contre les capacités calorifiques des solutés ont un comportement différent : elles augmentent avec la température, présentent souvent un maximum autour de la température ambiante, et diminuent jusqu'au point critique. Ceci est certainement dû aux échanges des molécules d'hydratation avec le sein de la solution. D'ailleurs quand la force ionique augmente il semble que cette diminution de  $C_{p,m}^{\circ}$  avec  $T$ , soit moins importante, ce qui pourrait être dû à la moindre labilité des molécules d'hydratation. Il existe très peu de mesures de  $C_{p,m}^{\circ}$  de solutés

actinide [13, 14, 15]. Il a également été proposé d'écrire les équilibres chimiques entre ions de mêmes charges [32] pour négliger  $\Delta_r C_p$ .

Entre 0 et 100°C en solution aqueuse, il semble que l'influence des  $C_p$  sur les constantes d'équilibre soit assez faible. A partir des relations thermodynamiques classiques

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (15)$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (16)$$

il a été montré, notamment pour les actinides [23, 29, 27, 28] que le développement limité suivant (où les variations de  $\Delta_r C_p$  avec la température sont négligées, c'est donc sa valeur moyenne qui intervient) rend compte des résultats expérimentaux :

$$\Delta_r G_T \approx \Delta_r G_{T^\circ} - \Delta_r S_{T^\circ} \Delta T - (\Delta_r C_{p,T^\circ} / (2T^\circ)) (\Delta T)^2 \quad (17)$$

où  $\Delta T = T - T^\circ$ , on déduit (équation 1) de  $\log_{10} K$  mesuré, la valeur de  $\Delta_r G$  à la température,  $T$ . Négliger la capacité calorifique reste en général une approximation satisfaisante. Cela revient à négliger les variations de  $\Delta_r S$  avec la température. La relation

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

montre qu'il est alors équivalent de négliger les variations de  $\Delta_r H$  avec la température, ce que l'on voit aussi en utilisant [23] un développement limité équivalent :

$$R \ln K_T = R \ln K_{T^\circ} - \Delta_r H_{T^\circ} \Delta(1/T) + (T^{\circ 2} \Delta_r C_{p,T^\circ} / 2) (\Delta(1/T))^2 \quad (17a)$$

$$\text{où } \Delta(1/T) = \frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ}$$

établi à partir de l'équation (18) et de la formule de Van't Hoff

$$\Delta_r H = - R \left( \frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right)_p \quad (19)$$

Tant que l'influence de la température sur la capacité calorifique reste faible, les deux relations (17) et (17a) sont équivalentes entre elles et avec la relation classique obtenue en intégrant (15) et (16) et en supposant constante la capacité calorifique. Pour obtenir l'influence couplée de la température et de la force ionique, il suffit d'appliquer la relation (16) à (8a) puis éventuellement l'équation (15) et plutôt que (18) il est plus simple alors d'utiliser :

$$G = H - T S \quad (20)$$

Les formules obtenues, et leur application à la TIS, sont données dans la référence [23], avec quelques autres exemples d'application aux actinides en solution aqueuse dans les références [27, 28, 29]. Comme on peut s'y attendre l'entropie d'excès, par exemple, dépend du coefficient d'activité et de sa dérivée par rapport à la température ; par contre l'enthalpie d'excès ne dépend que de la dérivée de  $\gamma$  (et non directement de  $\gamma$ )

$$\Delta_r H^{\text{exc}} = R \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial (1/T)} \right)_p \quad (19a)$$

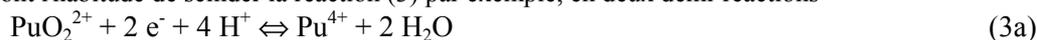
par conséquent l'influence de la température sur les corrections d'activité pour  $H$  ( $\Delta_r H^{\text{exc}}$ ) est généralement moins importante que pour  $S$ . Il est donc judicieux de négliger l'influence de la force ionique sur  $H$  plutôt que sur  $S$  ( $G$  étant connu à partir de  $K$  et de l'équation (1), on en déduit en suite  $S$  par l'équation (20)) en l'absence de données sur les variations avec la température, des paramètres empiriques permettant de calculer  $\gamma$  (les  $\epsilon_{ij}$  par exemple). Cette approximation est plus ou moins utilisée implicitement pour l'uranium [13], nous l'avons explicitement et assez systématiquement utilisée dans le choix des cycles thermodynamiques permettant d'obtenir les enthalpies (et donc entropies) du neptunium et du plutonium [15].

### 2.2.3. Oxydoréduction

La loi de Nernst est équivalente à la loi d'action de masse pour les réactions d'oxydoréduction. Il suffit donc d'appliquer les relations thermodynamiques précédentes à ce cas particulier. Le but de cette partie est simplement d'expliciter le lien entre les notations des électrochimistes et celles des thermodynamiciens. Ces dernières sont ambiguës (à éviter donc) quand on prend en compte l'influence de la force ionique. L'essentiel est dans le rapport [23] repris de façon à peu près équivalente dans [32]. L'explication donnée au début des ouvrages de l'AEN [13, 14] ne sont pas complètement explicites sur ce point.

Comme l'électron,  $e^-$ , est transporté par un conducteur électrique relié à deux électrodes plongeant dans deux solutions reliées également par un pont ionique permettant la fermeture du circuit électrique tout en rendant

(si nécessaire) négligeable le transfert des espèces électroactives entre les deux solutions et leur mélange, les électrochimistes ont l'habitude de scinder la réaction (3) par exemple, en deux demi-réactions



Nous avons écrit ces réactions dans le sens de la réduction pour rester cohérent avec les diverses conventions. Nous avons respecté cette écriture pour toutes les grandeurs correspondantes, par exemple K (équation 4),  $\Delta_r G$  (équation 5),  $\Delta z^2$ ,  $\Delta n$ ,  $\Delta \epsilon$  (équation 11) suivant en cela les notations utilisées par Hélène Capdevila [29].

Les deux réactions (3a) et (3b) peuvent avoir lieu simultanément dans des solutions de forces ioniques différentes ce qui est d'ailleurs à l'origine d'un potentiel de jonction (mesurable directement). Pour l'annuler, on utilise une électrode de référence fabriquée dans le même milieu ionique que la solution de travail, de potentiel normal,  $E_R^\circ$  qu'on calcule à partir de son potentiel standard,  $E_R^\circ$ , donné dans les tables et des corrections de force ionique. Soustraire  $E_R^\circ$  au potentiel,  $E(V/R)$ , mesuré donne le potentiel,  $E(V/ESH)$ , par rapport à l'électrode standard représenté par les réactions 3a et 3b.

L'écriture de la réaction 3 (qui est une combinaison de (3a) et (3b)) peut facilement prêter à confusion car les  $\text{H}^+$  intervenant dans (3a) et (3b) n'ont pas la même signification quand (3b) représente l'électrode standard à hydrogène (ESH) puisqu'alors  $\text{H}^+$  et  $\text{H}_{2(g)}$  sont dans l'état standard (c'est la raison pour laquelle nous avons noté  ${}^\circ\text{H}^+$  et  ${}^\circ\text{H}_{2(g)}$ ) : autrement dit la constante de l'équilibre (3b) s'écrit en activité alors que celle de l'équilibre (3a) peut très bien s'écrire en concentration. L'écriture (3) des thermodynamiciens est donc inadaptée à l'électrochimie des solutions : c'est uniquement un problème de notation, on a vu qu'il n'y a aucun problème théorique à mêler des unités différentes (concentration et activité ici) dans le même équilibre, le problème est simplement d'utiliser la même notation,  $\text{H}^+$ , pour deux notions différentes (qui donneront dans les calculs soit  $a_{\text{H}^+}$ , soit  $[\text{H}^+]$ ). L'écriture correcte de (3) serait donc



où  $4 \text{H}^+ - 2 {}^\circ\text{H}^+$  ne se simplifie en  $2 \text{H}^+$  qu'à force ionique nulle, ce qui est insuffisant pour interpréter les mesures réelles. Ecrire  $e^-$  ne pose pas ce problème (d'ambiguïté d'une même notation pour deux grandeurs différentes) et cette notation est adaptée à sa signification physique : si  $e^-$  ne représente pas l'électron libre en solution (on ne sait généralement pas y mesurer sa concentration qui n'a d'ailleurs pas d'intérêt pratique en chimie car il est toujours échangé avec un autre couple oxydoréducteur) il représente bien l'électron consommé au cours d'une réduction, qu'on choisit d'échanger avec le couple oxydoréducteur de l'électrode standard ; mais il faut savoir quel  $\Delta_r G$  de formation lui attribuer, faut-il compter  $e^-$  dans les espèces chargées pour le calcul de  $\Delta z^2$  (équation 10b), quelle valeur de  $\epsilon_{j,e^-}$  lui attribuer etc. Certains livres d'électrochimie essaient de relier (3b) au potentiel d'ionisation de l'hydrogène (13,6 eV, ce qui correspondrait au niveau macroscopique, à 13,6 V pour la réaction  $\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}$ , alors que le domaine d'électroactivité de l'eau est de l'ordre de 2 V et que c'est  $\text{H}_{2(g)}$  et non H qui nous intéresse) c'est inutile. La relation (3b) est la définition de l'activité de  $e^-$  (dont la concentration n'est pas définie, elle n'a d'utilité pour cette notation, que dans les solvants où l'électron solvaté est en concentration suffisante pour intervenir dans l'électroneutralité à l'équilibre ce qui n'est pas le cas dans l'eau). H est le seul élément qui intervient dans deux composés différents ( $\text{H}^+$  et  $\text{H}_{2(g)}$ ) dont le potentiel chimique standard est nul (par définition dans toutes les banques de données thermodynamiques). En fait  $\text{H}_{2(g)}$  est l'état standard pour H donc

$$\Delta_f G^\circ_{\text{H}_{2(g)}} = 0 \quad (21a)$$

Rajouter la convention que le potentiel du couple  $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$  est nul dans les conditions standard, impose

$$0 = \Delta_f G^\circ_{\text{H}^+} + \Delta_f G^\circ_{e^-} \quad (21b)$$

d'après la relation (3b). Comme on a le choix de  $\Delta_f G^\circ_{e^-}$  (puisque  $e^-$  est une nouvelle espèce que l'on vient d'introduire et qu'elle n'existe pas à l'état libre) on prend

$$0 = \Delta_f G^\circ_{e^-} \quad (21c)$$

d'où (21b)

$$0 = \Delta_f G^\circ_{\text{H}^+} \quad (21d)$$

tout autre couple de valeurs vérifiant la relation (21b) est possible. Seule la relation 21d est explicitée dans les tables thermodynamiques (voir aussi l'égalité 21h). Pour passer de la convention des thermodynamiciens à celle des électrochimistes, on utilisera en pratique la réaction (3b), où (comme nous l'explicitons plus loin)  $e^-$  représente une activité et donc n'intervient pas dans le calcul des coefficients d'activité (donc ni dans  $\Delta z^2$ , ni dans  $\Delta \epsilon$ ) par exemple pour la réaction 3a :

$$\Delta z^2 = 4^2 - 2^2 - 4 = 8 \quad (10d)$$

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-} - \epsilon_{\text{PuO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-} - 4 \epsilon_{\text{H}^+, \text{ClO}_4^-} \quad (10e)$$

$$\Delta_{\text{H}_2\text{O}} \epsilon = \Delta \epsilon + 2 \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \quad (12a)$$

Comme on trouve dans les banques de données thermodynamiques

$$\Delta_f H^\circ_{\text{H}^+} = 0 \quad (21e)$$

pour traduire la convention ESH des électrochimistes. On en déduit de même

$$\Delta_f H^\circ_{e^-} = 0 \quad (21f)$$

De l'équation (20) on déduit

$$\Delta_f S^\circ_{e^-} = 0 \quad (21g)$$

mais attention, les tables thermodynamiques ne donnent pas  $\Delta_f S^\circ$ , mais  $S^\circ$  (valeur de l'entropie à 25°C telle que l'entropie soit nulle à 0 K), puisque  $H^+$  n'a aucun électron

$$S^\circ_{H^+} = 0 \quad (21h)$$

par contre [13, 14]

$$S^\circ_{H_2(g)} = 130,680 \pm 0,003 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (21i)$$

par conséquent la réaction 3b est équivalente aux conventions

$$S^\circ_{e^-} = 0,5 S^\circ_{H_2(g)} - S^\circ_{H^+} = 65,340 \pm 0,001,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (21j)$$

$$C_{p,e^-} = 0,5 C_{p,H_2(g)} - C_{p,H^+} = 14,418 \pm 0,001 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (21k)$$

La loi de Nernst pour la réaction (3a) permet de calculer le potentiel de la solution

$$E = E^\circ + \frac{R T}{2F} \ln \frac{a_{PuO_2^{2+}} a_{H^+}^4}{a_{Pu^{4+}} a_{H_2O}^2} \quad (22)$$

à partir des activités donc (qui interviennent dans la loi d'action de masse et les cinétiques chimiques). Avec les concentrations (qui interviennent dans les bilans de matière et les équations de transport)

$$E = E^\circ + \frac{R T}{2F} \ln \frac{[PuO_2^{2+}][H^+]^4}{[Pu^{4+}]} \quad (22a)$$

où le ' dans  $E^\circ$  signifie qu'on n'est pas forcément dans les conditions standard, ici  $E^\circ$  contient les coefficients d'activité :

$$E^\circ = E^\circ + \frac{R T}{2F} \ln \frac{\gamma_{PuO_2^{2+}} \gamma_{H^+}^4}{\gamma_{Pu^{4+}} a_{H_2O}^2} + 2 \frac{R T}{F} \ln \rho \quad (10f)$$

La relation 22 se démontre en partie comme la loi d'action de masse et la relation 1 devient

$$\Delta_r G = -n F E^\circ \quad (1a)$$

où n (ici n = 2) est le nombre d'électrons échangés dans la réaction considérée (ici 3a). En comparant (1), (1a), (4) et (22a) pour écrire une constante d'équilibre de demi-réaction

$$K = \frac{[Pu^{4+}]}{[PuO_2^{2+}][H^+]^2 a_{e^-}^2} \quad (23)$$

il suffit de poser

$$E = -R T \ln a_{e^-} \quad (24)$$

(on note généralement  $pe = -\log_{10} a_{e^-}$ ) et pour la réaction (3a)

$$\Delta_r G = -n F E^\circ = -R T \ln K \quad (1a \text{ et } 1)$$

ces dernières relations permettent directement de retrouver toutes les autres de ce paragraphe.

Deux notations voisines, E et  $E^\circ$ , ont des significations bien différentes : E est proportionnel (24) au logarithme de l'activité d'une espèce chimique (l'électron), alors que  $E^\circ$  est une constante thermodynamique (1a),  $E^\circ$  sa notation à l'état standard.

### **3. Chimie des actinides et cycle du combustible nucléaire**

Dans cette partie nous abordons certains aspects chimiques liés aux améliorations envisageables du recyclage des actinides mineurs, au stockage éventuel de déchets radioactifs en site géologique ou à leur entreposage surveillé en surface ou faible profondeur et aux actinides dans l'environnement, sujets d'avenir ou plutôt d'actualité pour les choix énergétiques futurs. La sûreté est organisée de telle sorte en France, du moins en 1998, que son évaluation technique et scientifique est effectuée par des ingénieurs ne dépendant pas directement de l'autorité qui prendra la décision politique (cela assure un des aspects nécessaires de leur indépendance en cherchant le compromis avec leur compétence tout aussi nécessaire ; mais qui suppose qu'ils soient partie prenante des études et recherches dans le domaine). Dans cet esprit, les informations rassemblées ici ne s'attachent donc qu'à des aspects scientifiques sans en aborder d'autres (éthiques, économiques) certainement plus importants ; mais qui ne doivent pas orienter les données techniques et scientifiques fournies par les spécialistes des actinides.

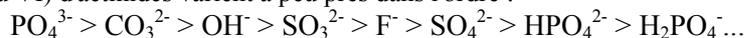
La loi de Décembre 1991 sur la gestion des déchets nucléaires préconise de poursuivre l'effort de recherche sur le stockage en site géologique, l'entreposage et l'amélioration du cycle du combustible pour qu'il consomme les actinides mineurs dans des réacteurs à neutrons rapides, tels les surgénérateurs (dont des prototypes ont déjà fonctionné tel Superphénix et des expériences sont effectivement en cours ou programmées dans Phénix), ou d'éventuels réacteurs sous-critiques couplés à des accélérateurs (à développer). Ce recyclage suppose plusieurs passages en réacteur et donc le retraitement des cibles ou du combustible irradiés pour extraire (chimiquement) les actinides à recycler.

Le retraitement actuel avait été optimisé pour recycler les matières énergétiques valorisables après un passage du combustible en réacteur nucléaire (après 3 ans environ 0,9% de plutonium, 0,1 % d'actinides mineurs et 3,5 % de produits de fission en masse d'uranium initial s'est formé, le reste est de l'uranium valorisable). La baisse conjoncturelle du prix de l'uranium a diminué l'intérêt de cette opération ; par contre le souci de gérer au mieux les déchets donne plus de poids à la fonction de recyclage de déchets, qu'à le retraitement. Son optimisation tend à diminuer les déchets de procédé, nous ne traitons pas ici cet aspect (qui ne fait qu'indirectement appel à la chimie des actinides). Par contre le recyclage des actinides mineurs peut en soi être un nouveau procédé dont il est encore temps de chercher la (ou les) réaction(s) de base meilleure(s) que celles en cours d'essai, puisque le développement industriel éventuel n'a pas encore figé un procédé.

Le retraitement actuel diminue la radiotoxicité potentielle du combustible irradié, d'un facteur 10 ce qui correspond aussi à un facteur 10 environ du temps pendant lequel il faut s'occuper de leur radioactivité. Le retrait de 90 % des actinides mineurs multiplierait ces deux rapports par 10 et 100 respectivement. Ces comparaisons permettent d'évaluer l'intérêt pour la santé publique, de s'orienter vers la recherche de nouvelles séparations. Ces deux notions (radiotoxicité et temps pendant lequel on considère un déchet comme radioactif) évoluent. Le premier parce que la radiotoxicité fait intervenir la migration éventuelle à travers l'environnement jusqu'à l'ingestion dont l'évaluation actuelle repose sur de nombreux paramètres empiriques (leurs valeurs sont donc révisables) et surtout parce que cela dépend du mode et des sites de stockage éventuel. On a pensé prendre comme limite à partir de laquelle un déchet est banalisé, la radioactivité naturelle d'un minerai d'uranium ; mais aucune norme n'existe, elle risquerait d'être fluctuante puisque liée à ce qui paraît acceptable à un moment donné. On s'appuiera donc plutôt sur les données techniques suivantes : pendant les premières années (jusqu'à 100 ou 300 ans environ) la radioactivité du combustible irradié est principalement due aux produits de fission. De 200 à 2 000 ans il faut prendre en compte  $^{241}\text{Am}$ , puis les  $^{239}\text{Pu}$  et  $^{240}\text{Pu}$  (éventuellement le  $^{245}\text{Cm}$ ) de 1000 à 1 million d'années environ enfin le  $^{237}\text{Np}$  qui, en plus de sa quantité initiale, est produit par la décroissance de  $^{241}\text{Am}$ , ce dernier est donc indirectement responsable de la radioactivité beaucoup plus longtemps que ne le laisse prévoir sa période radioactive. Enfin le  $^{244}\text{Cm}$  (dont le premier descendant est le  $^{240}\text{Pu}$ ) et  $^{243}\text{Am}$  peuvent contribuer de façon non négligeable à la radioactivité à long terme (voir les familles radioactives dans le Tableau IIa).

### 3.1. Recyclage des actinides mineurs et retraitement

Le principe du retraitement industriel (procédé Purex de séparation liquide-liquide) repose sur la sélectivité du TBP (phosphate de tributyle),  $\text{OP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ , vis à vis de U(VI) et Pu(IV). Il forme un complexe avec Pu(IV) ou U(VI) en phase organique (en raison du caractère hydrophobe des groupements butyle du TBP) alors que les autres éléments restent dans la phase aqueuse (acide nitrique concentré). Cette sélectivité est due à la forte polarisation négative de l'oxygène libre du groupement OP. Les constantes de formation de complexes en solution (Tableau VI) d'actinides varient à peu près dans l'ordre :



Cette série dépend à la fois de l'électronégativité, d'éventuel effet chélate et de facteurs stériques. Elle montre néanmoins que les données connues de chimie en solution sont un bon guide pour tester les fonctions des extractants organiques (le caractère hydrophobe pour la séparation physique pouvant se traiter indépendamment par le choix des substituants organiques, ce qui ne concerne pas directement la chimie des actinides). D'autres complexants organiques à atome donneur d'oxygène ont été utilisés puis abandonnés pour leur manque d'efficacité ou de sélectivité par rapport au TBP, ou pour leurs effets secondaires. Pour séparer U(VI) et Pu(IV) coextraits, on réduit ce dernier en Pu(III) qui n'est pas complexé par le TBP. Comme le neptunium est situé entre l'uranium et le plutonium dans la classification périodique et qu'il peut être préparé de façon suffisamment stable aux mêmes degrés d'oxydation que ces derniers, on peut le coextraire complètement avec Pu(IV) et U(VI) puis de le réextraire suivant le même principe.

Le recyclage de l'américium ou du curium est par contre beaucoup plus difficile car ils sont principalement stables au degré d'oxydation trois en solution aqueuse (Figures 1 et 2d). Les ions  $\text{Am}^{3+}$  ou  $\text{Cm}^{3+}$  sont trop peu électropositifs pour utiliser le même principe que le procédé Purex. Une première voie peut être de les oxyder (pour appliquer un procédé basé sur un principe analogue au Purex) puisqu'on arrive (difficilement) à préparer Am(VI) ou Am(IV) et beaucoup plus difficilement Cm(IV) (Figure 1) ; mais stabiliser ces degrés d'oxydation peut poser de délicats problèmes de génie chimique si on veut extrapoler des séparations de laboratoire. De plus, l'oxydation de Am(III) peut conduire dans certains cas à  $\text{AmO}_2^+$ , moins électropositif que

$\text{Am}^{3+}$ . Les recherches en cours dans cette direction consistent à tester des ligands (si possible l'extractant lui-même) stabilisant  $\text{Am(VI)}$  ou  $\text{Am(IV)}$  et si possible  $\text{Cm(IV)}$ , pour les extraire en phase organique en évitant les effets secondaires : oxydation du diluant, stabilisation d'autres ions indésirables (perte de sélectivité), mauvaise cinétique de réextraction (comme souvent avec les ligands trop chélatants ou les molécules cage, à moins qu'on puisse les consommer à chaque opération ce qui semble peu compatible car les puretés requises supposent souvent plusieurs opérations en série réalisées en colonnes ou autres appareillages de génie chimique).

Une autre voie évite d'avoir à oxyder  $\text{Am}^{3+}$  et  $\text{Cm}^{3+}$  en se polarisant sur leur séparation d'avec les lanthanides(III), la plus difficile puisqu'ils sont analogues chimiques. Pour cela Claude Musikas au CEA [33-40] a proposé d'utiliser des ligands un peu moins durs que les donneurs oxygénés, espérant jouer sur la moindre dureté supposée des actinides par rapport aux lanthanides. Après divers essais, des résultats, dont certains brevetés [33, 39], ont été notamment obtenus avec des pyridines. Avant cette étape il aura fallu coextraire Am et Cm (avec les lanthanides malheureusement), avec par exemple des diamides ; mais cette opération n'est pas très sélective. La séparation sélective des actinides mineurs (avec des pyridines) pourrait s'envisager dès la réextraction (du mélange préalablement coextrait des solutions de produit de fission). Nous avons donné dans l'introduction les bases des idées pouvant expliquer cette sélectivité des pyridines. Elles semblent confirmées par ces applications ; mais elles restent très qualitatives, elles ne permettent pas, dans une classe de ligands, de trouver ou concevoir le meilleur, on ne sait donc pas dans quelle mesure ou jusqu'où telle sélectivité peut théoriquement être améliorée. Il est possible que l'utilisation de pyridines reste à explorer, dans la mesure où un réactif (TPTZ) a été choisi parce que commercialement disponible (c'est un réactif analytique du fer, cation beaucoup moins dur que les actinides effectivement). De récents résultats semblent aller dans ce sens [40].

L'explication de la sélectivité considère le ligand seul pour imaginer ses propriétés complexantes, il n'est pas vraiment besoin de spécifier le cation, simplement les propriétés d'électropositivité et de dureté. Comme (voir l'introduction), un calcul quantique du complexe  $\text{TPTZAm}^{3+}$  relève de l'exploit pratiquement inaccessible actuellement (sans parler du problème de la solvatation), on peut se contenter de calculer des complexes d'un ligand donné avec des cations légers (d'électropositivité et dureté variables), pour analyser les propriétés de ce ligand et tenter de les extrapoler aux ions plus lourds. Cela suppose de préciser l'utilisation de la notion de dureté, plus exactement de savoir ce qui s'en rapproche dans les résultats courants de calculs quantiques. Il s'agit, pour une part, forcément d'approximations puisqu'on sait, notamment dans les pyridines, que la liaison chimique dépend spécifiquement de caractéristiques du cation et du ligand.

Les idées de procédés précédentes seraient mises en œuvre par extraction liquide-liquide (d'actinides dissous dans de l'acide nitrique) qui a fait ses preuves industrielles pour multiplier les opérations unitaires afin d'atteindre de hauts degrés de pureté tout en gardant un fonctionnement en continu. Il s'agit essentiellement de tester de nouvelles molécules extractantes ou stabilisantes d'espèces oxydées. Sortir de ce cadre semble élargir les possibilités ; mais il faut dès le départ prendre en compte les contraintes de l'industrialisation en milieu radioactif. En dehors de ces stratégies et des principes de procédés correspondants, d'autres idées de séparation chimique, voire physique peuvent assez naturellement venir à l'esprit.

### 3.2. Comportement des actinides dans les eaux souterraines

Si on ne recycle pas, ou pas complètement, les déchets, il faut les stocker. Ceci s'applique également au stockage éventuel de ceux contenant des actinides artificiels de périodes radioactives très longues (Tableau IIb). Pour le stockage, une des idées les plus anciennes et les mieux admises par les spécialistes scientifiques concernés, est le stockage en grande profondeur dans une formation géologique stable depuis longtemps et qui le restera. Le principal risque naturel serait alors la lixiviation, puis la dispersion par les eaux souterraines. Celles-ci sont équilibrées avec les roches de ce type de formation géologique (après par exemple 1 000 ans de lente percolation de la surface vers les profondeurs). On est ainsi fondé à modéliser le comportement des radionucléides dans ces conditions, en s'appuyant sur les lois de l'équilibre chimique (qui découlent de la thermodynamique comme rappelé plus haut).

On peut chercher à reproduire des conditions analogues à l'immobilisation naturelle d'uranium (ayant conduit à la formation de minerais par exemple) car en milieu réducteur neutre ou alcalin l'uranium, le neptunium et le plutonium peuvent être stables au degré d'oxydation quatre ce qui leur confère des comportements chimiques analogues : si la lixiviation de roches entraîne de l'uranium il peut se reconcentrer par précipitation lorsque les conditions chimiques (des eaux souterraines imposées par les roches avoisinantes) changent, aboutissant à la diminution de la solubilité de l'uranium, par exemple en raison de la présence de phosphate où d'autres anions favorisant la précipitation de  $\text{U(IV)}$  ou  $\text{U(VI)}$ , ou du passage de conditions peu réductrices (où  $\text{U(VI)}$  est solubilisé) à un milieu réducteur où précipite  $\text{UO}_2$ ...

On distingue généralement la source (le déchet lui-même) et le "champ proche" (perturbé par le stockage), du "champ lointain" (la formation géologique non perturbée). La chimie à l'équilibre des actinides décrit leur comportement à long terme imposé par les conditions du milieu considéré, y compris le déchet lui-même et ses conteneurs éventuels, corrodés. Utiliser les lois de l'équilibre, revient à calculer ce qui se passera au

bout d'un temps infini (ou pratiquement un peu moins) quelque soit l'évolution qui a précédé du moment qu'il n'y a pas trop de perte de matière.

Vu sous cet angle, par exemple, le stockage d'un bloc de verre conduit à la (très lente) mise à l'équilibre d'un corps nouveau dans un système qui était préalablement équilibré. L'excès de silice va certainement former des argiles (en plus, éventuellement à partir, de celles qu'on pourrait mettre comme barrière autour) avec les cations apportés par les eaux naturelles, le transport physique étant supposé rester lent devant les cinétiques chimiques (qu'on peut donc ignorer).

Il s'agit de connaître le comportement, principalement la solubilité et la sorption sur les matériaux, des actinides soit dans les conditions précisément calculées à partir de l'instant initial, soit dans une situation ayant tellement évolué qu'on ne sait que fixer le bilan de matière dans certaines limites. La description du champ proche est devenu très approximative ou impossible, contrairement au champ lointain : il est encore équilibré (par définition de celui-ci), on calcule le comportement de radioéléments (de périodes radioactives suffisantes pour être arrivés jusque là) dans ces conditions. En plus de la description hydrodynamique du milieu et de l'évolution de celle-ci, deux points délicats doivent être précisés pour l'utilisation (ou l'élaboration) des outils permettant ce type de modélisation :

- quelles lois utiliser pour la sorption des actinides ?
- sur quelles données thermodynamiques s'appuyer ?

Dès qu'on se rapproche de la surface on sait par contre que les eaux souterraines sont de moins en moins à l'équilibre, il faut donc prendre en compte les cinétiques chimiques, classiquement basées sur des lois empiriques qu'on n'est donc pas automatiquement fondé à extrapoler à long terme. L'essentiel des études scientifiques sur ce sujet pourrait être la définition de la limite de la situation précédente, ce qui n'est pas un problème de chimie des actinides, mais de cinétiques dans les matériaux (y compris le combustible nucléaire). On pourrait chercher à extrapoler à long terme les études cinétiques existantes, essentiellement du combustible et de la corrosion de sa gaine, d'autant plus qu'émergent dans ce domaine des approches cinétiques non-empiriques [41, 42, 43].

Le combustible non-retraité contient pendant quelques centaines d'années certains produits de fission (labiles) mal retenus par la matrice (le combustible) et la gaine irradiées. Ces radioéléments sont par contre gérés au début du retraitement lors de la dissolution. Si maintenant on souhaite stocker ou entreposer le combustible sans (ou avant de) le retraiter, un risque radiologique non négligeable pourrait venir de ces produits labiles (qui ne sont pas des actinides). Avant de calculer très finement leurs cinétiques de migration dans ces solides ; une rapide évaluation pourrait indiquer s'il faudra les reconditionner, éventuellement périodiquement (le calcul cinétique prendrait alors en compte ce nouveau conditionnement).

#### **4. Sorption**

En cas de lixiviation de déchets radioactifs, la solubilité peut limiter la quantité de radioéléments transportée, et l'avancée de leur front de migration peut être retardé par la sorption sur les roches (ce retard transitoire peut être annulé si la sorption a lieu sur des particules en suspension suffisamment petites pour être transportée). Le temps de retard correspondant peut être non négligeable par rapport à la période radioactive de certains isotopes. Ce temps de retard est directement relié au coefficient de partage,  $K_d$ , quand il est constant : ce n'est le cas que lorsque les conditions chimiques intervenant (directement ou non) dans les réactions de sorption, sont elles-mêmes constantes. Les données empiriques telles un  $K_d$  ou une isotherme de sorption ne décrivent pas complètement le comportement de cations à l'interface entre une solution aqueuse et un minéral. Elles peuvent être utiles dans chaque cas particulier (pour estimer un temps de retard par exemple) ; mais ne permettent pas d'extrapolation.

La sorption peut-être due à l'approche d'ions de la solution vers un point d'une surface minérale de charge opposée sans déplacement de molécule d'hydratation, ou à la formation d'une véritable liaison chimique. Ces deux types d'interactions ont leur parallèle en solution homogène (complexe sphère externe ou paire d'ions d'une part, complexe sphère interne d'autre part). On doit certainement considérer la sorption comme une réaction chimique hétérogène et lui appliquer la loi d'action de masse. Il est alors illusoire d'imaginer prédire la valeur de la constante de l'équilibre chimique correspondant ou de modéliser au niveau microscopique la sorption d'un soluté sans s'appuyer sur la mécanique quantique.

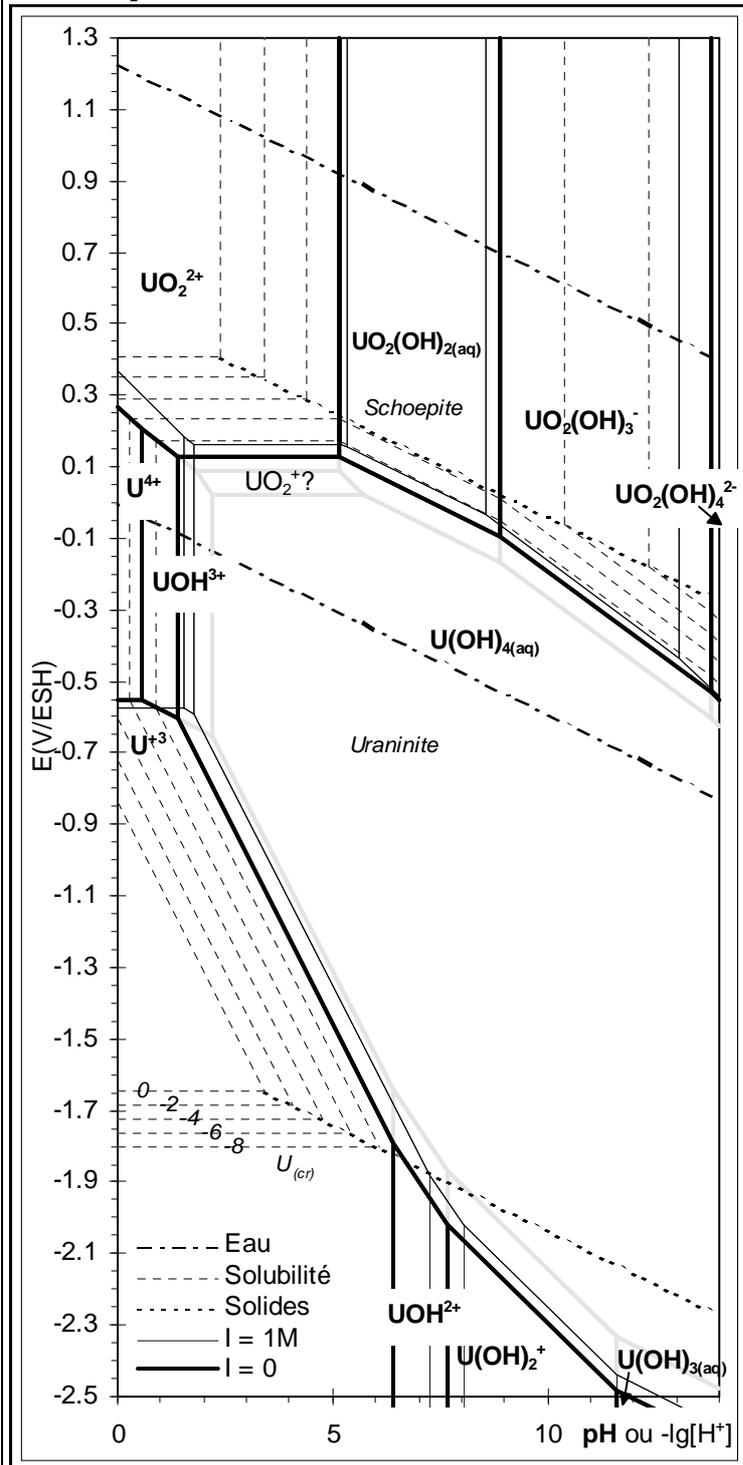
Plusieurs façons d'appliquer la loi d'action de masse sont proposées. La plus logique, est simplement une transposition à la sorption de méthodologies de la chimie des solutions, approche utilisée pour les résines échangeuses d'ions depuis longtemps [44] et elle définit implicitement l'interface comme une phase neutre électriquement (contrairement aux modèles de complexation surface qui placent dans la solution les ions compensateurs des charges de ceux qui sont adsorbés). Elle est employée avec succès pour les actinides par Jacques Ly et son équipe au CEA [45]. Ce type d'approche a également été couplée au transport transitoire pour écrire le code de calcul IMPACT développé [66] au CEA Grenoble et au LCGC CNRS ENSIC Nancy : il a permis de prévoir correctement la migration de  $Np(V)$  par exemple [46, 47].

**Figures 2 Diagrammes de Pourbaix d'actinides**

Sur la frontière entre domaines d'existence de deux espèces solubles (écrites en gras), leurs concentrations sont égales, alors qu'un solide ne se forme qu'à l'intérieur de son domaine d'existence. Les diagrammes sont tracés à 25°C, I = 0 (trait épais pour les espèces solubles, pointillé fin pour les solides ce qui correspond aux solubilité dont le log<sub>10</sub> est indiqué sur la figure) et (trait plus fin) I = 1 M (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) uniquement pour les espèces solubles, en fonction de -log<sub>10</sub>[H<sup>+</sup>] (et non pH) dans ce dernier cas. Les potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau sont en trait mixte. Pour tous les actinides représentés, An, les stabilities des espèces solubles An(OH)<sub>4(aq)</sub> sont mal connues, les valeurs utilisées ici (voir texte) les surestiment vraisemblablement. Ceci a pour effet de faire disparaître UO<sub>2</sub><sup>+</sup> du diagramme. Les domaines d'existence d'actinides au degré d'oxydation 7, sont des estimations.

**Figure 2a Diagramme de Pourbaix de l'uranium**

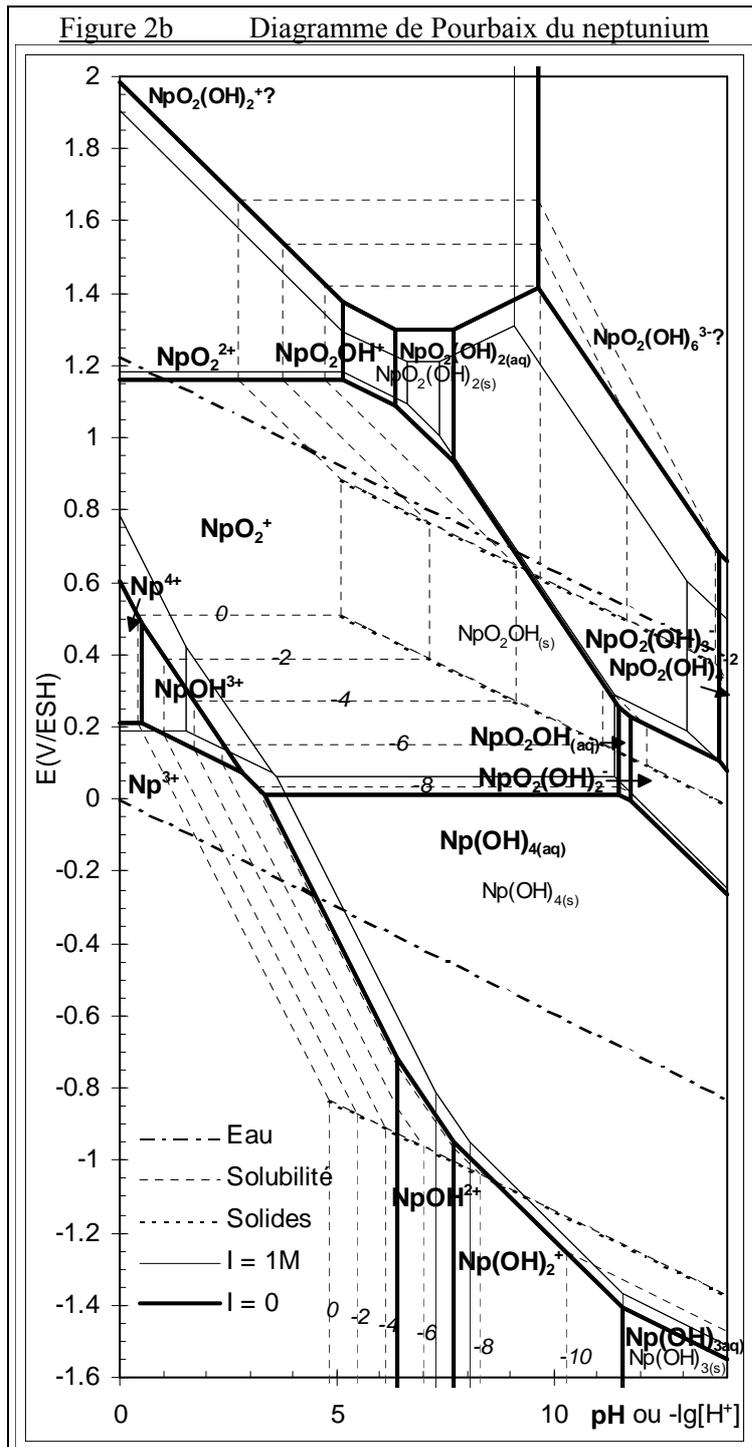
La Schoepite est UO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub>, l'uraninite est UO<sub>2(s)</sub>. Une valeur plus faible de la constante de formation de U(OH)<sub>4(aq)</sub> (traits gris) permet de voir UO<sub>2</sub><sup>+</sup>.



Les modèles de complexation de surface sont plus largement utilisés, ils comportent suffisamment de paramètres empiriques pour permettre d'ajuster tout résultat expérimental ; mais on est fondé à extrapoler que si on est capable de mesurer indépendamment chaque paramètre ou au moins de vérifier son sens physique. La loi d'action de masse n'a d'intérêt que si on est capable de définir un système idéal (à l'interface), on doit donc vérifier (comme en chimie des solutions ou avec le modèle d'échange d'ions) la stœchiométrie des espèces sorbées en rendant négligeables les écarts à l'idéalité. Il faudrait donc en général prendre en compte l'influence de trois cations (au moins) : les deux qui s'échangent entre la surface et un troisième indifférent (servant à maintenir constants la force ionique et la taille de la double couche, si possible sans y pénétrer), en plus éventuellement de H<sup>+</sup> qui peut aussi s'échanger avec les précédents ; mais cette méthodologie n'est généralement pas appliquée. Pour généraliser un modèle mis au point (par ajustement multiparamétriques) en interprétant une série d'expériences, il faut vérifier l'unicité de l'interprétation et sa signification physique, principalement la stœchiométrie des espèces sorbées. Pour cela on peut notamment s'appuyer sur des représentations graphiques log-log (où des pentes entières correspondent à des coefficients stœchiométriques) comme cela se fait classiquement en chimie des solutions. L'avenir pourrait être le développement de simulation de l'interface par dynamique moléculaire, afin au moins de vérifier les hypothèses physiques de ces modèles.

La sorption des actinides sur les surfaces minérales peut s'expliquer de façon similaire à la chimie en solution aqueuse : les espèces les plus électropositives (Pu<sup>4+</sup> > UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> > Am<sup>3+</sup> > NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>) sont généralement les plus fortement absorbées. Ainsi on trouvera le

Figure 2b Diagramme de Pourbaix du neptunium



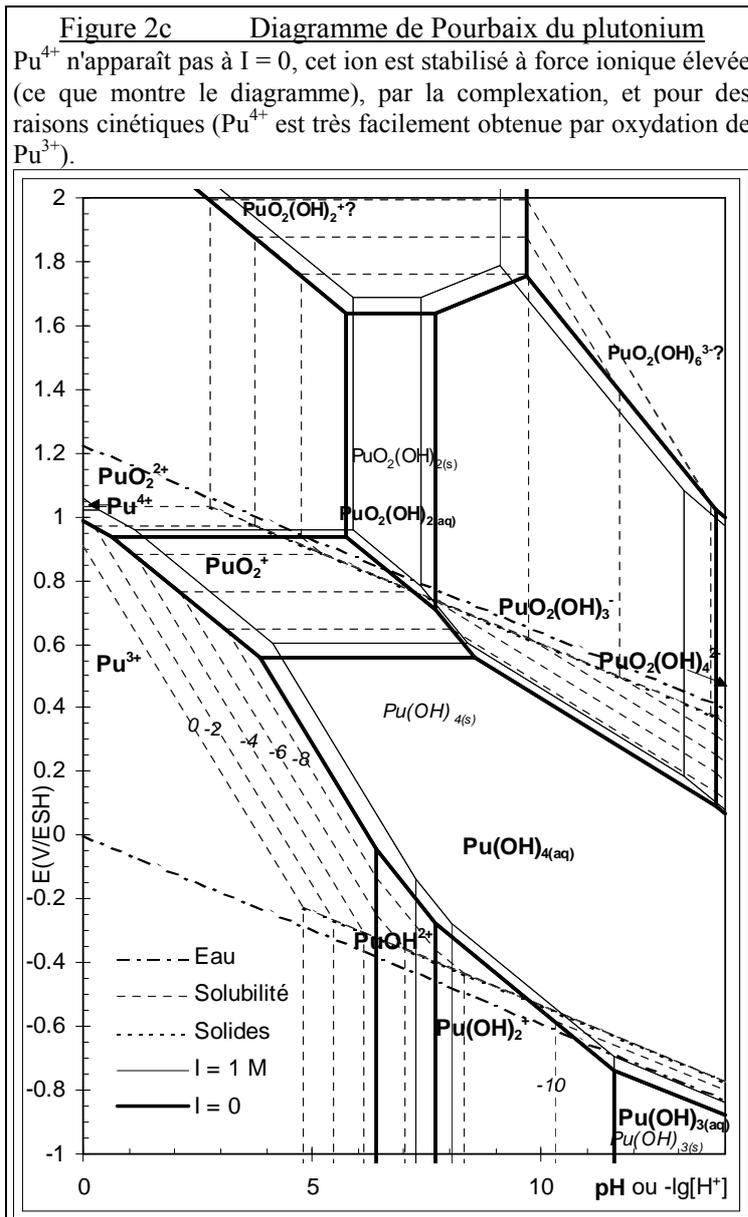
thorium (Th(IV)) associé aux particules dans l'eau de mer [49], ce qui n'est pas complètement le cas du plutonium (sans doute à cause de la stabilité de  $PuO_2^{2+}$ ), l'uranium ayant également un comportement différent dû à la stabilité de U(VI).

### 5. Données thermodynamiques en milieux hydroxyde et carbonate

Les milieux aqueux hydroxyde, carbonate et bicarbonate ont été les plus étudiés récemment en raison de leur importance dans l'environnement. Les constantes d'équilibre des actinides courants sont suffisamment bien connues pour des prévisions raisonnables de leur comportement dans de nombreuses conditions ce qui permet par exemple de tracer les diagrammes de Pourbaix (Figures 2-5) ; par contre la validation des données reste partielle et leur précision est souvent insuffisante pour les vérifications expérimentales d'exercices de modélisation. Les valeurs des constantes d'équilibre (Tableaux IV, V et VI) sont choisies et souvent recalculées à partir des résultats originaux lors de revues critiques [13, 14, 18, 31], éventuellement modifiées comme nous le précisons dans cette partie en insistant sur quelques points délicats. Outre les erreurs classiques (mauvaise interprétation, manque de précision, transformation de la phase solide en cours de mesure de solubilité...), les écarts entre résultats publiés viennent souvent d'un mauvais étalonnage de l'électrode de verre (mesure du pH) ou de l'électrode de référence (mesures électrochimiques) dû à l'ignorance ou une prise en compte incorrecte du potentiel de jonction et des coefficients d'activité. On peut, pour éviter cela, imposer la même force ionique avec le même sel de fond dans la solution de travail et les étalons, et mieux, si possible dans la solution de l'électrode

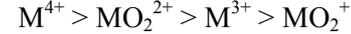
référence [26]. Quand ce n'est pas possible certaines approximations peuvent éventuellement suffir [28, 30, 50].

On ne peut rajouter ou modifier une valeur dans une base de données thermodynamiques chimiques sans vérifier que sa cohérence est conservée. La stabilité publiée d'une espèce chimique ne sert parfois qu'à l'interprétation d'une expérience, sans en vérifier l'unicité, ni la cohérence avec les observations expérimentales connues : nous y faisons parfois allusion ci-dessous afin d'éviter que leur ajout ne détériore la qualité d'une banque de données existante. Jusqu'à présent la principale amélioration des données de thermodynamique chimique a surtout consisté à éliminer les espèces chimiques dont l'existence (non démontrée) est improbable voire infirmée, plutôt que d'en rajouter ou d'améliorer la précision des valeurs numériques. Le travail bibliographique de l'AEN a permis de tirer des données numériques opérationnelles des connaissances accumulées ; mais on ne peut aller beaucoup plus loin dans cette démarche sans mesures nouvelles et correctes (quelques indications sont données dans les ouvrages de l'AEN cités et plus explicitement dans l'introduction de [31]). En raison des analogies signalées, nous insistons sur un seul degré d'oxydation par actinide. Les



coefficients d'interaction spécifique,  $\epsilon_{i,j}$ , sont pris égaux entre analogues (en l'absence de détermination expérimentale) sauf pour les complexes de charge -5 et -6.

Comme les actinides sont des cations durs, ils forment des complexes ou composés solides très stables avec les fluorures, les donneurs oxygénés minéraux (O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ou organiques (acides carboxyliques, sulfoniques par exemple). La stabilité de ces complexes varie généralement dans l'ordre (du plus stables au moins stable)



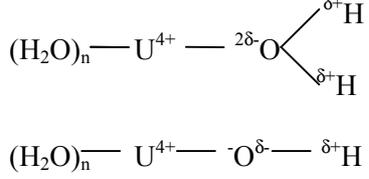
(voir les constantes d'équilibres données par exemple dans les tableaux V et VI). La même tendance se retrouve en sorption et en extraction liquide-liquide. Le rayon ionique diminue avec le numéro atomique ce qui laisse prévoir un renforcement de la stabilité des complexes 1-1 d'un actinide au suivant ; mais le nombre et la précision des données thermodynamiques sont rarement suffisants pour détecter cet effet. Comme pour tout cation, on peut former des complexes stables avec des ligands macrocycliques ou cage, d'autant plus que la cavité contient des atomes donneurs électronégatifs (généralement de l'oxygène) et que la taille de la cavité est adaptée au rayon ionique du cation actinide (de l'ordre de 2,3 à 2,9 Å).

Les techniques expérimentales permettant d'obtenir des informations structurales sur les solutés, nécessitent généralement des concentrations élevées

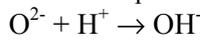
et ne donnent pas de renseignement thermodynamique ; par contre la RMN [65] et l'EXAFS [64] ont permis, par comparaison avec des solides, de confirmer des stoechiométries controversées ou de comprendre la formation d'espèces polynucléaires.

**5.1. Oxydoréduction et ions hydratés non complexés**

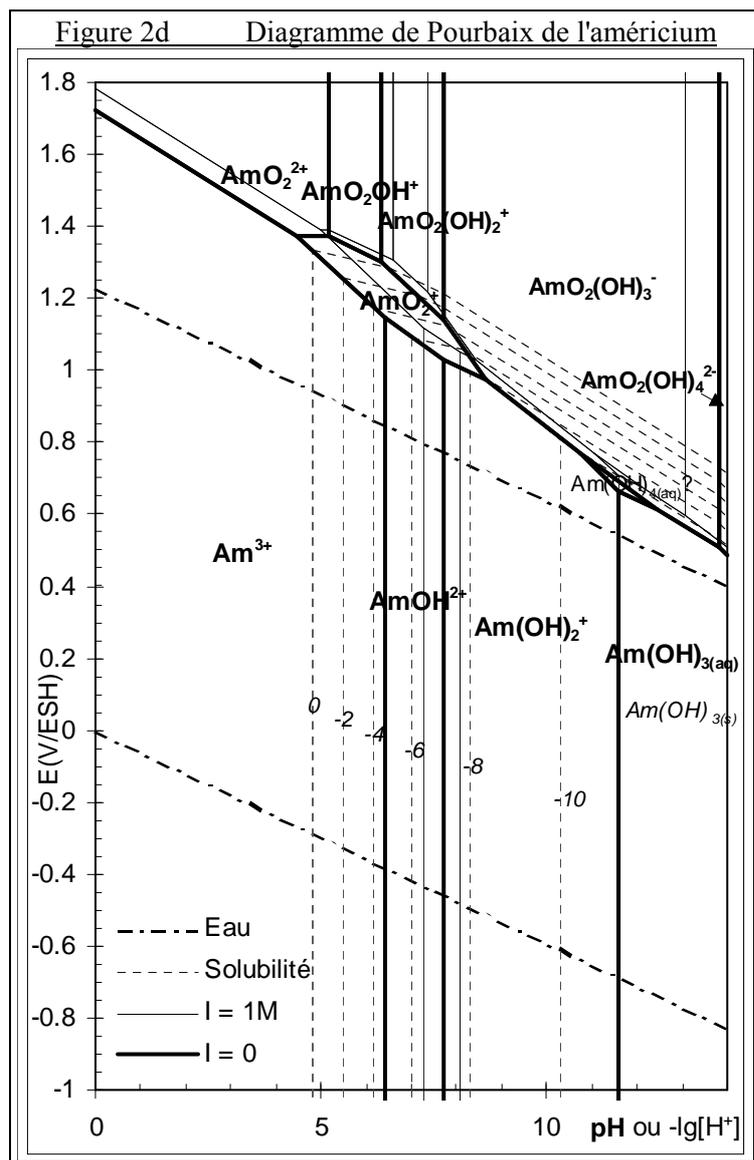
Les stabilités relatives des degrés d'oxydation en solution aqueuse ne peuvent être découplées de l'hydrolyse puisqu'aux degrés d'oxydation cinq et six, U, Np, Pu et Am sont hydrolysés, même en solution très acide, sous forme MO<sub>2</sub><sup>+</sup> et MO<sub>2</sub><sup>2+</sup> respectivement. En phase liquide, la molécule d'eau peut se dissocier (d'où le terme hydrolyse) en H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>. Cette dissociation est généralement favorisée par la polarisation induite autour d'un cation solvaté ; la liaison O-H d'une molécule d'hydratation de U<sup>4+</sup> par exemple :



est rompue quand la polarisation aboutit à la séparation complète des charges ( $\delta = 1$ ). Ce type d'hydrolyse est bien une rupture de molécule d'eau avec expulsion de H<sup>+</sup> (plutôt que l'ajout de OH<sup>-</sup>). Avec U<sup>5+</sup>, un H<sup>+</sup> supplémentaire est expulsé aboutissant à la formation de l'ion O<sup>2-</sup> et dans l'eau, même en milieu très acide, se forme l'ion linéaire UO<sub>2</sub><sup>+</sup> (O=U=O)<sup>+</sup> ; alors qu'à l'état libre, l'eau ne se dissocie pas deux fois :



On explique cette rupture par le rapport élevé charge / rayon de l'ion central : on s'attend à ce que des ions analogues, M<sup>Z+</sup>, forment MO<sub>i</sub><sup>Z-2i</sup> pour les éléments les plus légers d'une même colonne ou plus lourds d'une même ligne de la classification périodique. On peut ainsi expliquer la différence entre les hydroxydes solubles de Be(II)



et des autres alcalino-terreux, ou de B(III) et de  $Al^{3+}$ . La limite de ce type d'hydrolyse en milieu acide, se situe généralement entre les éléments des 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> lignes pour les ions  $M^{2+}$  ainsi que les ions  $M^{3+}$ , entre ceux des 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> lignes pour  $M^{4+}$ , toutefois le lanthanide (6<sup>ème</sup> ligne donc)  $Ce^{4+}$  pourrait être hydrolysé en solution  $HClO_4$  1M.

Il est possible que tous les ions  $M^{5+}$  le soient également. Ainsi Pa(V) forme certainement un ion hydraté moins hydrolysé que  $MO_2^+$  contrairement aux actinides qui le suivent (U, Np, Pu Am), de rayons ioniques légèrement plus petits. Cette explication basée sur le rayon ionique est peut-être insuffisante car les doubles liaisons métal-oxygène, sont courtes, lentes à se former ce qui devrait refléter un des aspects de leur covalence. Celle-ci devrait varier en fonction de la configuration électronique au sein de la série des actinides.

Suivant ce raisonnement on s'attend à ce que  $Pa^{4+}$  ait un comportement intermédiaire entre ceux de ses voisins  $Th^{4+}$  et  $U^{4+}$  (qui sont eux-mêmes déjà des analogues). Le plutonium est l'actinide le plus lourd pouvant être relativement facilement étudié en solution aqueuse sous forme  $M^{4+}$ . On s'attend à ce que  $Pu^{4+}$  soit hydrolysé en milieu légèrement plus acide que  $U^{4+}$  ce que traduisent la plupart des constantes d'hydrolyse publiées,  $\beta_1^*$ ; mais la dismutation de  $Pu^{4+}$  a peut-être conduit à la surestimation de  $\beta_1^*(Pu)$ . Cette plus

grande aptitude à l'hydrolyse pourrait être à l'origine de la polymérisation de  $Pu(OH)_{4(aq)}$  dont la stabilité semble être d'ordre cinétique (déshydratation conduisant à la formation de liaison  $O=Pu(IV)$  ?).

Sur le diagramme de Pourbaix de l'uranium (Figure 2a), par exemple, le domaine de  $UO_2^{2+}$  s'étend au détriment de celui de  $U^{4+}$  quand augmente le pH dès après  $pH = 0$ . Cette augmentation a en fait commencé au pH négatif (qu'on ne peut atteindre expérimentalement) où  $U^{6+}$  serait non hydrolysé. Ainsi les ions actinide oxydés aux degrés d'oxydation cinq, six et sept sont stabilisés par hydrolyse et la variation des potentiels d'oxydoréduction au début de la série (Figure 1) en tient compte. Les conséquences pratiques sont :

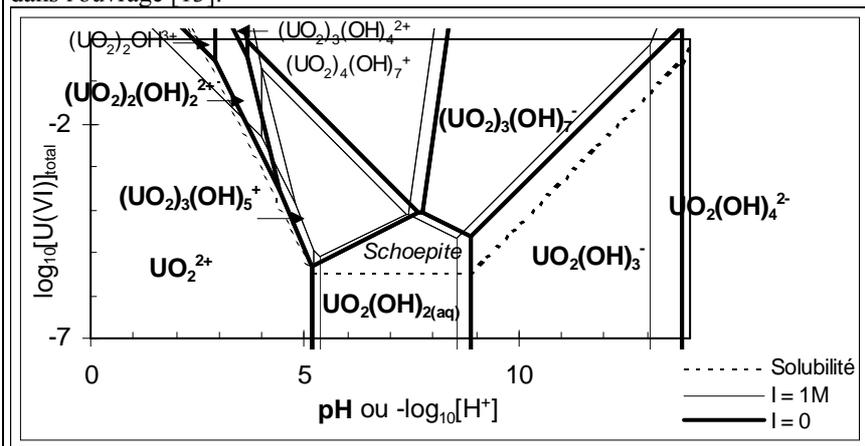
- l'absence d'analogie entre Pa(V) et les autres actinides au même degré d'oxydation et de façon générale entre éléments légers et lourds de certaines colonnes de la classification périodique (comme indiqué ci-dessus) ainsi ni Np(V), ni Pu(V) n'ont d'analogie chimique stable,
- la réactivité relativement importante de  $Pu^{4+}$  et des actinides au degré d'oxydation quatre, alors que la charge (moteur essentiel de leur réactivité) est déjà partiellement neutralisée pour  $NpO_2^+$  par exemple ce qui rend finalement Np(V) plus mobile (il est moins facilement arrêté par précipitation ou ralenti par sorption) contribuant ainsi à sa toxicité.

Les données sur l'uranium [13] sont les plus nombreuses ; la mesure du potentiel normal d'oxydoréduction du couple  $UO_2^{2+}/U^{4+}$  est délicate car les réactions de réduction de  $MO_2^{z_{ox}}$  en  $M^{z_{red}}$  et d'oxydation inverse sont lentes ( $M = U, Np, Pu$  ou  $Am$ ,  $z_{ox} = 5$  ou  $6$ ,  $z_{red} = 3$  ou  $4$ ) : il faut des mesures potentiométriques stables pendant des semaines.

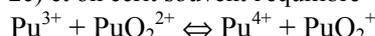
Au contraire, comme  $U^{3+}$  est rapidement oxydé en  $U^{4+}$  par la moindre impureté, il faut utiliser une méthode rapide telle la voltampérométrie cyclique [16]. Les potentiels normaux des couples réversibles ( $MO_2^{2+}/MO_2^+$  et  $M^{4+}/M^{3+}$ ) ont été mesurés systématiquement en fonction de la force ionique et partiellement de la température, presque dans un seul laboratoire qui a mis au point les méthodologies correspondantes au fur et à

**Figure 3 Diagramme de prédominance des hydroxydes solubles d'uranium**

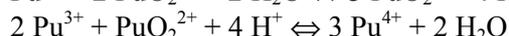
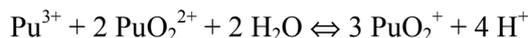
Ce diagramme est tracé à 25°C, I=0 (trait épais) et (trait plus fin) I = 1 M (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) en fonction de -log<sub>10</sub>[H<sup>+</sup>] (et non pH) dans ce dernier cas, suivant le même principe que les diagrammes de Pourbaix (l'essentiel de la légende des figures 2 s'applique ici aussi). Tous les hydroxydes polynucléaires sont sursaturés (ou, ce que ne montre pas ce diagramme, proche de la saturation suivant les conditions de force ionique et la précision des données) vis à vis de la schoepite, UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2(s)</sub> (trait pointillé). La stœchiométrie des espèces dont le domaine correspond toujours à des conditions très sursaturées et celle de (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>7</sub><sup>-</sup>, restent à confirmer ; ainsi Nguyen-Trung, coauteur de [13] a proposé récemment [67] la formation de (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>8</sub><sup>2-</sup> et (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>10</sub><sup>4-</sup>. La stabilité de UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2(aq)</sub> est mal connue, elle ne devrait pas être supérieure à celle utilisée ici. Cette figure est à peu près équivalente à deux figures parues dans l'ouvrage [13].



coexister (Figure 2c) et on écrit souvent l'équilibre



ce qui peut conduire à des raisonnements faux, car, lorsque 4 espèces coexistent, deux équilibres (et non un seul) doivent être pris en compte [50]. Si on part d'autant de Pu<sup>3+</sup> et PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> on n'a en général pas autant de Pu<sup>4+</sup> et PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> à l'équilibre. Suivant le pH l'une ou l'autre de ces deux espèces peut d'ailleurs pratiquement complètement dismuter. C'est ce qu'a exploité Hélène Capdevila [50, 51] en montrant qu'il fallait raisonner sur les deux équilibres :



Le diagramme de Pourbaix (Figure 2c) montre, par ailleurs, que les mesures par voltampérométrie cyclique d'au moins un des couples réversibles du plutonium, ont été effectuées dans des conditions où une des espèces du couple aurait dû dismuter si on avait attendu l'équilibre. C'est classique avec la technique employée. C'est très utilisé pratiquement pour préparer les solutions mères de plutonium (par exemple pour ajuster le degré d'oxydation, ou pour être certain qu'un traceur isotopique est au même degré d'oxydation que le reste du plutonium) : on oxyde tout le plutonium en PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> puis on prépare par électrolyse à potentiel contrôlé PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> suffisamment rapidement mais sans surtension excessive avant qu'il ne dismute. De même on prépare Pu<sup>4+</sup> à partir de Pu<sup>3+</sup>. Contrairement à une idée répandue, Pu<sup>4+</sup> n'est pas extrêmement stable en milieu acide où il est toutefois stabilisé par l'augmentation de la force ionique et par la formation de complexes (par exemple nitrate dans les solutions de retraitement du combustible nucléaire).

Le nombre de résultats expérimentaux fiables est restreint. Il est donc illusoire d'imaginer obtenir toutes les données validées nécessaires sur l'influence de la température. L'utilisation de cycles thermodynamiques pour obtenir les entropies de réactions nécessaires à la prévision de l'influence de la température sur les constantes d'équilibre, peut induire des incertitudes importantes [52]. La comparaison des mesures calorimétriques sur les actinides et des mesures de chimie en solution aqueuse a été un des points épineux du travail au sein de la banque de données thermodynamiques de l'AEN, vraisemblablement en raison des problèmes soulevés plus haut.

Des mesures directes d'oxydoréduction de l'américium en milieu non complexant, semblent peu vraisemblables en raison de l'oxydation de l'eau. Nous avons donc utilisé les résultats de Jacques Bourges [54] en milieu complexant, tels que nous les avons réinterprétés [26] ; mais avec des valeurs actualisées. On obtient ainsi des données sur les complexes limite en milieu carbonate, nous avons estimé les valeurs de ces dernières par analogie au sein de la série U, Np, Pu et Am. Les valeurs obtenues à force ionique nulle correspondent à une plus

mesure, notamment en ce qui concerne l'effet du potentiel de jonction et de petites corrections méthodologiques [16] ou autres [29]. Il serait maintenant souhaitable de confirmer (et légèrement corriger) certaines de ces mesures, en particulier en fonction de la température.

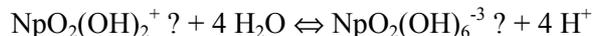
Il n'y a qu'une seule détermination expérimentale du potentiel du couple NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>/Np<sup>4+</sup>. Elle a été corrigée à force ionique nulle par la suite [16].

Les potentiels des couples réversibles du plutonium ont été remesurés assez récemment [29], ceux des couples irréversibles ont été obtenus en étudiant la dismutation de Pu<sup>4+</sup> et PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> en milieu d'acidité judicieusement choisie [50, 51]. En milieu HClO<sub>4</sub> 1 à 0,1 M, Pu<sup>3+</sup>, Pu<sup>4+</sup>, PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> et PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> peuvent presque

grande stabilité de  $\text{AmO}_2^+$  et  $\text{AmO}_2^{2+}$  que celles de l'AEN, ces deux espèces étant assez rapidement réduites en Am(III) par l'eau (Figure 2d).

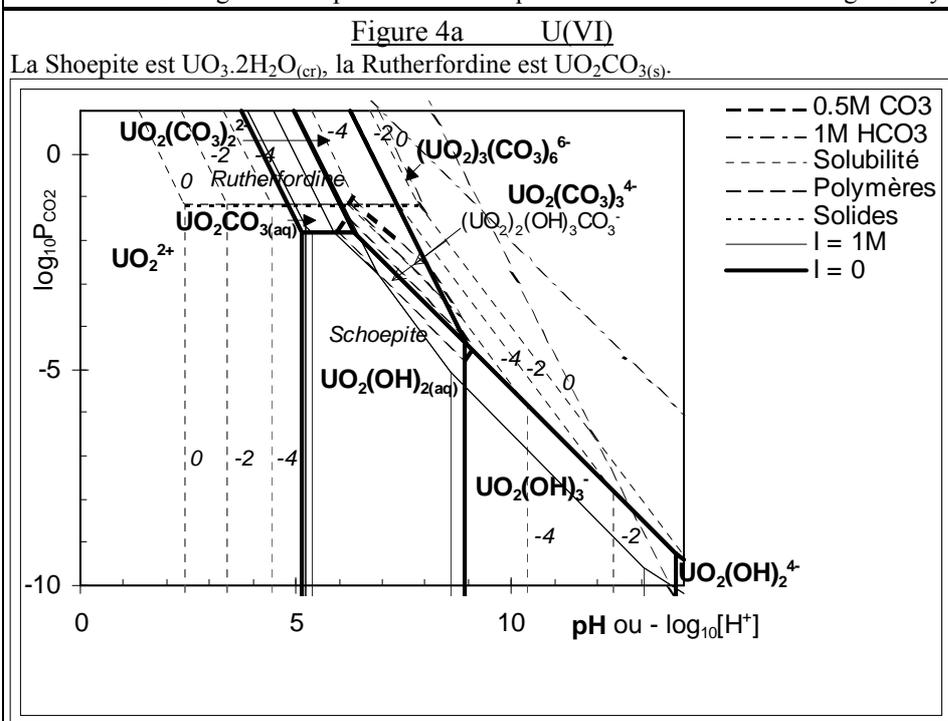
## 5.2. Degré d'oxydation sept

Les stœchiométries des actinides au degré d'oxydation sept restent généralement à confirmer. De deux valeurs de potentiels d'oxydation de Np(VI) en Np(VII) en milieu acide ( $\text{NpO}_3^+$  ?) et basique ( $\text{NpO}_3(\text{OH})_4^{-3}$  ?), nous avons déduit pour l'équilibre



### Figures 4 Diagrammes de prédominance $\log_{10} P_{\text{CO}_2}$ , pH pour des actinides

$P_{\text{CO}_2}$  (atm) est la pression partielle de gaz carbonique. Le système carbonate ( $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_{2(\text{aq})} / \text{CO}_{2(\text{g})}$ ) dépend de deux paramètres : nous avons choisi  $P_{\text{CO}_2}$  et pH suivant l'école d'Ingmar Grenthe, des diagrammes équivalents sont publiés [16] dans le système de coordonnées  $-\log_{10}[\text{H}^+]$ ,  $\log_{10}[\text{CO}_3^{2-}]$ . Les diagrammes sont ici tracés suivant le même principe et dans les mêmes conditions chimiques (sauf en ce qui concerne  $P_{\text{CO}_2}$ ) que les diagrammes de Pourbaix (l'essentiel de la légende des figures 2 s'applique ici aussi). A  $P_{\text{CO}_2}$  et pH élevés, les concentrations en  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  peuvent être très importantes, les valeurs correspondant à  $[\text{Na}^+] = 1 \text{ M}$  (soit 1 M  $\text{NaHCO}_3$  ou 0,5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et donc respectivement  $I = 1$  et 1,5 M) sont indiquées (0,5M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 1M  $\text{NaHCO}_3$  respectivement dans les légendes des figures). N'est tracé qu'un diagramme par degré d'oxydation en raison de l'analogie de comportement chimique entre actinides au même degré d'oxydation.



la constante d'hydrolyse ( $\log_{10} \beta_4^\circ = -38,7 \pm 6,1$ ) que nous avons ensuite utilisée pour Pu et Am. Par rapport aux ions des éléments des séries de transition au degré d'oxydation sept (et situés dans la même colonne au sens large :  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{TcO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) l'espèce hydratée de Np(VII) serait moins hydrolysée en milieu acide sans doute parce que Np(VII) est plus gros ; mais Np(VII) accepterait un nombre de coordination supérieur à huit (ici dix ce qui paraît assez

élevé par comparaison à Np(VI)) lui permettant d'être plus hydrolysé en milieu basique, à moins qu'il y soit polymérisé.

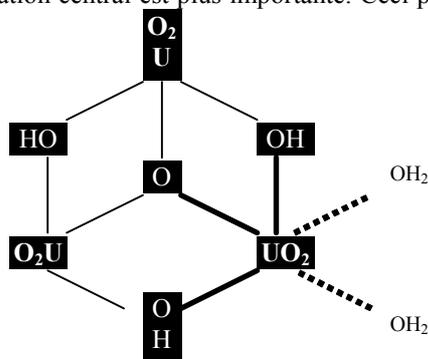
## 5.3. Degré d'oxydation six

Les données sur U(VI) sont en général celles de l'AEN [13] et les corrections publiées dans [14]. Celles sur Np(VI) en milieu carbonate sont celles proposées [31] à l'AEN [15], celles sur le premier complexe carbonate et le complexe limite de Pu(VI) sont issues des mesures de Piotr Robouch [55], celles sur l'hydrolyse de Np(VI) et Pu(VI) des travaux de Cassol et al. [56, 57]. Les autres sont estimées par analogies.

L'hydrolyse de U(VI) s'accompagne de polymérisation (Figure 3), vraisemblablement en solution proche de la saturation ou sursaturée. Les corrections de force ionique sur les hydroxydes polynucléaires ne sont pas toujours bien connues. Les techniques expérimentales utilisées ne sont pas assez précises pour avoir des résultats très fiables sur les espèces mononucléaires soit en raison de leur limite de détection (dosage acide-base par exemple), soit que la réalisation expérimentale a été jugée par les auteurs de la revue peu convaincante ou pas assez documentée (pour de nombreuses publications d'extraction liquide-liquide par exemple). La polymérisation

semble varier au sein de la série des actinides, de façon plus importante que la stabilité relative de complexes mononucléaires.

Comme ces composés semblent se former en conditions sursaturées, on ne peut exclure que leur stabilisation ait un aspect cinétique important. En solution aqueuse, les molécules d'hydratation des solutés s'échangent assez rapidement, il en est de même de nombreux ligands, on pense que cette vitesse d'échange est d'autant moins rapide que la force de la liaison métal-OH<sub>2</sub> (ou OH<sup>-</sup>) est plus importante et donc que la charge du cation central est plus importante. Ceci pourrait contribuer à la formation du polymère hydroxyde de Pu(IV). La



charge de U(VI) dans  $\text{UO}_2^{2+}$  est naturellement comprise entre +2 et +6, on admet généralement de l'ordre de +3 ce qui ne permet pas vraiment d'utiliser la même explication que pour Pu(IV) car on ne comprendrait pas, alors, la non-polymérisation de Am(III).

Il semble que dans  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  un ion  $\text{O}^{2-}$  central soit lié à trois U(VI) qui peuvent alors facilement compléter leur sphère de coordination à cinq avec chacun deux OH<sup>-</sup> pontant deux uraniums et deux molécules d'eau. Si cette géométrie est confirmée, il faudrait d'ailleurs écrire ce complexe  $(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3^+$  comme dans le schéma suivant où seules deux molécules d'eau sont représentées (pour montrer la coordination cinq de l'uranium) et où les ions linéaires  $\text{UO}_2$  sont perpendiculaires au plan de la feuille.

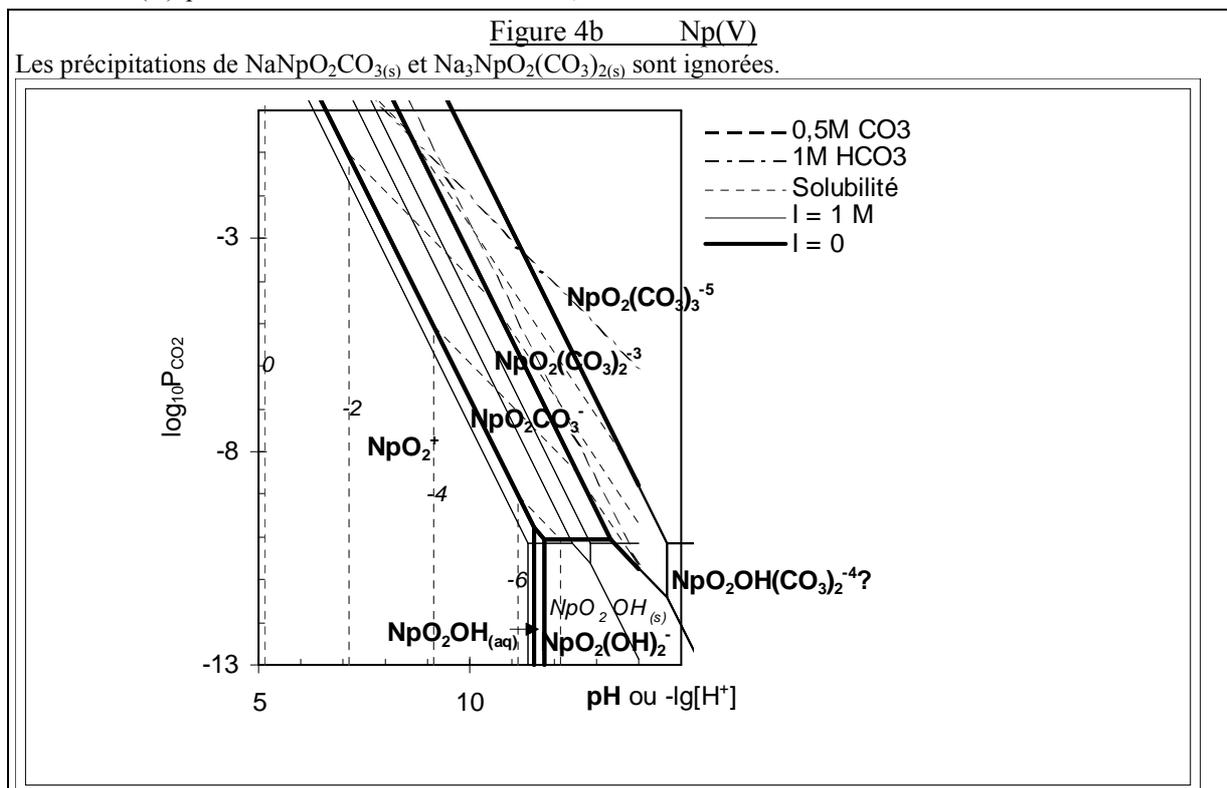
#### 5.4. Degré d'oxydation cinq

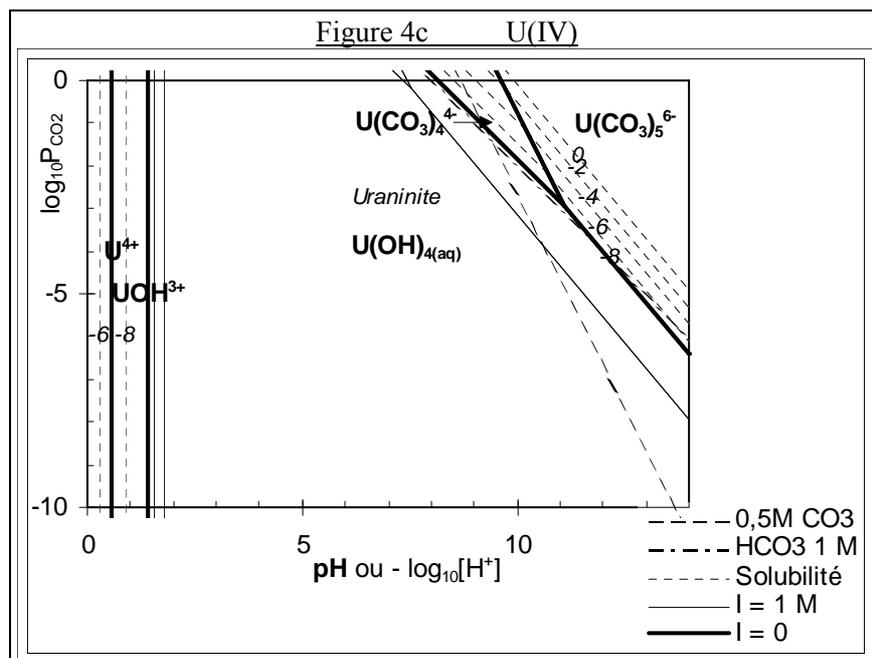
Les données sur Np(V) sont celles récemment proposées [31] à l'AEN [15]. Les constantes de Np(V) ont été utilisées pour U(V) et Pu(V), sauf pour les complexes limites (Tableau Ve) où elles sont déduites de mesures électrochimiques [13, 16, 27, 31, 50, 58] qui semblent être les seules mesures permettant de déduire des constantes d'hydrolyse et de formation de complexes carbonate pour des actinides au degré d'oxydation cinq, autres que le neptunium. La coordination se fait dans le plan perpendiculaire à  $\text{NpO}_2^+$  par, en général, six ligands.

Dianne Bennet dans sa thèse [59] propose une constante de formation de  $\text{PuO}_2\text{OH}_{(\text{aq})}$  à partir de résultats expérimentaux qui pourraient aussi bien s'interpréter par la précipitation lente de  $\text{PuO}_2\text{OH}_{(\text{s})}$ . La plupart de ses données sur les complexes carbonate de Pu(V) sont en fait reprises de la thèse de Chantal Riglet [16] sur Np(V) (et non sur le plutonium) dont elle a simplement photocopié certains tableaux et figures, son seul résultat expérimental sur le sujet serait la mise en évidence de  $\text{PuCO}_3^-$ . Nous n'avons pas non plus pris en compte la publication tirée de ce document [60].

La stœchiométrie proposée du complexe mixte  $\text{NpO}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{5-}$  reste à confirmer [16, 31].

Pu(V) paraît difficile à obtenir et instable, car à forte concentration on atteint facilement la limite de





étonnant qu'il en résulte une variation aussi importante des comportements chimiques, les configurations électroniques des ions  $M^{5+}$  induisent d'ailleurs à comparer Pa(V) aux éléments (d) au degré d'oxydation cinq situés dans la cinquième colonne de la classification périodique (Tableau Ia), ce qui n'est pas le cas pour l'uranium et les transuraniens. Ta(V) et Nb(V) sont difficiles à séparer de Pa(V) dont ils sont donc certainement des analogues chimiques. Ainsi comme les actinides plus légers ( $Ac^{3+}$ ,  $Th^{4+}$  analogues des lanthanides  $La^{3+}$  et  $Ce^{4+}$ ; mais aussi des éléments d  $Y^{3+}$  et  $Zr^{4+}$ ) le protactinium aurait un comportement chimique analogue à celui d'éléments d de la même colonne plus lourds que le vanadium. Ce dernier forme  $VO_2^+$  dont le rayon ionique est nettement plus petit que celui de  $NpO_2^+$ , et qui est plus réactif : il ne s'agit pas d'analogues chimiques. Les remarques sur les rayons ioniques permettraient d'expliquer les différences entre Pa et Np d'une part, V et Np d'autre part ; mais pas les trois à la fois. Comme cette explication est insuffisante, il faut logiquement invoquer la différence entre séries de transition f et d ; mais cela amènerait à rattacher Pa(V) plutôt à Ta(V) qu'aux actinides.

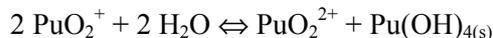
### 5.5. Degré d'oxydation quatre

Nous avons repris pour l'uranium les valeurs de l'ouvrage [13] et celles corrigées dans une annexe de [14].

Comme l'indiquent les auteurs, il est difficile de rendre cohérentes les données sur l'hydrolyse de U(IV) ce qui conduit vraisemblablement à surestimer la stabilité de  $U(OH)_{4(aq)}$ . On ne voit plus, alors, l'espèce  $UO_2^+$  sur le diagramme de Pourbaix (Figure 2a). Le produit de solubilité de  $U(OH)_{4(s)}$  ou  $UO_{2(s)}$  est mesuré en milieu acide où  $U^{4+}$  prédomine et nous avons pris la constante de formation de  $U(OH)_{4(aq)}$  de telle sorte que la solubilité minimale soit  $10^{-9,5} \text{ mol.l}^{-1}$ . Cette façon de faire donne les mêmes valeurs que [13] ; mais on n'est pas certain que la même phase solide contrôlait la solubilité en milieux acide et neutre (dans les résultats expérimentaux utilisés) ce qui induit certainement l'incertitude signalée. On suppose que la solubilité est tellement faible que l'hydroxyde soluble majoritaire,  $U(OH)_{4(aq)}$ , est monomère ; mais ceci n'a pas été formellement prouvé.

Nous avons utilisé la même procédure pour Np(IV) et Pu(IV), la solubilité minimale de Pu(IV) étant la même que celle de U(IV) ; mais elle est de  $10^{-8,35} \text{ mol.l}^{-1}$  pour Np(IV) ce qui reste inexplicable (remarquons que cette valeur est de l'ordre de grandeur ou à peine supérieure à la limite de détection de la méthode d'analyse utilisée pour doser  $^{237}\text{Np}$ ).

L'interprétation de l'hydrolyse de Pu(IV) rencontre une difficulté supplémentaire puisque (Figure 2c) la diminution de l'acidité d'une solution 1 M  $HClO_4$  de  $Pu^{4+}$  conduit à sa dismutation et non uniquement à son hydrolyse. Une valeur du produit de solubilité a été calculée [53] à partir de la précipitation lors d'une étude spectrophotométrique de la dismutation de  $PuO_2^+$  qui permet directement d'atteindre l'activité de  $Pu^{4+}$  à partir du dosage spectrophotométrique direct de  $PuO_2^{2+}$  et  $PuO_2^+$  et du potentiel normal d'oxydoréduction du couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  connu indépendamment (en fonction de la force ionique). Cela revient à mesurer la constante,  $K_{Vs}$ , de l'équilibre de dismutation



et à utiliser le dosage spectrophotométrique de  $Pu^{3+}$  comme une électrode spécifique de  $Pu^{4+}$  (puisque le potentiel du couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  est connu), alors que l'utilisation plus classique d'une mesure de pH en présence de  $Pu(OH)_{4(s)}$  est beaucoup moins précise faute de maîtriser la nature de la phase solide. Il n'y a que trois études du produit de solubilité de  $Pu(OH)_{4(s)}$  prenant en compte ce couplage avec la dismutation [53] ; mais pas d'étude

solubilité de  $Pu(OH)_{4(s)}$  (et non d'un solide de Pu(V)) ce qui provoque la dismutation de Pu(V). A faible concentration et à l'état de trace, par contre, Pu(V) peut-être relativement stable ce qui a été confirmé par des observations de pollutions dans l'environnement.

Pa(V) serait sous forme  $PaOOH^{2+}$  qui donnerait  $PaO(OH)^+$  dès  $pH = 1$ , et éventuellement  $PaO^{3+}$  à des pH négatifs. Tout ceci reste à confirmer. Pa étant situé avant l'uranium, il est possible que la différence de comportement entre Pa(V) et U(V) soit due à la diminution de rayon ionique (de Pa à U) ; mais il est

systématique. La nature de la phase solide n'a en outre pas été vérifiée, sa caractérisation est difficile, rien ne prouve que tout le plutonium y soit au degré d'oxydation quatre ce qui changerait l'interprétation précédente.

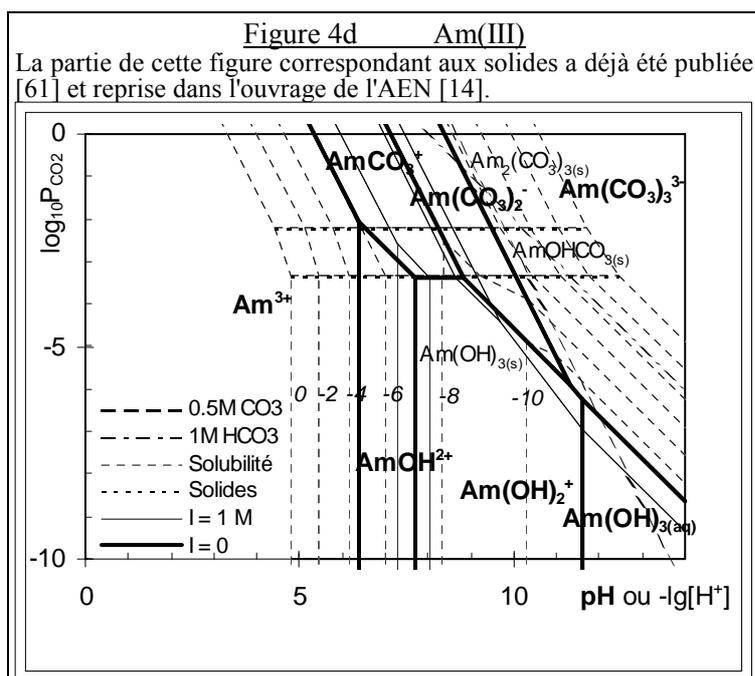
Pour la même raison, il est possible que les valeurs publiées de la constante,  $\beta_1$ , de première hydrolyse surestiment la stabilité de  $\text{PuOH}^{3+}$ , autrement dit les espèces hydrolysées  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{PuO}_2^+$  masquent la formation éventuelle de  $\text{PuOH}^{3+}$ . C'est peut-être une des raisons pour lesquelles les valeurs publiées de  $\beta_1$  pour le plutonium diffèrent de celles de l'uranium et du neptunium (la variation suit toutefois la tendance prévisible par la décroissance du rayon ionique).

Les difficultés de préparation de Pu(IV) et surtout Np(IV) en milieu carbonate ou bicarbonate concentré ont conduit à proposer des interprétations non vérifiées invoquant de nombreux complexes solubles dont l'existence ne semble pas véritablement indispensable pour interpréter l'ensemble des résultats publiés. L'hypothèse la plus vraisemblable [18, 28, 30] ; mais qu'il reste à confirmer pour l'uranium et les transuraniens, est la formation du complexe limite  $\text{M}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  en milieu de force ionique élevée qui, lorsqu'il se dissocie, donne  $\text{M}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ . Toutefois les complexes limite de Ce(IV) et vraisemblablement de Th seraient  $\text{M}(\text{CO}_3)_6^{8-}$ .

Pour préparer ces complexes il faut éviter de partir d'une solution de  $\text{M}^{4+}$  en milieu acide, en effet (et particulièrement pour le plutonium) dès qu'on diminue le pH un hydroxyde plus ou moins amorphe, polymère ou colloïdal se forme de façon irréversible. On peut par contre partir de U(VI), Np(V), Pu(VI) ou Pu(V) en milieu acide, qu'on dissout en milieu bicarbonate ou, si possible, précipite pour les redissoudre dans le milieu désiré et les réduire par électrolyse à potentiel contrôlé. En raison de l'irréversibilité des couples mis en jeu il faut appliquer une forte surtension. Pour l'uranium et le neptunium on ne peut éviter la réduction de l'eau qui produit  $\text{OH}^-$  et provoque ainsi la précipitation de l'hydroxyde. C'est en comprenant ce phénomène que Lætitia Delmau a pu pour la première fois obtenir une solution de Np(IV) en milieu carbonate concentré dont le potentiel d'oxydoréduction était stable pendant plusieurs jours [28]. De nombreuses études nécessitent d'introduire des actinides dans des solutions faiblement acides à basiques, pour la raison que nous venons d'indiquer, il ne faut pas les introduire à partir de solutions mères acides quand ils sont au degré d'oxydation quatre. On pourra utiliser pour cela une solution mère carbonate préparée comme indiqué ci-dessus. Il peut être intéressant de ne pas introduire d'excès d'acidité et l'utilisation d'une telle solution alternative peut s'avérer pratique pour tous les degrés d'oxydation. On peut également utiliser des solides fraîchement préparés (facile à redissoudre : carbonates, oxalates, certains hydroxydes...).

## 5.6. Degré d'oxydation trois

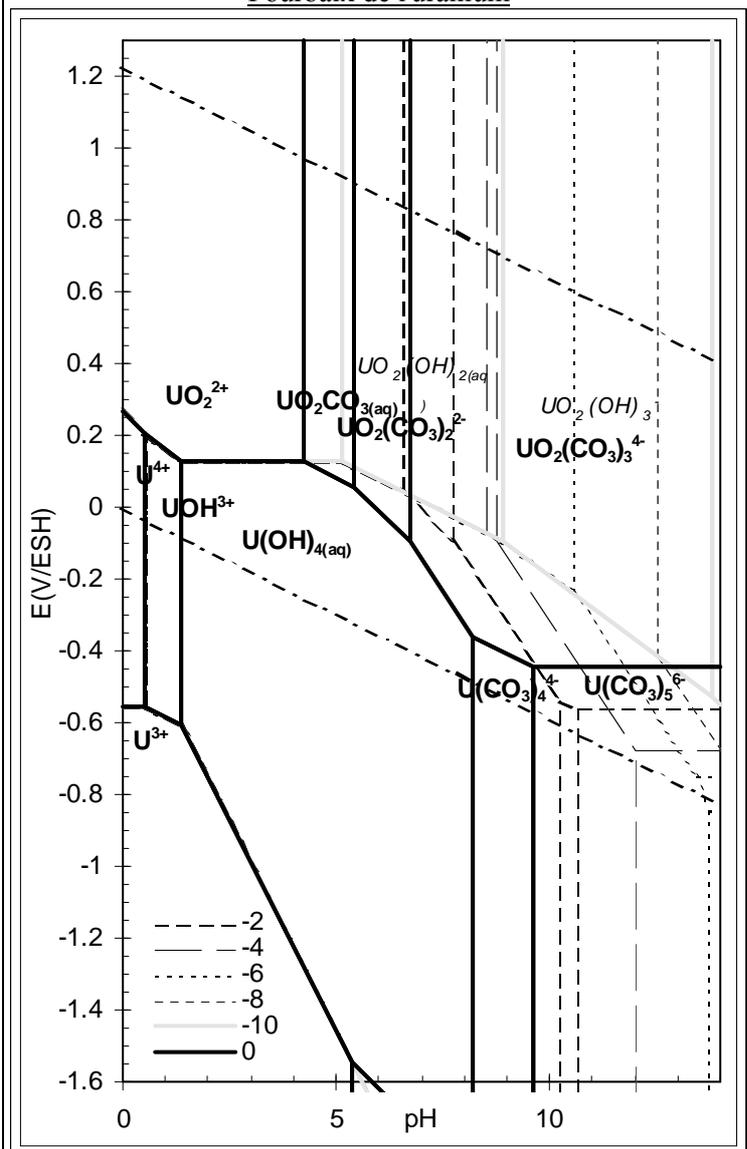
Nous nous sommes appuyés sur la discussion qualitative de l'hydrolyse et de la complexation en milieu carbonate de l'AEN [14] qui reprend l'essentiel de celle de Piotr Robouch [26] ; mais nous avons accordé plus de poids aux données de ce dernier, car il est le seul à avoir contrôlé la phase solide après ses mesures, et la pression partielle de gaz carbonique pendant. C'est en effet le paramètre important pour contrôler la phase solide (Figure 4d). Ce dernier point [61] explique les nombreuses erreurs d'interprétation et espèces chimiques erronées proposées : elles ont été éliminées par le travail de l'AEN [14]. Nos calculs (Tableau Vd) conduisent à des valeurs légèrement plus faibles que celles de l'AEN pour les constantes de formation des complexes carbonate à



force ionique nulle ; mais à une plus grande stabilité du solide  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$  et à peine supérieure pour  $\text{Am}(\text{OHCO}_3(\text{s}))$ . Pour ce dernier solide, nous avons estimé (en fonction des données expérimentales qualitatives disponibles) qu'il devait être stable pour une pression partielle de gaz carbonique de 0,01 atm et moins (Figure 4d), valeur assez arbitraire.

La constante de formation de  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$  est choisie de telle sorte que le minimum de solubilité de  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$  soit  $10^{-11,1} \text{ mol.l}^{-1}$  [62], son produit de solubilité étant pris dans la fourchette basse de ceux publiés [14] car la réaction de précipitation est lente, l'équilibre correspondant à la solubilité minimale (et non à la moyenne des valeurs publiées où à deux phases l'une bien cristallisée, l'autre amorphe car il semble que cette dernière évolue constamment jusqu'à atteindre le minimum de solubilité).

Figure 5a Influence de  $P_{CO_2}$  sur le diagramme de Pourbaix de l'uranium



Figures 5 Influence de  $P_{CO_2}$  sur les diagrammes de Pourbaix d'actinides

Les diagrammes sont tracés à 25°C,  $I=0$ ,  $P_{CO_2} = 1$  atm (trait épais) et pour les valeurs de  $\log_{10} P_{CO_2}$  indiquées sur la figure, jusqu'à sa valeur la plus faible ( $P_{CO_2} = 10^{-10}$  atm) en dessous de laquelle on retrouve (trait gris épais) exactement les diagrammes en l'absence de carbonate (figures 4).  $\log_{10} P_{CO_2} = -3,5$  correspondant aux conditions atmosphériques, -13,1 à l'eau interstitielle de ciment [62] tamponnée par la calcite ( $CaCO_{3(s)}$ ) et la chaux éteinte ( $Ca(OH)_{2(s)}$ ), de façon analogue la coexistence de solides d'Am(III) (Figure 4d) imposent des valeurs intermédiaires de  $P_{CO_2}$ . Ces diagrammes sont une combinaison de ceux des figures 2 et 4 (dont l'essentiel des légendes s'applique ici).

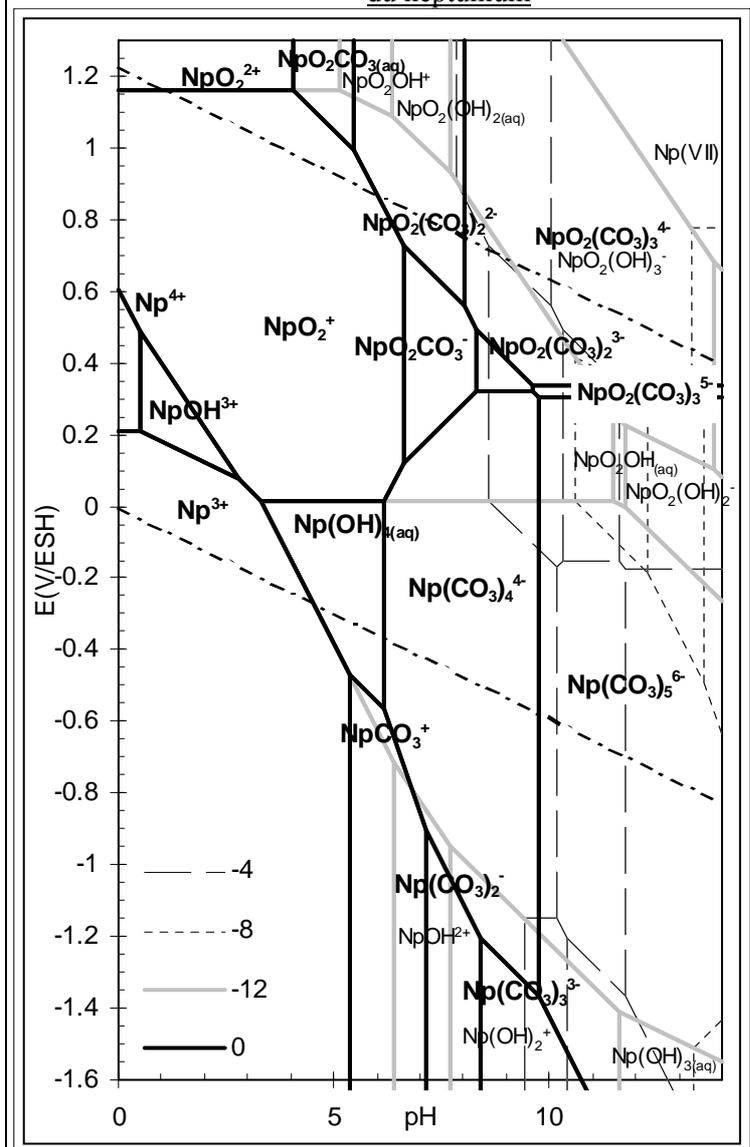
### 5.7. Transactinides

Les éléments transactinides (Tableau Ic) semblent avoir à peu près le comportement chimique prévisible par leur position dans la classification périodique, d'éléments de la série de transition 6d (Tableau Ia). Les déviations observées sont attribuées à des effets relativistes qu'il est naturellement au moins aussi difficile de calculer que pour les actinides.

### Références de l'article

- [1] NIFENECKER (H.) *Dossier Les déchets nucléaires. Quand les déchets deviennent combustibles. La transmutation est possible mais demande une longue phase d'expérimentation.* La Recherche 301, septembre 1997, p.75-79, 2 fig., (2 réf.)
- [2] ADLOFF (J.-P.) et GUILLAUMONT (R.) *Fundamentals of radiochemistry* (Les bases de la radiochimie) CRC Press (1993) 414 p.
- [3] TRUFFIER (J.-L.), PENICAUD (M.) et FOURNIER (J.-M.) *Les actinides à l'état solide*, Clefs CEA *Les recherches sur les actinides*, 31 hivers 1995-1996 p.5 (1996) 10 p. 5 fig.
- [4] BEAUVY (M.), *Les composés d'actinides à l'état solide*, Clefs CEA *Les recherches sur les actinides*, 31 hivers 1995-1996 p.20 (1996) 8 p. 7 fig., 1 tab..
- [5] EPHRITIKHINE (M.) éditeur invité. *Molecular compounds of the f-elements* (Composés moléculaires des éléments f) *New Journal of Chemistry* 19, n°5-6 mai-juin 1995 765 p. 28 articles scientifiques, numéro spécial du journal, publié par CNRS et Gauthiers-Villars, 15, rue Gossin, 92543 Montrouge cedex, France
- [6] EPHRITIKHINE (M.) et NIERLICH (M.) *La chimie de coordination des actinides*, Clefs CEA *Les recherches sur les actinides*, 31 hivers 1995-1996 p.42 (1996) 4 p. 3 fig.
- [7] JOLIVET (J.-P.), HENRY (M.) et LIVAGE (J.) *De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes.* Savoirs actuels. InterEditions / CNRS Editions (1994) 387 p.

Figure 5b Influence de  $P_{CO_2}$  sur le diagramme de Pourbaix du neptunium



[8] HENRY (M.) et MERCERON (T.) *An independent method for data selection of long-life radionuclides (actinides and fission products) in the geosphere.* (Une méthode indépendante pour la sélection de données sur les radionucléides (actinides et produits de fission) dans la géosphère). 4<sup>th</sup> international conference on chemistry and migration behaviour of actinides and fission products in the geosphere. Charleston, SC (USA). 12-17 Dec 1993. *Radiochimica-Acta* 66-67.(1994) p. 57-61.

[9] GRENTHE (I.) et PUIGDOMENECH (I.) Editeurs scientifiques *Modelling in Aquatic Chemistry* (Modélisation en chimie des solutions aqueuses) OECD-AEN Paris (1997) 724 p. [9a] GRENTHE (I.), HUMMEL (W.) et PUIGDOMENECH (I.) *Chemical Background for the Modelling of Reactions in Aqueous Systems.* (Notions chimiques pour la modélisation des réactions en solution aqueuse.) p.69 de la réf. [9] 41 p, 41 fig., 2 tab.

[10] CHOPPIN (G.) *Complexation of metal ions* (Complexation d'ions métalliques) page 71 de l'ouvrage [11] 29 p.; 8 réf. 12 fig. 5 tab. Voir aussi ALLARD (B.), RYDBERG (J.), MUSIKAS (Cl.) et CHOPPIN

(G.) *Systematics of Solvent Extraction* (Systématique de l'extraction par solvant) p.209 de l'ouvrage [11] 26 p.; 27 réf. 8 fig. 12 tab.

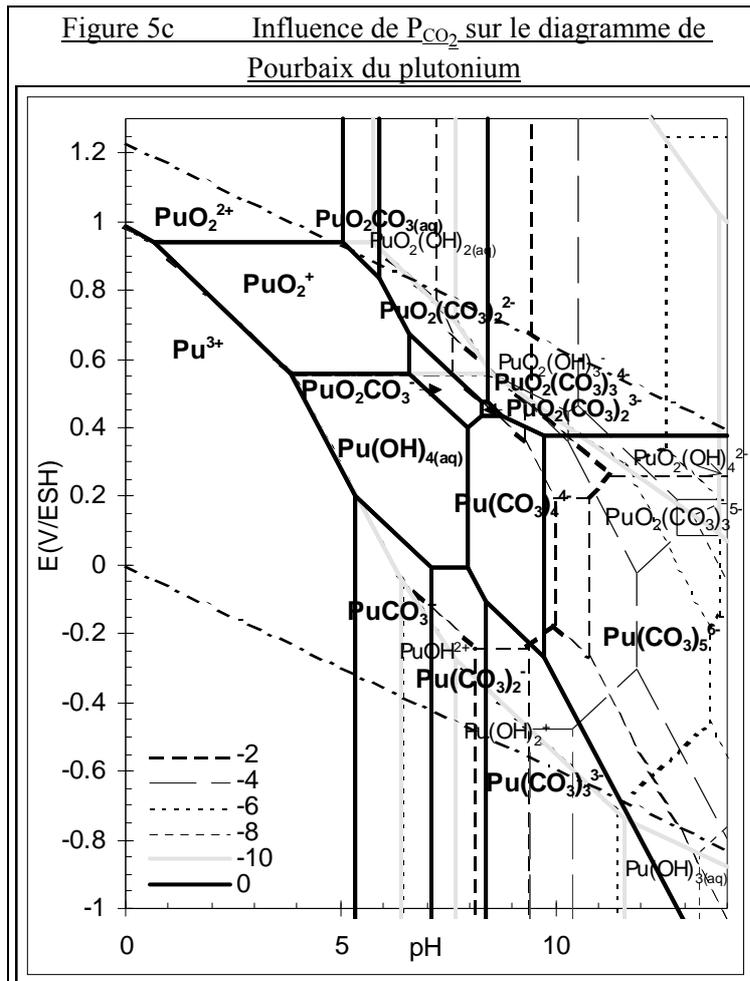
[11] RYDBERG (J.), MUSIKAS (Cl.) et CHOPPIN (G.) (Edité par) *Principles and Practices of Solvent Extraction* (Principes et pratique de l'extraction par solvant) Marcel Dekker, 270 Madison Avenue, New York, New York USA (1992) 584 p.

[12] GIFFAUT (E.) *Complexes chlorures d'actinides en solutions aqueuse.* Thèse Université Paris-sud, Orsay. 22/09/1994

[13] GRENTHE (I.), FUGER (J.), KONINGS (R.), LEMIRE (R.), MULLER (A.), NGUYEN-TRUNG (C.) et WANNER (H.) *Chemical thermodynamics 1: Chemical thermodynamics of uranium* (Thermodynamique chimique de l'uranium), édité par WANNER (H.) et FOREST (I.) AEN OCDE. Elsevier Amsterdam (1992) 715p.

[14] SILVA (R.), BIDOGLIO (G.), RAND (M.), ROBOUCH (P.), WANNER (H.) et PUIGDOMENECH (I.), édité par PUIGDOMENECH (I.) *Chemical thermodynamics 2: Chemical thermodynamics of americium* (Thermodynamique chimique de l'américium) avec un "appendix" sur *Chemical thermodynamics of uranium* (Thermodynamique chimique de l'uranium) par GRENTHE (I.), PUIGDOMENECH (I.), SANDINO (A.) et RAND (M.H.) AEN OCDE. Elsevier. Amsterdam (1995) 374p.

[15] LEMIRE (R.), FUGER (J.), NITSCH (H.), RAND (M.), RYDBERG (J.), SULLIVAN (J.),



ULLMAN (W.), VITORGE (P.), WANNER (H.), SPAHIU (K.) et POTTER (P.), édité par SANDINO (A.) *Chemical Thermodynamics of Neptunium & Plutonium* Paris OCDE AEN à paraître en 1999.

[16] RIGLET (Ch.) *Chimie du neptunium et autres actinides en milieu carbonate*. Thèse Université Paris 6. 17/3/1989, 267p.

[17] STOKES (R.) *Thermodynamics of Solutions* (Thermodynamique des solutions) page 1 de la réf. [17a] 28p. 20 réf. [17a] PITZER (K.) éditeur *Activity coefficients in electrolyte solutions* (Coefficients d'activité dans les électrolytes) 2<sup>ème</sup> édition CRC press, recueil de 8 articles (1991) 542p.

[18] VITORGE (P.) *Neptunium en solution carbonate concentrée réductrice: bibliographie pour l'OCDE-AEN-TDB* CEA-BIB-246 (1995) 95p.

[19] LANDAU (L.) et LIFSHITS (E.) *Physique théorique. V Physique statistique* Ed. Mir Moscou (1967) 548 p.

[20] DIU (B.), GUTHMANN (C.),

LEDERER (D.) et ROULET (B.) *Eléments de physique statistique*, Hermann Paris (1989) 1001 p.

[21] PITZER (K.) *Thermodynamics* (Thermodynamique) 3<sup>ème</sup> édition McGraw-Hill (1995) New York 626 p.

[22] WHALEN (J.) *Molecular Thermodynamics. A statistical approach*, (Thermodynamique moléculaire. Une approche statistique) Wiley-Interscience Publication J. Wiley & sons New York (1991) 381p.

[23] GIFFAUT (E.), VITORGE (P.) et CAPDEVILA (H.) *Corrections de température sur les coefficients d'activité calculés selon la TIS* Note CEA-N-2737 (1993) 29 p. 25 réf. Paru aussi comme : *Adjustment of Activity Coefficients as a Function of Changes in Temperature, using the Specific Interaction Theory*. Actinides-93, Santa Fe, Septembre 19 (1993) 5 p. et *J. Alloys Compounds* 213/214, p.278 (1994) 7p.

[24] GRENTHE (I.), PLYASUNOV (A.) et SPAHIU (K.) *Estimation of medium effects on thermodynamic data*. (Estimation de l'influence du milieu ionique sur les données thermodynamiques) page 325 de la réf. [9] 100 p. 33 fig., 18 tab.

[25] PITZER (K.) *Ion interaction approach: theory and data correlation* (Approche de l'interaction ionique : théorie et corrélation des données) page 75 de la réf. [17a] 78p. 26 tab., 180 réf.

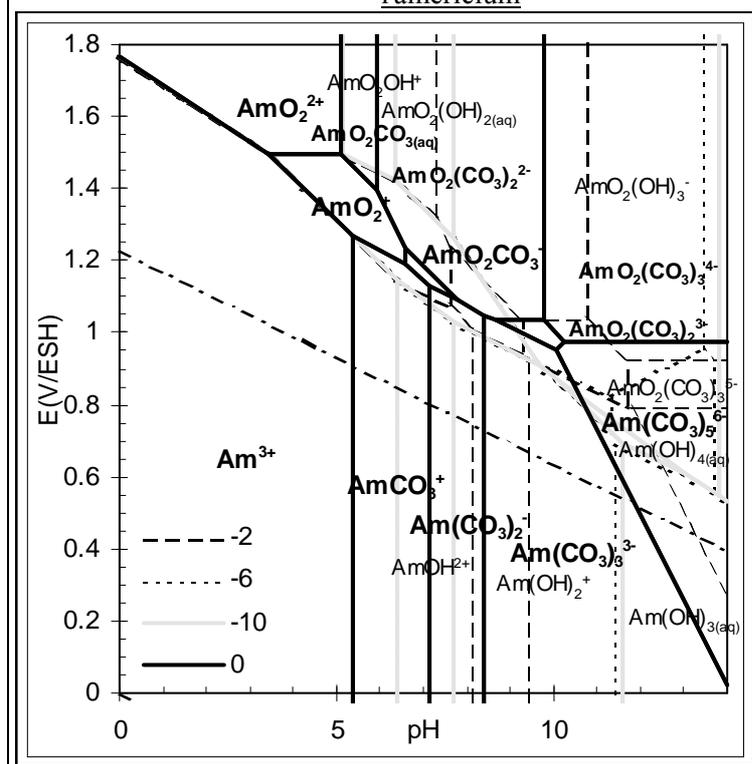
[26] ROBOUCH (P.) *Contribution à la prévision du comportement de l'américium, du plutonium et du neptunium dans la géosphère ; données géochimiques*. Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg, 13/11/1987.

[27] OFFERLE (S.), CAPDEVILA (H.) et VITORGE (P.) *Np(VI)/Np(V) en milieu carbonate concentré* CEA-N-2785 (février 1995).

[28] DELMAU (L.), VITORGE (P.) et CAPDEVILA (H.) *Np(V)/Np(IV) en solutions carbonate/bicarbonate concentrées* CEA-N-2807 (1995). 72 p. 27 réf.

[29] CAPDEVILA (H.) et VITORGE (P.) *Potentiels redox des couples  $PuO_2^{2+}/PuO_2^+$  and  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$*

Figure 5d Influence de  $P_{CO_2}$  sur le diagramme de Pourbaix de l'américium



71 tab., 89 fig.

- [32] PUIGDOMENECH (I.), RARD (A.), PLYASUNOV (A.) et GRENTHE (I.) *Temperature Corrections to Thermodynamic Data and Enthalpy Calculations*. (Corrections de température sur les données thermodynamiques et calculs d'enthalpies.) page 427 de la réf. [9] 57 p, 18 fig., 13 tab.
- [33] BONNIN (M.), MUSIKAS (C.) et VITORGE (P.) *Procédé de séparation des actinides et des lanthanides présents à l'état trivalent, dans une solution aqueuse acide* 14 janvier 1983, 9 juillet 1981. 14 p. Brevet, Institut National de la Propriété Industrielle, Paris
- [34] VITORGE P. *Complexation de lanthanides et d'actinides trivalents par le tripyridyl-triazine. Applications en extraction liquide-liquide*. Thèse Université Paris 6 (1983) CEA-R-5270
- [35] VITART(X.), PASQUIOU (J.) et HOEL (P.) *Actinides-lanthanides group separation in mixer settler*. (Séparation de groupe actinide-lanthanide en mélangeurs-décanteurs) International conférence on séparations science and technology. New York, (USA). p. 359 15-17 avril 1986, 8 p. KING (C.). *Chemical separations* (Séparations chimiques) Arvada, CO (USA). Litarvin Literature. 1986. 469 p.
- [36] VITART (X.), MUSIKAS (C.), PASQUIOU (J.) et HOEL (P.) *Séparation actinides-lanthanides à contre-courant en batterie de mélangeurs-décanteurs* Actinides 85 Conference. Aix-en-Provence (France). 2-6 Sep 1985. 21 p., 1 tab., 11 figs., 3 réf. Journal-of-the-Less-Common-Metals. 122 p. 275 (1986) 9 p.
- [37] MUSIKAS (C.), CONDAMINES (N.) et CUILLERDIER (C.) *Advance in actinides separations by solvent extraction. Research and applications*. (Progrès dans les séparations d'actinides en extraction par solvant. Recherches et applications) ISEC'90: International Solvent Extraction Conference. Kyoto (Japon). 16-21 Juillet 1990. 7 p.
- [38] MUSIKAS (C.), BOURGES (J.), MADIC (C.), CUILLERDIER (C.) et ADNET (J.) *Recent progress in the chemical separations for the Actinex project* (Progrès récents en séparations chimiques pour le projet Actinex) Workshop on Partitioning of Actinides and Fission Products. Mito (Japon). 19-21 novembre 1991. 20 p.
- [39] CORDIER (P.), CUILLERDIER (C.) et MUSIKAS (C.) *Procédé pour séparer les actinides des lanthanides par extraction sélective des actinides dans un solvant organique comprenant un propanediamide*. 19 février 1993; 14 août 1991. 25 p. Brevet, Institut National de la Propriété

à force ionique et température variables. Entropie et capacité calorifique. CEA-N-2762 (1994) 73 p. Paru en partie sous la forme : CAPDEVILA (H.), VITORGE (P.) *Redox Potentials of  $PuO_2^{2+}/PuO_2^+$  and  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$  at Different Ionic Strengths and Temperatures. Entropy and Heat Capacity*. Radiochim. Acta 68 51 (1995) 9 p. 6 tab., 11 fig., 27réf.

- [30] CAPDEVILA (H.), GIFFAUT (E.), VITORGE (P.) et DELMAU (L.) *Spectrophotometric Study of the Dissociation of Pu(IV) Limiting Carbonate Complex* (Etude spectrophotométrique de la dissociation du complexe carbonate limite de Pu(IV) Migration'95 Saint-Malo, France 10-15/09/1995. Radiochim. Acta 74 p.93 (1996) 6p.
- [31] VITORGE (P.) et CAPDEVILA (H.), *Np(V) et Np(VI) en solution aqueuse bicarbonate/carbonate*. CEA-R-5793 (1998) 147 p, 109 réf.,

- Industrielle, Paris (France). document 2680363/A/, application 9110335
- [40] KOLARIK (Z.), MULLICH (U.) *Separation of Am(III) and Eu(III) by selective extraction with N-donor extractants* (Séparation Am(III) - Eu(III) par extraction sélective à l'aide de donneurs azotés) 13<sup>th</sup> Radiochemical conference, Mariánské Lázně - Jáchymov, République tchèque, 19-24 avril 1998 p.271 du Booklet of abstracts 1 p.
- [41] BELLON (P.) et MARTIN (G.) *Cooperative Processes in Alloys under Irradiation* (Processus coopératifs dans les alliages sous irradiation) *Solid State Phenomena* 30-31 p.107 (1993)
- [42] BARBU (A.) et MARTIN (G.) *Radiation effects in metals and Alloys* (Effets d'irradiation dans les métaux et les alliages) *Solid State Phenomena* 30-31 p.179 (1993) 50 p.
- [43] MARTIN (G.) et BELLON (P.) *Driven Alloys* (Alliages métalliques maintenus hors équilibre) *Solid State Physics* 50 p.189 (1996)
- [44] TREMILLON (B.) *Les séparations sur les résines échangeuses d'ions* Monographie de chimie minérale, Gauthier-Villard, Paris (1965)
- [45] GORGEON (L.) *Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux*. Thèse Université Paris 6 25/11/1994.
- [46] TROTIGNON (L.), FAURE (M.-H.), STIETEL (A.), RIGLET-MARTIAL (Ch.), SARDIN (M.), VITORGE (P.) et LEFEVRE (F.) *Intercomparison between TRIO-EF and IMPACT codes with reference to experimental strontium migration data* (Intercomparaison des codes TRIO-EF et IMPACT en réf. à des expériences de migration de strontium) *J. Contaminant Hydrol.* 26 (1997) 279-289.
- [47] ANDRE (C.) *Transport de neptunium en milieu poreux argileux : étude du couplage entre la chimie en solution, la sorption et l'écoulement*. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy 15/09/1997.
- [48] MARMIER (N.) *Etude expérimentale et modélisation de la fixation d'éléments en trace sur des oxydes minéraux. Contribution à l'étude des propriétés absorbantes des solides naturels* Thèse Université de Reims 15/12/1994 193 p. 90 réf. environ, 91 fig., 14 tab.
- [49] KERSHAW (P.) et WOODHEAD (D.) éditeurs de *Radionuclides in the Study of Marine Processes* (Les radionucléides dans les études marines) Université d'East Anglia, Norwich, Grande-Bretagne 10-13 septembre 1991 Elsevier (1991) 393 p.
- [50] CAPDEVILA H. *Données thermodynamiques sur l'oxydoréduction du plutonium en milieux acide et carbonate. Stabilité de Pu(V)*. Thèse Paris-sud (Paris 11) Université Orsay centre (5 Juin 1992) Egalement CEA-R-5643, 197 p. 26 tab., 57 fig., plus de 100 réf..
- [51] CAPDEVILA (H.), VITORGE (P.) et GIFFAUT (E.) *Stability of Pentavalent Plutonium. Spectrophotometric study of PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> and Pu<sup>4+</sup> disproportionation in perchloric media*. (Stabilité de Pu(V). Etude spectrophotométrique de la dismutation de PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> et Pu<sup>4+</sup> en milieu perchlorique.) *Migration91, Jerez de la Frontera, (21-25 October 1991)*. *Radiochim. Acta* 58/59 p.105 (1992) 3 p.
- [52] CAPDEVILA (H.) et VITORGE (P.) *Reply to the Letter of G.L.Silver Commenting on: "Stability of Pentavalent Plutonium"*. (Réponse à la lettre de G.L.Silver commentant l'article "Stabilité de Pu(V)) *Radiochim. Acta*, 77 (1997) 245-246
- [53] CAPDEVILA (H.) et VITORGE (P.) *Solubility Product of Pu(OH)<sub>4(am)</sub>*. (produit de solubilité de Pu(OH)<sub>4(am)</sub>) *Migration'97 Sendai, Japon 26-31/10/1997*. *Radiochim. Acta* 82, 11-16 (1998)
- [54] BOURGES (J.), GUILLAUME (B.), KOEHLI (G.), HOBART (D.) et PETERSON (J.) *Coexistence of americium in four oxidation states in sodium carbonate-sodium bicarbonate medium* (Coexistence de l'américium à quatre degrés d'oxydation en milieu carbonate-bicarbonate de sodium) *Inorg. Chem.*, 22 p.1179 (1983) 6 p.
- [55] ROBOUCH (P.) et VITORGE (P.) *Solubility of PuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)*. (Solubilité de PuO<sub>2</sub>CO<sub>3(s)</sub>) 2<sup>nd</sup> ICLA, Lisbonne (6-10 avril 1987). *Inorg. Chim. Acta*. 140, 239p. (1987) 4p.
- [56] CASSOL (A.), MAGON (L.), PORTANOVA (R.) et TONDELLO (E.) *Hydrolysis of plutonium(VI): Acidity measurements in perchlorate solutions*, (hydrolyse de Pu(VI) : mesures de pH en solutions perchloriques) *Radiochim. Acta*, 17 1 p.28 (1972) 32p.
- [57] CASSOL (A.), MAGON (L.), TOMAT (G.) et PORTANOVA (R.) *Soluble intermediates in the hydrolysis of neptunium(VI) and comparison with other actinides(VI)* (Intermédiaires solubles lors de l'hydrolyse de Np(VI) et comparaison avec les autres actinides(VI)) *Inorg. Chem.*, 11 p.515

- (1972) 5 p.
- [58] CAPDEVILA (H.), VITORGE (P.) *Redox potentials of M(VI)/M(V) limiting carbonate complexes (M = U, Np or Pu) at different ionic strengths and temperatures. Entropy and heat capacity* (Potentiel d'oxydoréduction des complexes limites carbonate des couples M(VI)/M(V) à différentes forces ioniques et températures. Entropies et capacités calorifiques) 13<sup>th</sup> Radiochemical Conference. Mariánské Lázně - Jáchymov, République tchèque 19-24/04/1998
- [59] BENNETT (D.) *Stability Constants Important to the Understanding of Plutonium in Environmental Water-Hydroxy and Carbonate Complexation of PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>* (Constantes de stabilité importantes pour la compréhension du comportement du plutonium dans les eaux environnementales. Complexes hydroxyde et carbonate de PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>) Thèse de Ph.D., 20 avril 1990 Université de Californie éditée en rapport LBL-28963 147 p.
- [60] BENNETT (D.), HOFFMAN (D.), NITSCHKE (H.), RUSSO (R.), TORRES (R.), BAISDEN (P.), ANDREWS (J.), PALMER (C.) et SILVA (R.) *Hydrolysis and carbonate complexation of dioxoplutonium(V)*, (Hydrolyse et complexation carbonate d u dioxoplutonium(V)) *Radiochim. Acta*, 56 p.15 (1992) 5 p.
- [61] VITORGE (P.) *Am(OH)<sub>3(s)</sub>, AmOHCO<sub>3(s)</sub>, Am<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3(s)</sub> Stabilities in Environmental Conditions.* (Stabilités de Am(OH)<sub>3(s)</sub>, AmOHCO<sub>3(s)</sub> et Am<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3(s)</sub> dans l'environnement) Migration 91, Jerez de la Frontera (21-25 Octobre 1991). *Radiochim. Acta* 58/59, p.105 (1992) 107 p.
- [62] VITORGE (P.) et TRAN THE (P.) *Solubility limits of radionuclides in interstitial water. Americium in cement.* (Solubilité de radionucléides dans l'eau interstitielle. Américium dans le ciment) EUR 13664.
- [63] KATZ (J.), SEABORG (G.) et MORSS (L.), *The chemistry of the actinide elements*, (La chimie des éléments actinides) 2<sup>nd</sup> édition, 2 volumes, Chapman and Hall, Londres (1986) 1677 p.
- [64] CLARK (D.), CONRADSON (S.), EKBERG (S.), HESS (N.), NEU (M.), PALMER (P.), RUNDE (W.) et TAIT (C.) *EXAFS studies of pentavalent neptunium carbonate complexes. Structural elucidation of the principal constituents of neptunium in groundwater environments* (Etude de complexes carbonate de Np(V) par EXAFS. Elucidation des principaux constituants du neptunium dans des eaux souterraines naturelles) *J. Am. Chem. Soc.*, 118 p.2089 (1996) 2 p.
- [65] ABERG (M.), FERRI (D.), GLASER (J.) et GRENTHE (I.) *Studies of metal carbonate equilibria. 8. Structure of the hexakis(carbonato)tri[dioxouranate(VI)] ion in aqueous solution. An X-ray diffraction and C-13 NMR study* (Etude d'équilibres de carbonate de métaux. 8. Structure de l'ion (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>-6</sup> en solution aqueuse. Un étude par diffraction de rayons X et RMN du <sup>13</sup>C) *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3981-3985.
- [66] JAUZEIN (M.) *Méthodologie d'étude du transport transitoire de solutés dans les milieux poreux.* Thèse 29 novembre 1988, INPL ENSIC Nancy, 204 p.
- [67] Palmer D.A.; Nguyen-Trung C. *Aqueous Uranyl Complexes. 3. Potentiometric Measurements of the Hydrolysis of Uranyl(VI) ion at 25°C* *J. Solution Chem.* 24, 12 (1995) 1282-1291.

### Données chimiques sur les actinides (sélection critique)

Voir les références [13, 14, 15] qui sont sur le site <http://www.nea.fr/html/dbtdb/> de l'AEN (NEA en anglais) <http://www.nea.fr/> où on peut également trouver des données nucléaires (<http://www.nea.fr/html/dbdata/>) et des programmes de calcul (<http://www.nea.fr/html/dbprog/>).

### Traité généraux sur la chimie et la physico-chimie des actinides

Voir la référence [63] et :

- KATZ (J.), SEABORG (G.) et MANNING (W.) *The transuranium elements* (Les éléments transuraniens) New York (1949) McGraw-Hill.
- SEABORG (G.) et KATZ (J.) *The actinide elements* (Les éléments actinides) New York (1954) McGraw-Hill. 870 p.
- KATZ (J.) et SEABORG (G.) *The chemistry of the actinide elements* (La chimie des éléments actinides) Londres (1957) Methuen 508 p.
- FUGER (J.) *The Actinide aqueous inorganic complexes* (Les complexes inorganiques en solution aqueuse) *Chemical thermodynamics of actinide elements and compounds* (pt. 12) Vienne (1992) International Atomic Energy Agency 224 p.

- FREEMAN (A.) et KELLER (C.) *Handbook on the physics and chemistry of the actinides* Volume 1, North-Holland Amsterdam (1984) 516 p.
- FREEMAN (A.) et KELLER (C.) *Handbook on the physics and chemistry of the actinides* (Manuel de physique et chimie des actinides) Volume 2, North-Holland Amsterdam (1985) 504 p.
- FREEMAN (A.) et KELLER (C.) *Handbook on the physics and chemistry of the actinides* (Manuel de physique et chimie des actinides) Volume 3, North-Holland Amsterdam (1987) 528 p.
- FREEMAN (A.) et KELLER (C.) *Handbook on the physics and chemistry of the actinides* (Manuel de physique et chimie des actinides) Volume 4, North-Holland Amsterdam (1987) 567 p.
- FREEMAN (A.) et LANDER (Jr.) *Handbook on the physics and chemistry of the actinides* (Manuel de physique et chimie des actinides) Volume 5, North-Holland Amsterdam (1987) 385 p.
- FREEMAN (A.) et KELLER (C.) *Handbook on the physics and chemistry of the actinides* (Manuel de physique et chimie des actinides) Volume 6, North-Holland Amsterdam (1991) Academic Press 742 p.
- KARL (A.), LEROY EYRING (Jr.) et CHOPPIN (G.) ed. *Lanthanides/actinides : chemistry* (Lanthanides/actinides : chimie) Handbook on the physics and chemistry of rare earths vol. 18. North-Holland Amsterdam (1994) 674 p.
- LAPPERT (M.) ed *Scandium, yttrium, lanthanides and actinides, and titanium group, a review of the literature 1982-1994* (Sc, Y, lanthanides et actinides, et groupe du titane, une revue de la littérature de 1982 à 1994) Comprehensive organometallic chemistry II. Volume 4. Pergamon Oxford (1995) 677 p.
- KASSNER (M.) et PETERSON (D.) ed. *Phase diagrams of binary actinide alloys* (Diagrammes de phase des alliages binaires d'actinides). Monograph series on alloy phase diagrams (11) ASM International Materials Park, OH (1995) 489 p.
- SIEKIERSKI (S.) et PHILLIPS (S.) Ed. *Actinide nitrates* (Nitrates d'actinides) Solubility data series (v. 55) International Union of Pure and Applied Chemistry Oxford University Press Oxford (1994) 368 p.
- BLAISE (J.) et WYART (J.) *Niveaux d'énergie et spectres atomiques des actinides. Tables internationales de constantes sélectionnées (20). Tables internationales de constantes* Paris (1992) 480 p.
- MORSS (L.) et MEYER (G.) ed. *Synthesis of lanthanide and actinide compounds* (Synthèse de composés d'actinides et de lanthanides) Topics in f-element chemistry (v. 2) Kluwer Academic Dordrecht (1991) 367 p.

### Divers

- \* Rivail (J.-L.) *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes* Savoirs actuels. InterEditions : Editions du CNRS Paris
- \* les références [2, 7, 9, 11, 17, 19, 20]
- \* Clefs CEA n°31 Les recherches sur les actinides (hivers 1995-1996) CEA Dcom, 31-33 rue de la Fédération, 75752 Paris cedex <http://www-dcom.cea.fr/> (ou <http://www-dcom.cea.fr/catapub/>)
- \* Les numéros suivants de La Recherche : (mai 1992) n°243, (avril 1995) n°275, (avril 1996) n°286, (septembre 1997) n°301, (avril 1998) n°308. Société d'éditions scientifiques 57 rue de Seine 75280 Paris cedex 06 <http://www.LaRecherche.fr>.

**Tableau IV Potentiels de couples oxydoréducteurs d'actinides**

$E^\circ$  est le potentiel standard (V/ESH) à 25°C,  $E^\circ$  le potentiel normal (V/ESH) à 25°C en milieu 1 M HClO<sub>4</sub> en unité molaire, adapté de [13, 14, 16, 29], les valeurs pour le neptunium et le plutonium seront actualisées dans [15].  $\log_{10}K^\circ = \log_{10}K + \Delta n \log_{10}\rho - \Delta z^2 D + \Delta_{H_2O}\epsilon m_{HClO_4}$ ,  $n F E^\circ = R T \ln K$ ,  $n F E^\circ = R T \ln K^\circ$  (équation 1a, 7c, 11 et 12). On a estimé  $\epsilon_{MO_3^+, ClO_4^-} = \epsilon_{MO_2^+, ClO_4^-}$ ,  $\epsilon_{i, ClO_4^-}$  (kg.mol<sup>-1</sup>) permet de calculer  $\Delta_{H_2O}\epsilon$ . Plus de chiffres significatifs que nécessaire sont écrits (pour ne pas accroître inutilement la propagation des erreurs lors de l'utilisation de ces données dans des calculs des cycles thermodynamiques). Les équilibres sont écrits dans le sens de la réduction, correspondant à la définition des potentiels normaux et standard et à l'écriture des constantes d'équilibre : produits / réactifs.

M	$\Delta z^2 \Delta n$		$\epsilon_{red, ClO_4^-}$				$\Delta_{H_2O}\epsilon$			
	U	Np	Pu	Am	U	Np	Pu	Am		
$MO_3^{+?} + 2 H^+ + e^- \rightarrow H_2O + MO_2^{+2}$	1	-2	0,46	0,46	0,46	0,46	-0,09	-0,08		
$MO_2^{+2} + e^- \rightarrow MO_2^+$	-3	0	0,26	0,25	0,24	0,25	-0,20	-0,21	-0,22	-0,21
$4 H^+ + MO_2^{+2} + 2 e^- \rightarrow M^{+4} + 2 H_2O$	8	-4	0,87	0,84	0,84	0,84	-0,18	-0,21	-0,21	-0,21
$4 H^+ + MO_2^{+2} + 3 e^- \rightarrow M^{+3} + 2 H_2O$	1	-4	0,52	0,51	0,51	0,51	-0,53	-0,54	-0,54	-0,54
$M^{+3} + 3 e^- \rightarrow M_{(s)}$	-9	0	0	0	0	0	-0,52	-0,51	-0,51	-0,51
$MO_2^+ + 4 H^+ + e^- \rightarrow M^{+4} + 2 H_2O$	11	-4					0,02	0,00	0,01	0,00
$MO_2^+ + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow M^{+3} + 2 H_2O$	4	-4					-0,33	-0,33	-0,32	-0,33
$M^{+4} + e^- \rightarrow M^{+3}$	-7	0					-0,35	-0,33	-0,33	-0,33

M	U		Np		Pu		Am	
	$E^\circ$	$E^\circ$	$E^\circ$	$E^\circ$	$E^\circ$	$E^\circ$	$E^\circ$	$E^\circ$
$MO_3^{+?} + 2 H^+ + e^- \rightarrow H_2O + MO_2^{+2}$			1,981 <sub>1</sub>	2,000 <sub>2</sub>	2,320 <sub>1</sub>	2,338 <sub>6</sub>		
$MO_2^{+2} + e^- \rightarrow MO_2^+$	0,087 <sub>8</sub>	0,063 <sub>7</sub>	1,162 <sub>0</sub>	1,138 <sub>6</sub>	0,938 <sub>0</sub>	0,915 <sub>2</sub>	1,371 <sub>1</sub>	1,347 <sub>7</sub>
$4 H^+ + MO_2^{+2} + 2 e^- \rightarrow M^{+4} + 2 H_2O$	0,267 <sub>3</sub>	0,323 <sub>3</sub>	0,882 <sub>4</sub>	0,939 <sub>3</sub>	0,961 <sub>9</sub>	1,018 <sub>8</sub>	1,417 <sub>0</sub>	1,473 <sub>9</sub>
$4 H^+ + MO_2^{+2} + 3 e^- \rightarrow M^{+3} + 2 H_2O$	-0,006 <sub>1</sub>	0,010 <sub>0</sub>	0,658 <sub>3</sub>	0,674 <sub>6</sub>	0,989 <sub>3</sub>	1,005 <sub>6</sub>	1,724 <sub>1</sub>	1,740 <sub>4</sub>
$M^{+3} + 3 e^- \rightarrow M_{(s)}$	-1,646 <sub>1</sub>	-1,671 <sub>8</sub>	-1,764 <sub>1</sub>	-1,790 <sub>0</sub>			-2,068 <sub>0</sub>	-2,093 <sub>9</sub>
$MO_2^+ + 4 H^+ + e^- \rightarrow M^{+4} + 2 H_2O$	0,446 <sub>9</sub>	0,582 <sub>8</sub>	0,602 <sub>8</sub>	0,739 <sub>9</sub>	0,985 <sub>8</sub>	1,122 <sub>3</sub>	1,462 <sub>9</sub>	1,600 <sub>1</sub>
$MO_2^+ + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow M^{+3} + 2 H_2O$	-0,053 <sub>1</sub>	-0,016 <sub>8</sub>	0,406 <sub>4</sub>	0,442 <sub>6</sub>	1,014 <sub>9</sub>	1,050 <sub>8</sub>	1,900 <sub>6</sub>	1,936 <sub>8</sub>
$M^{+4} + e^- \rightarrow M^{+3}$	-0,553 <sub>0</sub>	-0,616 <sub>4</sub>	0,210 <sub>0</sub>	0,145 <sub>4</sub>	1,044 <sub>0</sub>	0,979 <sub>4</sub>	2,338 <sub>2</sub>	0,266 <sub>5</sub>

### Tableaux V Constantes de formation de complexes et composés hydroxyde et carbonate d'actinides

Voir la légende du tableau IV.  $K_{1M}$  en unité molaire est en milieu  $\text{NaClO}_4$  1 M,  $\epsilon_{i,X}$  est  $\epsilon_{i,\text{ClO}_4^-}$  ou  $\epsilon_{i,\text{Na}^+}$ . On se reportera aux références [13, 14, 15, 16, 29] et aux tableaux VI pour les incertitudes. Les noms classiques de constantes d'équilibre sont indiqués ainsi que les définitions de (Tableau Va)  $\beta_{3,VI}$  et  $\beta_{3,V}$  (Tableau Vb) que nous utilisons dans le tableau Ve. Pour un complexe mononucléaire, l'indice de  $\beta$  est le nombre de ligands, sinon le premier indice est le nombre d'ions actinides, le signe \* (dans  $\beta_i$  par exemple) signifie que l'équilibre est écrit avec le ligand protoné qui se déprotonne lors de la complexation (on équilibre la réaction avec le nombre nécessaire de  $\text{H}^+$ ). Toutes les constantes sont des constantes de formation (voir la légende des tableaux VI). Certains résultats sont tirés de [18, 26, 27, 28, 30, 31 et 52].

Tableau Va U(VI)

		$\Delta z^2$	$\Delta n$	$\Delta_{\text{H}_2\text{O}}\epsilon$	$\epsilon_{i,X}$	$\log_{10}K^\circ$	$\log_{10}K_{1M}$
* $\beta_1$	$\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{UO}_2^{+2} \rightarrow \text{UO}_2\text{OH}^+$	-2	1	-0,385	-0,08	-5,2	-5,213
* $\beta_2$	$2 \text{H}_2\text{O} - 2 \text{H}^+ + \text{UO}_2^{+2} \rightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_{2\text{aq}}$	-2	2	-0,150	0	-10,3	-10,566
* $\beta_3$	$3 \text{H}_2\text{O} - 3 \text{H}^+ + \text{UO}_2^{+2} \rightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	0	3	-0,085	-0,09	-19,2	-19,129
* $\beta_4$	$4 \text{H}_2\text{O} - 4 \text{H}^+ + \text{UO}_2^{+2} \rightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_4^{-2}$	4	4	0,010	-0,15	-33	-32,212
* $\beta_{2,1}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + 2 \text{UO}_2^{+2} \rightarrow (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{+3}$	2	0	-0,265	0,5	-2,7	-1,994
* $\beta_{2,2}$	$2 \text{H}_2\text{O} - 2 \text{H}^+ + 2 \text{UO}_2^{+2} \rightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{+2}$	-2	1	-0,040	0,57	-5,62	-5,980
* $\beta_{3,4}$	$4 \text{H}_2\text{O} - 4 \text{H}^+ + 3 \text{UO}_2^{+2} \rightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{+2}$	-4	2	0,160	0,92	-11,9	-12,871
* $\beta_{3,5}$	$5 \text{H}_2\text{O} - 5 \text{H}^+ + 3 \text{UO}_2^{+2} \rightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	-6	3	-0,155	0,45	-15,55	-16,608
* $\beta_{4,7}$	$7 \text{H}_2\text{O} - 7 \text{H}^+ + 4 \text{UO}_2^{+2} \rightarrow (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	-8	4	-0,305	0,45	-21,9	-23,202
* $\beta_{3,7}$	$7 \text{H}_2\text{O} - 7 \text{H}^+ + 3 \text{UO}_2^{+2} \rightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	-4	5	-0,385	-0,09	-31	-31,417
$\beta_1$	$\text{CO}_3^{-2} + \text{UO}_2^{+2} \rightarrow \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	-8	-1	-0,380	0	9,67	8,446
$\beta_2$	$2 \text{CO}_3^{-2} + \text{UO}_2^{+2} \rightarrow (\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2)^{-2}$	-8	-2	-0,320	-0,02	16,94	15,675
$\beta_{3,VI}$	$3 \text{CO}_3^{-2} + \text{UO}_2^{+2} \rightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{-4}$	0	-3	-0,230	-0,01	21,6	21,907
$\beta_{3,6}$	$6 \text{CO}_3^{-2} + 3 \text{UO}_2^{+2} \rightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{-6}$	0	-8	-0,530	0,37	54	54,732
* $\beta_{2,3,1}$	$3 \text{H}_2\text{O} - 3 \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2} + 2 \text{UO}_2^{+2} \rightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$	-8	1	-0,375	0	-0,855	-2,081
* $\beta_{3,3,1}$	$3 \text{H}_2\text{O} - 3 \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2} + 3 \text{UO}_2^{+2} \rightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3\text{CO}_3^+$	-12	0	-0,835	0	0,655	-0,888
$1/K_{s0}$	$2 \text{H}_2\text{O} - 2 \text{H}^+ + \text{UO}_2^{+2} \rightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)}$	-2	1	-0,150	0	-4,82	-5,064
$1/K_{s0}$	$\text{CO}_3^{-2} + \text{UO}_2^{+2} \rightarrow \text{UO}_2\text{CO}_3(s)$	-8	-2	-0,380	0	14,49	13,288

Tableau Vb Np(V)

		$\Delta z^2$	$\Delta n$	$\Delta_{\text{H}_2\text{O}}\epsilon$	$\epsilon$	$\log_{10}K^\circ$	$\log_{10}K_{1M}$
* $\beta_1$	$\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{NpO}_2\text{OH}_{(\text{aq})}$	0	1	-0,095	0	-11,5	-11,406
* $\beta_2$	$2 \text{H}_2\text{O} - 2 \text{H}^+ + \text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$	2	2	-0,07	-0,13	-23,27	-22,797
$\beta_1$	$\text{CO}_3^{-2} + \text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{NpO}_2\text{CO}_3^-$	-4	-1	-0,396	-0,226	4,948	4,564
$\beta_2$	$2 \text{CO}_3^{-2} + \text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{-3}$	0	-2	-0,482	-0,392	6,517	7,067
$\beta_{3,V}$	$3 \text{CO}_3^{-2} + \text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{-5}$	12	-3	-0,638	-0,63	5,479	8,683
(a)	$2 \text{H}_2\text{O} - 2 \text{H}^+ + 2 \text{CO}_3^{-2} + \text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{NpO}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{-5}$	18	0	-0,41	-0,63	-22,818	-18,654
$1/K_{s0}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{NpO}_2\text{OH}(s)$	0	0	-0,095	0	-5,12	-5,004
	$3.5 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{-2} + \text{Na}^+ + \text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}(s)$	-6	-3	-0,1275	0	11,53	10,551
	$2 \text{CO}_3^{-2} + 3 \text{Na}^+ + \text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2(s)$	-12	-6	-0,12	0	9,37	7,159

(a) Espèce instable:  $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{CO}_3)_2^{-4}$  se forme à l'équilibre

Tableau Vc U(IV)

		$\Delta z^2$	$\Delta n$	$\Delta_{\text{H}_2\text{O}}\epsilon$	$\epsilon$	$\log_{10}K^\circ$	$\log_{10}K_{1M}$
* $\beta_1$	$\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{U}^{+4} \rightarrow \text{UOH}^{+3}$	-6	1	-0,235	0,48	-0,54	-1,533
* $\beta_4$	$4 \text{H}_2\text{O} - 4 \text{H}^+ + \text{U}^{+4} \rightarrow \text{U}(\text{OH})_{4(\text{aq})}$	-12	4	-0,25	0	-4,7	-6,929
$\beta_4$	$4 \text{CO}_3^{-2} + \text{U}^{+4} \rightarrow \text{U}(\text{CO}_3)_4^{-4}$	-16	-4	-0,64	-0,09	35,02	32,489
$\beta_5$	$5 \text{CO}_3^{-2} + \text{U}^{+4} \rightarrow \text{U}(\text{CO}_3)_5^{-6}$	0	-5	-0,77	-0,3	33,9	34,819
$1/K_{s0}$	$2 \text{H}_2\text{O} - 4 \text{H}^+ + \text{U}^{+4} \rightarrow \text{UO}_2(s)$	-12	3	-0,28	0	4,8	2,592

Tableau Vd Am(III)

		$\Delta z^2$	$\Delta n$	$\Delta_{H_2O}\epsilon$	$\epsilon$	$\log_{10}K^\circ$	$\log_{10}K_{1M}$
$^*\beta_1$	$H_2O - H^+ + Am^{+3} \rightarrow AmOH^{+2}$	-4	1	0,035	0,39	-6,4	-7,266
$^*\beta_2$	$2 H_2O - 2 H^+ + Am^{+3} \rightarrow Am(OH)_2^+$	-6	2	-0,03	0,17	-14,1	-15,315
$^*\beta_3$	$3 H_2O - 3 H^+ + Am^{+3} \rightarrow Am(OH)_3(aq)$	-6	3	-0,045	0	-25,7	-26,905
$\beta_1$	$CO_3^{-2} + Am^{+3} \rightarrow AmCO_3^+$	-12	-1	-0,26	0,17	7,44	5,267
$\beta_2$	$2 CO_3^{-2} + Am^{+3} \rightarrow Am(CO_3)_2^-$	-16	-2	-0,4	-0,05	11,35	8,523
$\beta_3$	$3 CO_3^{-2} + Am^{+3} \rightarrow Am(CO_3)_3^{-3}$	-12	-3	-0,42	-0,15	12,73	10,769
$1/^*K_{s0}$	$3 H_2O - 3 H^+ + Am^{+3} \rightarrow Am(OH)_3(s)$	-6	2	-0,045	0	-14,4	-15,583
	$H_2O - H^+ + CO_3^{-2} + Am^{+3} \rightarrow AmOHCO_3(s)$	-12	-1	-0,275	0	7,074	4,933
$1/K_{s0}$	$1.5 CO_3^{-2} + Am^{+3} \rightarrow Am(CO_3)_{1.5(s)}$	-15	-2,5	-0,39	0	17,26	14,639

Tableau Ve Comparaison de la stabilité de complexes carbonate d'actinides

$\log_{10}\beta_{3,VI}$  et  $\log_{10}\beta_{3,V}$  sont définis dans les tableaux Va et b.  $^\circ$  signifie dans les conditions standard,  $_{(3M)}$  en milieu  $NaClO_4$  3 M.  $\beta_{3,VI/V} = \beta_{3,VI} / \beta_{3,V}$ .  $\Delta\epsilon_{3,VI/V}$  est la valeur de  $\Delta\epsilon$  correspondant au même équilibre que  $\beta_{3,VI/V}$ .  $K_{3,6} = \beta_{3,6} / (\beta_{3,VI})^3$ .

	U	Np	Pu
$\log_{10}\beta_{3,VI}^\circ$	21,60	19,40	15,63
$\log_{10}\beta_{3,V}^\circ$	7,40	5,48	3,01
$\log_{10}\beta_{3,VI/V}^\circ$	14,20	13,92	12,63
$\Delta\epsilon_{3,VI/V}$	0,41	-0,08	-0,04
$\log_{10}K_{3,6(3M)}$	-11,3	-10,0	-8,8

**Tableaux VI Constantes de formation de complexes d'après l'AEN-TDB**

d'après [9, 13, 14] sauf indication contraire, voir la légende des tableaux IV et V où les règles expliquant le nom des constantes sont données ; ainsi par exemple pour  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  :  $\beta_1 = [\text{UO}_2\text{OH}^+][\text{H}^+] / [\text{UO}_2^{2+}]$  ; pour  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2(\text{aq})}$  :  $\beta_2 = [\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2(\text{aq})}][\text{H}^+]^2 / ([\text{UO}_2^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})]^2)$  ; pour  $\text{UO}_2(\text{H}_2,5\text{PO}_4)_2^{+}$  :  $\beta_2 = [\text{UO}_2(\text{H}_2,5\text{PO}_4)_2^+][\text{H}^+] / ([\text{UO}_2^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})]^2)$  ; pour  $\text{UO}_2\text{PO}_4^-$  :  $\beta_1 = [\text{UO}_2\text{PO}_4^-] / ([\text{PO}_4^{3-}][\text{UO}_2^{2+}])$  ; pour  $\text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{+2}$  :  $\beta_1 = [\text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{+2}] / ([\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})][\text{UO}_2^{2+}])$  ; pour  $\text{U}(\text{OH})_2\text{SO}_4(\text{s})$  :  $1/K_s = 1 / ([\text{U}^{4+}][\text{SO}_4^{2-}][\text{OH}^-]^2)$  ; pour  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2,4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  :  $1/K_s = [\text{H}^+]^4 / ([\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})]^2[\text{U}^{4+}])$ . Ces notations sont celles de Sillén reprises dans [13, 14, 15]. Sauf indication contraire les valeurs numériques sont données à 25°C et force ionique nulle.  $K_{50^\circ\text{C}}$  est calculé à partir de  $K^\circ$  et  $\Delta_f H^\circ$  avec la formule 17a où l'influence de la capacité calorifique est négligée.  $K_{1\text{M}}$  est en unité molaire. Les constantes standard que nous avons calculées pour l'hydrolyse et la complexation en milieu carbonate (Tableau V) sont en général en accord avec celles de ce tableau (voir les notes à la fin du dernier tableau), les corrections de force ionique peuvent être légèrement différentes ; mais restent dans l'incertitude. Les constantes d'équilibre et enthalpies de réaction standard, sont directement prises dans les ouvrages cités et non calculées à partir de  $\Delta_f G_m^\circ$  ou  $\Delta_f H_m^\circ$  (ce qu'il faut éviter de faire pour les raisons indiquées dans le texte).

**Tableau VIa Valeurs auxiliaires**

Pour éviter des erreurs systématiques, il faut utiliser les mêmes données auxiliaires que celles ayant servi à proposer les constantes de formation d'actinides de la base de données (ici celle de l'AEN-TDB), sinon il faut remonter aux résultats expérimentaux sélectionnés (ils sont donnés sous forme de tableaux dans les ouvrages [9, 13, 14]) pour recalculer les cycles thermodynamiques.  $K_e$  est le produit ionique de l'eau. Pour l'anion  $X^{z-}$  :  $K_1 = [\text{H}_1X^{1-z}] / ([\text{H}^+]^1[X^{z-}])$ , pour  $\text{CO}_2(\text{aq})$   $X^{z-} = \text{CO}_3^{2-}$  et  $K_2 = ([\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]) / ([\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}])$ , pour  $\text{CO}_2(\text{g})$   $K_{p2} = P_{\text{CO}_2} / ([\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}])$  où  $P_{\text{CO}_2}$  est la pression partielle de  $\text{CO}_2(\text{g})$ .  $\log_{10}K_1$  est le  $\text{pK}_a$ .

espèce formée		$\epsilon_{i,X}$	$\log_{10}K_{1\text{M}}$	$\log_{10}K^\circ$	$\log_{10}K_{50^\circ\text{C}}$	$\Delta_f H^\circ$
OH <sup>-</sup>	$K_e$	0,04 ± 0,01	-13,82 ± 0,03	-14,00 <sub>1</sub> ± 0,014	-12,92 ± 0,01	79,92 ± 0,08
HF <sub>(aq)</sub>	$K_1$	0	2,96 ± 0,04	3,18 ± 0,02	3,35 ± 0,02	12,2 ± 0,3
HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$K_2$	-0,11 ± 0,06	3,56 ± 0,14	3,62 ± 0,12	3,83 ± 0,12	15,2 ± 2,02
HIO <sub>3(aq)</sub>	$K_1$	0	0,48 ± 0,04	0,78 <sub>8</sub> ± 0,029		
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$K_1$			7,22 ± 0,08	8,11 ± 0,41	66 ± 30
HS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$K_1$			1,59 ± 0,15		
H <sub>2</sub> SO <sub>3(aq)</sub>	$K_2$	0	8,08 ± 0,30	9,06 ± 0,29	10,17 ± 0,31	82 ± 7,42
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$K_1$	-0,01 ± 0,02	1,21 ± 0,09	1,98 ± 0,05		
HNO <sub>2aq</sub>	$K_1$	0	2,97 ± 0,16	3,21 ± 0,16	3,06 ± 0,17	-11,4 ± 3
HN <sub>3(aq)</sub>	$K_1$	0	4,46 ± 0,13	4,7 ± 0,08	4,50 ± 0,16	-15 ± 10
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$K_1$	-0,15 ± 0,06	11,18 ± 0,08	12,35 ± 0,03	12,15 ± 0,06	-14,6 ± 3,8
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$K_2$	-0,08 ± 0,04	5,31 ± 0,07	7,21 <sub>2</sub> ± 0,01 <sub>3</sub>	7,16 ± 0,02	-3,6 ± 1
H <sub>3</sub> PO <sub>4(aq)</sub>	$K_3$	0	-0,08 ± 0,08	2,14 ± 0,03	2,25 ± 0,03	8,48 ± 0,6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$K_1$	0 ± 0,02	9,60 ± 0,05	10,33 <sub>7</sub> ± 0,02	10,18 ± 0,02	-11,5
CO <sub>2(aq)</sub>	$K_2$	0	15,71 ± 0,06	16,69 <sub>1</sub> ± 0,02		
CO <sub>2(g)</sub>	$K_{p2}$	0	17,18 ± 0,06	18,16 <sub>3</sub> ± 0,02		

	$\epsilon_{i,X}$		$\epsilon_{i,\text{Na}^+}$		$\epsilon_{i,X}$
H <sub>2</sub> O	-0,015 ± 0,0008 <sup>(i)</sup>	I <sup>-</sup>	0,08 ± 0,02	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0,08 ± 0,04
H <sup>+</sup>	0,14 ± 0,02	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,06 ± 0,02	H <sub>3</sub> PO <sub>4(aq)</sub>	0
UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	0,46 ± 0,03	SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	-0,08 ± 0,05	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-4</sup>	-0,26 ± 0,05
U <sup>+4</sup>	0,76 ± 0,06	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	-0,08 ± 0,05	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	-0,08 ± 0,03
Am <sup>+3</sup>	0,49 ± 0,03	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-0,12 ± 0,06	SCN <sup>-</sup>	0,05 ± 0,01
F <sup>-</sup>	0,02 ± 0,02	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0 ± 0,1	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-4</sup>	-0,01 ± 0,11
Cl <sup>-</sup>	0,03 ± 0,01	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0 ± 0,02	PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-4</sup>	-0,49 ± 0,22 <sup>(iii)</sup>
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,01 ± 0,02	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,04 ± 0,03	NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-4</sup>	-0,49 ± 0,21 <sup>(ii)</sup>
Br <sup>-</sup>	0,05 ± 0,01	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	-0,25 ± 0,03	Cs <sup>+</sup>	-0,08 ± 0,06
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,06 ± 0,02	HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-0,15 ± 0,06	Na <sup>+</sup>	0,01 ± 0,01

<sup>(i)</sup> $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$  est la valeur moyenne de  $\log_{10}a_{\text{H}_2\text{O}} / m_{\text{ClO}_4}$ . <sup>(ii)</sup>[31]. <sup>(iii)</sup>Estimé par analogie avec le neptunium

Tableau VIb U(VI)

espèce formée		$\epsilon_{i,X}$	$\log_{10}K_{IM}$	$\log_{10}K^\circ$	$\log_{10}K_{50^\circ C}$	$\Delta_r H^\circ$
UO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	* $\beta_1$	-0,06 ± 3,7	-5,23 ± 3,90	-5,2 ± 0,3 <sup>(a)</sup>		
UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2(aq)</sub>	* $\beta_2$	0	-10,57 ± 0,05	<-10,3 <sup>(a)</sup>		
UO <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	* $\beta_3$	-0,09 ± 0,05	-19,13 ± 0,41	-19,2 ± 0,4 <sup>(a)</sup>		
UO <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	* $\beta_4$	-0,15 ± 0,3	-32,21 ± 2,03	-33 ± 2 <sup>(a)</sup>		
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH <sup>+3</sup>	* $\beta_{2,1}$	0,5 ± 0,3	-1,99 ± 1,05	-2,7 ± 1 <sup>(a)</sup>		
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	* $\beta_{2,2}$	0,57 ± 0,07	-5,98 ± 0,11	-5,62 ± 0,04 <sup>(a)</sup>		
(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>+2</sup>	* $\beta_{3,4}$	0,89 ± 0,23	-12,84 ± 0,41	-11,9 ± 0,3 <sup>(a)</sup>		
(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	* $\beta_{3,5}$	0,45 ± 0,15	-16,61 ± 0,24	-15,55 ± 0,12 <sup>(a)</sup>		
(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>7</sub> <sup>-</sup>	* $\beta_{3,7}$	-0,09 ± 0,3	-31,42 ± 2,03	-31 ± 2 <sup>(a)</sup>		
(UO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>7</sub> <sup>+</sup>	* $\beta_{4,7}$	0,45 ± 0,3	-23,20 ± 1,07	-21,9 ± 1 <sup>(a)</sup>		
UO <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	$\beta_1$	0,29 ± 0,05	4,49 ± 0,15	5,09 ± 0,13	5,11 ± 0,13	1,7 ± 0,08
UO <sub>2</sub> F <sub>2(aq)</sub>	$\beta_2$	0	7,96 ± 0,07	8,62 ± 0,04	8,65 ± 0,04	2,1 ± 0,19
UO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\beta_3$	0 ± 0,05	10,28 ± 0,41	10,9 ± 0,4	10,93 ± 0,40	2,35 ± 0,31
UO <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	$\beta_4$	-0,08 ± 0,06	11,62 ± 0,71	11,7 ± 0,7	11,70 ± 0,70	0,29 ± 0,47
UO <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	$\beta_1$	0,33 ± 0,04	-0,46 ± 0,06	0,17 ± 0,02	0,28 ± 0,03	8 ± 2
UO <sub>2</sub> Cl <sub>2(aq)</sub>	$\beta_2$	0	-1,74 ± 0,40	-1,1 ± 0,4	-0,90 ± 0,41	15 ± 6
UO <sub>2</sub> ClO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$\beta_1$	0,33 ± 0,04	-0,17 ± 0,09	0,5 ± 0,07	0,45 ± 0,07	-3,9 ± 0,3
UO <sub>2</sub> Br <sup>+</sup>	$\beta_1$	0,24 ± 0,04	-0,30 ± 0,06	0,22 ± 0,02		
UO <sub>2</sub> BrO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$\beta_1$	0,33 ± 0,04	-0,10 ± 0,10	0,63 ± 0,08	0,63 ± 0,08	0,1 ± 0,3
UO <sub>2</sub> IO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$\beta_1$	0,33 ± 0,04	1,27 ± 0,06	2 ± 0,02	2,13 ± 0,02	9,8 ± 0,9
UO <sub>2</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>2(aq)</sub>	$\beta_2$	0	2,76 ± 0,16	3,59 ± 0,15		
UO <sub>2</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>2(s)</sub>	1/ $K_{s0}$	0	7,05 ± 0,11	7,88 ± 0,1		
UO <sub>2</sub> SO <sub>3(aq)</sub>	$\beta_1$	0	5,38 ± 0,60	6,6 ± 0,6		
UO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3(aq)</sub>	$\beta_1$	0	1,58 ± 0,31	2,8 ± 0,3		
UO <sub>2</sub> SO <sub>4(aq)</sub>	$\beta_1$	0	1,88 ± 0,07	3,15 ± 0,02	3,41 ± 0,03	19,5 ± 1,6
UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	$\beta_2$	-0,12 ± 0,06	-0,10 ± 0,16	1,14 ± 0,07	1,62 ± 0,07	35,1 ± 1
UO <sub>2</sub> SO <sub>4,2,5H<sub>2</sub>O(s)</sub>	1/* $K_s$	0	0,32 ± 0,07	1,58 <sub>9</sub> ± 0,01 <sub>9</sub>		
UO <sub>2</sub> SO <sub>4,3H<sub>2</sub>O(s)</sub>	1/* $K_s$	0	-2,10 ± 0,07	-0,83 <sub>1</sub> ± 0,02 <sub>3</sub>		
UO <sub>2</sub> SO <sub>4,3,5H<sub>2</sub>O(s)</sub>	1/* $K_s$	0	0,32 ± 0,07	1,58 <sub>5</sub> ± 0,01 <sub>9</sub>		
UO <sub>2</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$\beta_1$	0,3 ± 0,1	1,95 ± 0,18	2,58 ± 0,09		
UO <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2(aq)</sub>	$\beta_2$	0	3,62 ± 0,31	4,33 ± 0,23		
UO <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\beta_3$	0 ± 0,1	5,06 ± 0,40	5,74 ± 0,22		
UO <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	$\beta_4$	-0,1 ± 0,1	4,77 ± 0,50	4,92 ± 0,24		
UO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$\beta_1$	0,33 ± 0,04	-0,41 ± 0,16	0,3 ± 0,15		
UO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\beta_1$			13,23 ± 0,15		
UO <sub>2</sub> HPO <sub>4(aq)</sub>	$\beta_1$	0	5,94 ± 0,27	7,24 ± 0,26		
UO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	* $\beta_1$			1,12 ± 0,06		
UO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+2</sup>	$\beta_1$			0,76 ± 0,15		
UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2(aq)</sub>	* $\beta_2$	0	0,42 ± 0,12	0,64 ± 0,11		
UO <sub>2</sub> (H <sub>2,5</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	* $\beta_2$			1,65 ± 0,11		
UO <sub>2</sub> HPO <sub>4,4H<sub>2</sub>O(s)</sub>	1/* $K_s$	0	2,26 ± 0,10	2,5 ± 0,09		
(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,4H<sub>2</sub>O(s)</sub>	1/* $K_s$	0	5,25 ± 0,34	5,96 ± 0,3		
UO <sub>2</sub> CO <sub>3(aq)</sub>	$\beta_1$	0	8,45 ± 0,07	9,67 ± 0,05 <sup>(a)</sup>	9,74 ± 0,06	5 ± 2
UO <sub>2</sub> CO <sub>3(s)</sub>	1/ $K_s$	0	13,27 ± 0,06	14,49 ± 0,04 <sup>(a)</sup>		
(UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sup>-2</sup>	$\beta_2$	-0,02 ± 0,09	15,67 ± 0,17	16,94 ± 0,12 <sup>(a)</sup>	17,19 ± 0,13	18,5 ± 4
UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-4</sup>	$\beta_3$	-0,01 ± 0,11	21,91 ± 0,16	21,6 ± 0,05 <sup>(a)</sup>	21,11 ± 0,07	-36,2 ± 4,1
(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>-6</sup>	$\beta_{3,6}$	0,37 ± 0,11	54,73 ± 1,03	54 ± 1 <sup>(a)</sup>	53,15 ± 1,00	-62,7 ± 2,4
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	* $\beta_{2,3,1}$	0 ± 0,05	-2,07 ± 0,51	-0,85 ± 0,50 <sup>(b)</sup>		
(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	* $\beta_{3,3,1}$	0 ± 0,1	-0,88 ± 0,52	0,66 ± 0,50 <sup>(b)</sup>		
(UO <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> (OH) <sub>12</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>-2</sup>	* $\beta_{11,12,6}$		28,92 ± 2,06	36,48 ± 2,00		
UO <sub>2</sub> SCN <sup>+</sup>	$\beta_1$	0,22 ± 0,04	0,90 ± 0,24	1,4 ± 0,23	1,44 ± 0,23	3,22 ± 0,06
UO <sub>2</sub> (SCN) <sub>2(aq)</sub>	$\beta_2$	0	0,64 ± 0,55	1,24 ± 0,55	1,36 ± 0,55	8,9 ± 0,6
UO <sub>2</sub> (SCN) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\beta_3$			2,1 ± 0,5	2,18 ± 0,50	6 ± 1,2

$(\text{UO}_2)_2\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_6^{-6}$	$\text{K}^{(1)}$	$0,37 \pm 0,3$	$-8,89 \pm 1,38$	$-8,2 \pm 1,3^{(a)}$
$(\text{UO}_2)_2\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_6^{-6}$	$\text{K}^{(1)}$	$0,37 \pm 0,3$	$-10,09 \pm 1,38$	$-9,4 \pm 1,3^{(a)}$
$\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{(3s)}$	$1/\text{K}_s$	0	$1,65 \pm 0,19$	$5,34 \pm 0,16^{(a)}$

$^{(1)}\text{K} = [(\text{UO}_2)_2\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_6^{-6}] [\text{CO}_3^{-2}]^3 / ([\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4^{-4}]^2 [\text{MO}_2(\text{CO}_3)_4^{-4}])$ , M = Pu ou Np

Tableau VIc U(IV)

espèce formée		$\epsilon_{i,X}$	$\log_{10}\text{K}_{1M}$	$\log_{10}\text{K}^\circ$	$\log_{10}\text{K}_{50^\circ\text{C}}$	$\Delta_r\text{H}^\circ$
$\text{UOH}^{+3}$	$\beta_1$	$0,48 \pm 0,08$	$-1,65 \pm 0,12$	$-0,54 \pm 0,06^{(a)}$	$0,10 \pm 0,14$	$46,91 \pm 8,951$
$\text{U}_6(\text{OH})_{15}^{+9}$	$\beta_{6,15}$			$-16,9 \pm 0,6$		
$\text{UF}^{+3}$	$\beta_1$	$0,48 \pm 0,08$	$7,97 \pm 0,14$	$9,28 \pm 0,09$	$9,36 \pm 0,09$	$5,6 \pm 0,5$
$\text{UF}_2^{+2}$	$\beta_2$	$0,3 \pm 0,1$	$13,92 \pm 0,20$	$16,23 \pm 0,15$	$16,28 \pm 0,15$	$3,5 \pm 0,6$
$\text{UF}_3^+$	$\beta_3$	$0,1 \pm 0,1$	$18,72 \pm 1,01$	$21,6 \pm 1$	$21,61 \pm 1,00$	$0,5 \pm 1$
$\text{UF}_{4(\text{aq})}$	$\beta_4$			$25,6 \pm 1$	$25,54 \pm 1,01$	$-4,20_6 \pm 7,63_4$
$\text{UF}_5^-$	$\beta_5$			$27,01 \pm 0,3$		
$\text{UF}_6^{-2}$	$\beta_6$			$29,08 \pm 0,18$		
$\text{UCl}^{+3}$	$\beta_1$	$0,59 \pm 0,1$	$0,31 \pm 0,18$	$1,72 \pm 0,13$	$1,46 \pm 0,18$	$-19 \pm 9$
$\text{U}^{+3}$	$\beta_1$	$0,52 \pm 0,1$	$0,14 \pm 0,23$	$1,46 \pm 0,2$		
$\text{U}^{+3}$	$\beta_1$	$0,55 \pm 0,1$	$-0,07 \pm 0,32$	$1,25 \pm 0,3$		
$\text{USO}_4^{+2}$	$\beta_1$	$0,3 \pm 0,1$	$3,67 \pm 0,23$	$6,58 \pm 0,19$	$6,69 \pm 0,19$	$8 \pm 2,7$
$\text{U}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$	$\beta_2$			$10,51 \pm 0,2$	$10,95 \pm 0,20$	$32,7 \pm 2,8$
$\text{U}(\text{OH})_2\text{SO}_{4(\text{s})}$	$1/\text{K}_s$			$31,17 \pm 0,5$		
$\text{UNO}_3^{+3}$	$\beta_1$	$0,62 \pm 0,08$	$-0,05 \pm 0,17$	$1,47 \pm 0,13$		
$\text{U}(\text{NO}_3)_2^{+2}$	$\beta_2$	$0,49 \pm 0,14$	$-0,34 \pm 0,39$	$2,3 \pm 0,35$		
$\text{U}(\text{HPO}_4)_2,4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$1/\text{K}_s$			$11,79 \pm 0,15$		
$\text{U}(\text{CO}_3)_4^{-4}$	$\beta_4$	$-0,09 \pm 0,1$	$32,37 \pm 1,05$	$35,02 \pm 1,03^{(a)}$		
$\text{U}(\text{CO}_3)_5^{-6}$	$\beta_5$	$-0,3 \pm 0,15$	$34,70 \pm 1,03$	$33,9 \pm 1^{(a)}$	$33,63 \pm 1,00$	$-20 \pm 4$
$\text{USCN}^{+3}$	$\beta_1$			$2,97 \pm 0,06$	$2,60 \pm 0,12$	$-27 \pm 8$
$\text{U}(\text{SCN})_2^{+2}$	$\beta_2$			$4,26 \pm 0,18$	$4,02 \pm 0,19$	$-18 \pm 4$

Tableau VIId Am(III)

espèce formée		$\epsilon_{i,X}$	$\log_{10}\text{K}_{1M}$	$\log_{10}\text{K}^\circ$	$\log_{10}\text{K}_{50^\circ\text{C}}$	$\Delta_r\text{H}^\circ$
$\text{AmOH}^{+2}$	$\beta_1$	$0,39 \pm 0,04$	$-7,29 \pm 0,70$	$-6,4 \pm 0,7^{(a)}$		
$\text{Am}(\text{OH})^{2+}$	$\beta_2$	$0,17 \pm 0,04$	$-15,34 \pm 0,60$	$-14,1 \pm 0,6^{(a)}$		
$\text{Am}(\text{OH})_{3(\text{am})}$	$1/\text{K}_{s0}$	0	$-18,23 \pm 0,60$	$-17 \pm 0,6^{(d)}$		
$\text{Am}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$	$1/\text{K}_{s0}$	0	$-26,93 \pm 0,50$	$-25,7 \pm 0,5^{(a)}$		
$\text{Am}(\text{OH})_{3(\text{s})}$	$1/\text{K}_{s0}$	0	$-16,43 \pm 0,60$	$-15,2 \pm 0,6^{(c)}$		
$\text{AmF}^{+2}$	$\beta_1$	$0,39 \pm 0,04$	$2,31 \pm 0,40$	$3,4 \pm 0,4$		
$\text{AmF}_2^+$	$\beta_2$	$0,17 \pm 0,04$	$4,17 \pm 0,21$	$5,8 \pm 0,2$		
$\text{AmCl}^{+2}$	$\beta_1$	$0,39 \pm 0,04$	$-0,03 \pm 0,08$	$1,05 \pm 0,06$		
$\text{AmSO}_4^+$	$\beta_1$	$0,22 \pm 0,08$	$1,56 \pm 0,11$	$3,85 \pm 0,03$		
$\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$	$\beta_2$	$-0,05 \pm 0,05$	$2,47 \pm 0,81$	$5,4 \pm 0,8$		
$\text{AmN}_3^{+2}$	$\beta_1$	$0,39 \pm 0,04$	$0,56 \pm 0,15$	$1,67 \pm 0,1$		
$\text{AmNO}_2^{+2}$	$\beta_1$	$0,39 \pm 0,04$	$0,99 \pm 0,21$	$2,1 \pm 0,2$		
$\text{AmNO}_3^{+2}$	$\beta_1$	$0,39 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,21$	$1,33 \pm 0,2$		
$\text{AmPO}_4(\text{am})$	$1/\text{K}_{s0}$	0	$21,36 \pm 0,60$	$24,79 \pm 0,6$		
$\text{AmH}_2\text{PO}_4^{+2}$	$\beta_1$	$0,39 \pm 0,04$	$1,81 \pm 0,50$	$3 \pm 0,5$		
$\text{AmCO}_3^+$	$\beta_1$	$0,17 \pm 0,04$	$5,61 \pm 0,31$	$7,8 \pm 0,3^{(c)}$		
$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	$\beta_2$	$-0,05 \pm 0,05$	$9,45 \pm 0,41$	$12,3 \pm 0,4^{(c)}$		
$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{-3}$	$\beta_3$	$-0,15 \pm 0,05$	$13,22 \pm 0,61$	$15,2 \pm 0,6^{(c)}$		
$\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5(\text{s})}$	$1/\text{K}_s$	0	$14,04 \pm 1,10$	$16,7 \pm 1,1^{(b)}$		
$\text{AmOHCO}_3(\text{s})$	$1/\text{K}_s$	0	$5,01 \pm 1,40$	$7,19_9 \pm 1,40^{(b)}$		
$\text{AmSCN}^{+2}$	$\beta_1$	$0,39 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,30$	$1,3 \pm 0,3$		

<sup>(a)</sup>Nous proposons la même valeur (tableau V) <sup>(b)</sup>Nous proposons une valeur (légèrement) différente (tableau V) pour les raisons indiquées dans le texte : l'incertitude donnée par l'AEN-TDB (ce tableau) englobe les deux valeurs. <sup>(c)</sup>Nous proposons une valeur (légèrement) différente (tableau V) pour les raisons indiquées dans le

texte : si on utilise cette valeur de l'AEN il faut donc certainement en augmenter l'incertitude. <sup>(d)</sup>Nous proposons une valeur nettement différente (tableau V) pour les raisons indiquées dans le texte : nous proposons de ne pas prendre en compte l'espèce correspondante.