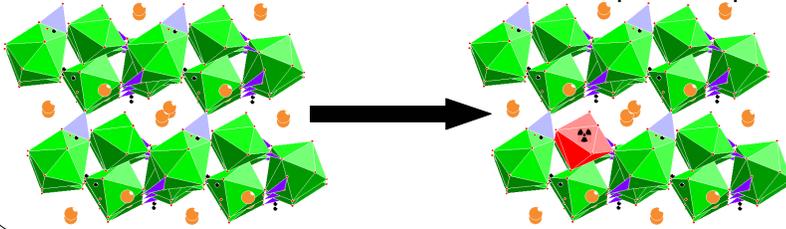


Qu'est-ce que la coprécipitation?

formation d'un corps insoluble par réaction entre plusieurs substances en solution

Coprécipitation:

Précipitation simultanée de deux substances qui ont souvent des propriétés voisines. L'une des substances, introduite en faible quantité, est généralement entraînée par la précipitation de l'autre, présente en grande concentration. Ces deux substances sont respectivement appelées traceur et entraîneur.



① A séparer des éléments chimiques

C'est par coprécipitation avec deux entraîneurs, le bismuth et le baryum que Marie et Pierre Curie ont séparé respectivement le polonium et le radium de la pechblende.



minéral d'uranium composé surtout d'uraninite (UO₂) souvent impur

atomes radioactifs

A quoi sert la coprécipitation?

② A piéger des isotopes radioactifs

corps simple ayant le même numéro atomique (Z) qu'un autre, des propriétés chimiques presque identiques, mais une masse atomique (A) différente X_i

Dans l'hypothèse d'un stockage géologique des déchets radioactifs, le retour des radionucléides dans la biosphère pourrait être ralenti par coprécipitation dans divers minéraux naturels, partie de la sphère terrestre où se manifeste la vie

③ A déterminer des constantes de solubilité

grandeurs mesurables reflétant la stabilité thermodynamique d'un solide

Théoriquement, la constante de partage d'un traceur est le rapport des constantes de solubilité de ce traceur et de l'entraîneur. Notre but est (1) de vérifier cette loi (2) de l'utiliser pour en déduire la constante de solubilité du traceur radioactif (sans manipuler de grandes quantités de radioactivité).

grandeur mesurable reflétant la stabilité relative d'un élément entre 2 phases (solide/liquide)

groupe de métaux radioactifs naturels ou artificiels (Ac, Th, Pr et U existent naturellement sur Terre, les autres sont soit créés dans les accélérateurs de particules des réacteurs nucléaires par exemple

Objectifs de la thèse

Grandeur mesurable reflétant la stabilité thermodynamique de l'espèce formée

Etudier la « spéciation » des actinides (An) dans le milieu actuellement à l'étude pour construire un site de stockage des déchets radioactifs

Dans ce site géologique, les eaux souterraines contiennent différents ions dont les carbonates (CO₃²⁻). Dans ce milieu, les An sont stables au degré d'oxydation +4. Or la spéciation des An(IV) dans ce milieu reste mal connue. Le but de la thèse est de déterminer la nature des espèces stables dans ces conditions et leur constante de formation. Ceci sera fait par coprécipitation, afin de ne manipuler que de faibles quantités d'espèces radioactives.

forme chimique d'une substance (ici en solution aqueuse)

Les objectifs de la thèse sont : (1) synthétiser les solides inactifs (2) déterminer la nature du complexe limite et (3) mesurer la constante de solubilité du solide à base de traceur.

ici, le complexe est constitué d'un cation central lié à des anions. On appelle complexe limite le complexe entouré du plus grand nombre d'anions.

Peut-on faire confiance aux résultats publiés?

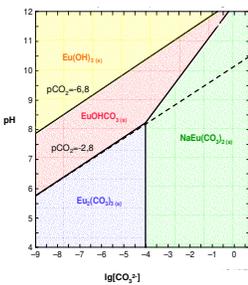


Diagramme représentant les espèces majoritaires dans le système Eu³⁺/CO₃²⁻/OH⁻/H₂O/Na⁺ en fonction du pH et de la concentration en CO₃²⁻

Dans la littérature de très nombreux solides sont proposés: Eu₃(CO₃)₂, Na₃[Eu(CO₃)₃], Na₂[Eu(CO₃)₃], Eu₂O(CO₃)₂, EuOHCO₃, Eu₂(CO₃)₃(OH)₂·xH₂O, Eu(OH)₃ [94IML/KOE] mais ce n'est que très récemment que ce diagramme a été publié [92VIT]. Il met en évidence les paramètres pertinents de la solution (pCO₂, pH, [CO₃²⁻]), en équilibre avec les solides. Il a permis (1) de déterminer la nature du solide à utiliser pour les mesures de solubilité (2) de résoudre des contradictions entre des interprétations de mesures publiées différentes.

La pression partielle d'un gaz dans un mélange gazeux occupant le volume V est la pression qu'exercerait ce gaz s'il occupait seul le volume V

Figure représentant la stoechiométrie du complexe limite en solution

Réaction ayant lieu lors des expériences de solubilité: NaEu(CO₃)₂·xH₂O(s) + (i-2)CO₃²⁻ → Na⁺·Eu(CO₃)₃²⁻ + iH₂O Dans une solution concentrée en carbonate, le complexe limite est l'unique espèce en solution. Dans des conditions contrôlées (force ionique, [Na⁺]), la pente de la droite donne la stoechiométrie du complexe:

$$\lg[\text{Eu}] + \lg[\text{Na}] - \lg[\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{2-}] + \lg[\text{Na}] = \lg K_s + (i-2)\lg[\text{CO}_3^{2-}]$$

Deux auteurs ayant réalisé des mesures de solubilité dans deux milieux légèrement différents ne trouvent pas les mêmes complexes limites [05VER/VIT] [66FAU/FRO].

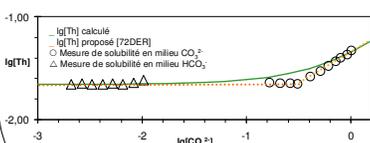


Figure représentant la solubilité du thorium en fonction de la concentration en CO₃²⁻

L'auteur a réalisé des mesures de solubilité sur Na₂Th(CO₃)₂ [72DER]. Les mesures ont été interprétées à l'aide de segment de droite (---) qui passe par les points mesurés, et pourtant ce n'est pas ce que prévoit la théorie (—).

Résultats expérimentaux

La coprécipitation est peu utilisée comme méthode de détermination des constantes de solubilité. Dans un premier temps, nous allons valider la méthode sur des lanthanides (Ln), analogues chimiques des actinides. Ils sont stables au degré d'oxydation +3.

composés chimiques appartenant à un groupe dont les membres partagent des propriétés ou des caractéristiques similaires

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Nh	Hs	Mt	111	112	113						

→ LANTHANIDES Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
→ ACTINIDES Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

1) Préparer et caractériser les solides inactifs

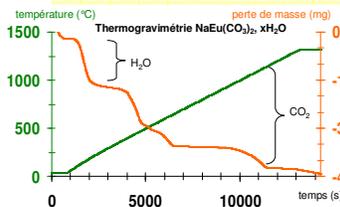
⇒ Préparation des solides ALn(CO₃)₂ avec A⁺=Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, NH₄⁺ et Ln³⁺=La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Dy³⁺

Une solution de nitrate de Ln (Ln(NO₃)₃) est mise en contact avec une solution de carbonate alcalin (A₂CO₃) à 25°C. La précipitation est immédiate. Mais les solides sont mal cristallisés et impurs.

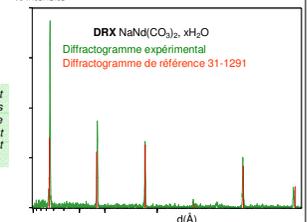
⇒ Caractérisation du solide ALn(CO₃)₂

La concentration des différents éléments composant le solide est mesurée: [A⁺] et [Ln³⁺] par ICP-AES, [H₂O] et [CO₃²⁻] par thermogravimétrie. La nature du solide est contrôlée par DRX.

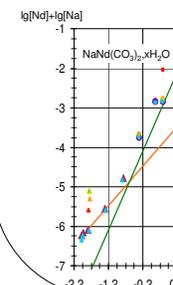
technique consistant à mesurer la variation de masse d'un échantillon chauffé



La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Une phase cristalline donnée va engendrer des pics de diffraction étroits dans les mêmes directions, avec des hauteurs relatives à peu près constantes. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la structure cristalline



(ICP-AES inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry) c'est une méthode d'analyse chimique permettant de doser la quasi totalité des éléments. Les atomes excités (ionisés), lorsqu'ils quittent le plasma, se recombinent avec un électron, en émettant un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par l'élément recherché est alors mesurée, et son intensité comparée à celle émise par un étalon.



2) Réaliser les mesures de solubilités des différents solides inactifs en milieu Na⁺ (en cours)

Ces mesures de solubilité nous permettent de lever l'incertitude existant dans la littérature concernant la nature du complexe limite. L'interprétation théorique de ces expériences est en cours.

3) Perspectives: coprécipitation de ¹⁵²Eu, ²⁴¹Am, ¹³⁹Ce... par NaNd(CO₃)₂·xH₂O

[94IML/KOE] M. Imrler et al., Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry, Rare earth elements, C 12b, Compounds with carbon, Springer-Verlag (New-York) 1994
[92VIT] P. Vitorge, Radiochimica Acta, 1992, 58-59, 105-107.
[05VER/VIT] T. Vercoeur et al., New Journal of Chemistry, 2005, 29, 544-553
[66FAU/FRO] J. Faucherre et al., Revue de chimie Minérale, 1966, 3, 953-991
[72DER] J. Derwin, thèse, Université de Reims, 16 décembre 1972