

# Spéciation du Protactinium(V) en milieu aqueux

Siboulet B., Vitorge P., Marsden C.

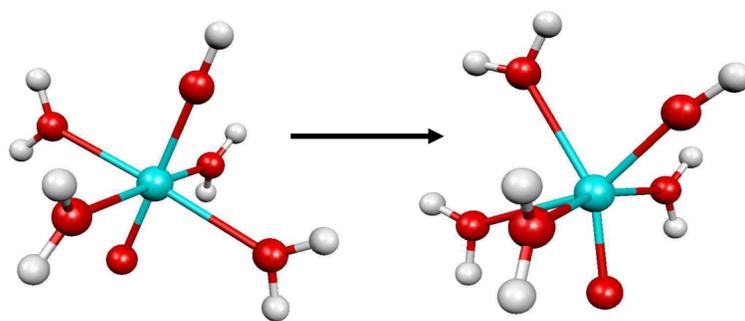
## Spéciation du Protactinium en milieu non complexant : hydrolyse

Le Pa est particulièrement difficile à observer (sorption, agrégation, radiations).

Dans les milieux d'acidité décroissante, selon la littérature, il adopte les stoechiométries d'hydrolyse croissantes :  $\text{PaO}^{3+}$ ,  $\text{PaOOH}^{2+}$ ,  $\text{PaOOH(OH)}^{1+}$ ,  $\text{Pa(OH)}_5$ . Ces stoechiométries s'appuient sur l'expérimentation (extraction liquide liquide, diffusion capillaire, solubilité). La charge des espèces est la donnée la plus fiable.

Nous examinons les stoechiométries  $\text{PaOOH}^{2+}$  et  $\text{PaOOH(OH)}^{1+}$  par DFT B3LYP et pseudo-potentiels, très performants pour la structure de l'uranyle.

$\text{PaOOH}^{2+}$  et non  $\text{PaO(OH)}^{2+}$   
Nettement linéaire, homologue à l'uranyle:  
 $\text{PaOOH(H}_2\text{O)}_4^{2+}$  linéaire  $\rightarrow$  le même coude :  
 $\Delta G = +64 \text{ kJ/mol}$



## $\text{PaO}_2^{1+}$ , improbable actinyle

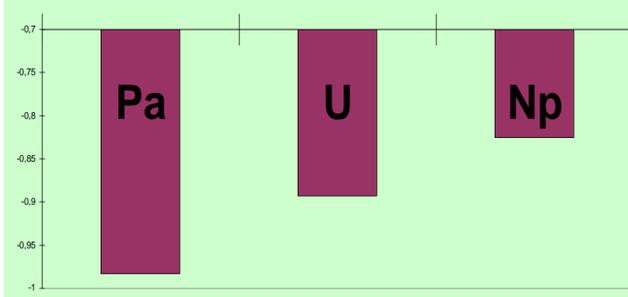
$\text{AnO}_2^{1+}$  est stable pour An = U, Np, Pu et Am (V).

$\text{PaO}_2^{1+}$  aurait-il une structure électronique tout à fait différente ?

Non, il est analogue à l'uranyle (mêmes orbitales), linéaire, mais la charge des Oyl est anormalement élevée et les liaisons apicales sont anormalement courtes (155 pm) : protonation probable. En milieu aqueux, la charge des Oyl de  $\text{PaO}_2^{1+}$  s'élève à -1.195, > charge des O de  $\text{H}_2\text{O}$ , soit -0,968.

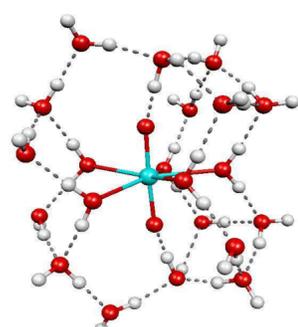
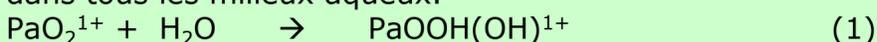
$\text{PaO}_2^{1+}$ ,  $\text{PaOOH}^{2+}$ , sont linéaires, avec 5 molécules d'eau dans le plan équatorial.  $\text{PaOOH(OH)}^{1+}$  comporte un  $\text{OH}^-$  dans le plan équatorial.

Charges NPA des Oyl sur  $\text{AnO}_2^{1+}/\text{gaz}$



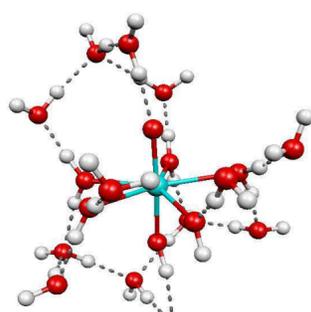
## Equilibre $\text{PaO}_2^{1+}/\text{PaOOH(OH)}^{1+}$

Les deux espèces sont dans un rapport de concentration constant dans tous les milieux aqueux.



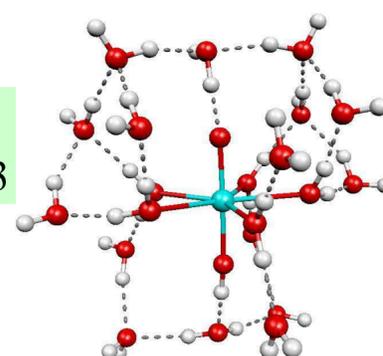
$\text{PaO}_2^{1+}$

$\text{lg}K_1 = +4$



$\text{PaOOH(OH)}^{1+}$

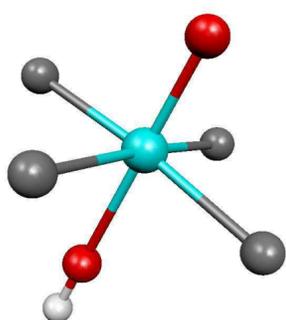
$\text{lg}K_2 = +2$   
exp : -1,26, -1,63



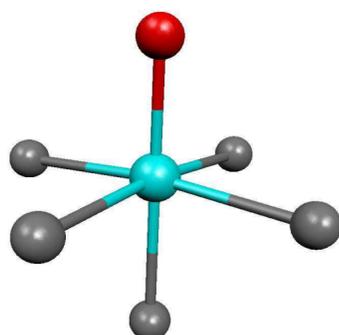
$\text{PaOOH}^{2+}$

## La théorie en complément des méthodes expérimentales de détermination structurale.

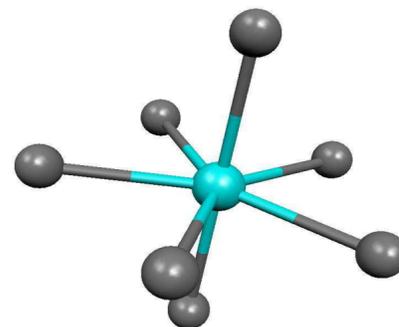
Le Pa se complexe avec le fluor (ligand fort) pour donner un complexe de charge -2. On suppose généralement qu'il s'agit de  $\text{PaF}_7^{2-}$ . On sait que la DFT B3LYP donne des structures parfaites pour  $\text{UO}_2^{2+}$ . Il serait logique d'avoir pour Pa(V) un bon accord. En partant de  $\text{PaOOH}^{2+}$ , en ajoutant successivement des  $\text{F}^-$ , quelles sont les structures de charge -2 compatibles avec les données EXAFS, c'est-à-dire une seule distance  $\text{Pa-X} = 216 \text{ pm}$  (Le Naour 2005) ? (Nous avons vérifié que le milieu, ici, change peu les distances (calculs dans le vide)).



NON : Pa-F=225  
Pa-O=190-221



NON : Pa-F = 224-219  
Pa-O=190



OUI : Pa-F = 217-220

De même, avec le sulfate (ligand faible), une distance observée de 172 pm (ibid) est compatible avec  $\text{PaO}^{3+}$  et non  $\text{PaOOH}^{2+}$ .