

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée  
pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SCIENCE

par

**Hélène CAPDEVILA**

**Données thermodynamiques  
sur l'oxydoréduction du plutonium en milieux acide et carbonate.**

**Stabilité de Pu(V)**

soutenue le vendredi 5 juin 1992 devant la Commission d'examen

MM	R.	GUILLAUMONT	président
	I.	GRENTHE	
	M.	LEROY	
	C.	MADIC	
	P.	VITORGE	
	G.	OUZOUNIAN	



## **Remerciements**

Les travaux exposés dans ce mémoire ont été réalisés au Commissariat à l'Energie Atomique (C.E.A) dans le Département Stockage Déchets, au sein du Service de Caractérisation des Stockages et d'étude du Stockage des déchets nucléaires (S.C.S), au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux Roses (CEN FAR).

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Guillaumont qui a dirigé cette thèse et qui me fait l'honneur de présider la Commission d'Examen.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Monsieur Vitorge qui m'a fait partager son expérience dans le vaste domaine de la chimie des actinides. Je le remercie vivement de la conviction avec laquelle il a suivi ce travail de thèse, de sa très grande disponibilité et des ses encouragements bénéfiques. J'espère que ces années sont la première étape d'une bonne collaboration.

J'exprime à Monsieur le Professeur Grenthe toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, et pour ses judicieuses remarques qui m'ont permis d'améliorer le manuscrit.

Monsieur Madic a bien voulu jouer le rôle de "rapporteur". Je le remercie du temps qu'il y a consacré, de l'utilité du jugement critique qu'il a eu envers ce travail et de l'amabilité avec laquelle il m'en a fait part.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur Leroy d'avoir bien voulu s'intéresser à ces travaux et accepté de participer à la Commission d'Examen.

Une partie de ce travail a été soutenue financièrement par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (A.N.D.R.A). Je remercie Monsieur Ouzounian d'avoir accepté de prendre part à ce jury de thèse.

Je voudrais également remercier Monsieur Bouchard de la gentillesse et de l'efficacité avec lesquelles il a réalisé mes analyses.

C'est grâce aux développements informatiques de Monsieur Caceci que certains calculs de ce travail ont pu être menés à bien.

Merci enfin à Christian et Patrick pour m'avoir simplifié la vie de labo, et pour avoir fait régner avec la complicité d'Eric, Laure et Marie-Hélène une ambiance joyeuse et chaleureuse que l'on apprécie tous les jours et surtout quand le moral est bas. Contrainte et

*Remerciements*

forcée (comprendra qui pourra) je remercie une fois encore Patrick de sa gentillesse , de sa patience et du temps qu'il a consacré à l'élaboration et la mise en forme de ce mémoire.

**Données thermodynamiques  
sur l'oxydoréduction du plutonium en milieux acide et carbonate.  
Stabilité de Pu(V).**

	<b>page</b>
<b>Résumé</b>	5
<b>I Introduction</b>	9
<b>II Bibliographie sur la stabilité de Pu(V)</b>	12
II.1 Mise en évidence dans les milieux naturels	
II.2 Calculs a priori	13
II.2.1 Données thermodynamiques	
II.2.2 Diagramme de prédominance des espèces du Pu, E= f(pH)	
II.3 Discussion	16
<b>III Etudes spectrophotométriques des équilibres de dismutation de PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> et de remutation de Pu<sup>4+</sup></b>	20
III.1 Notations	
III.2 Bibliographie	21
III.3 Méthodologie	27
III.3.1 Principe de la méthode	
III.3.2 Relations thermodynamiques	28
III.3.3 Influence de la force ionique. Théorie de l'Interaction Spécifique (S.I.T.)	29
III.4 Partie expérimentale	31
III.4.1 Appareillage	
III.4.2 Préparation des solutions de plutonium	
III.4.2.1 Solution de Pu(VI) en milieu carbonate	
III.4.2.2 Solution de PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	32
III.4.2.3 Solution de PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
III.4.2.4 Solution de Pu <sup>3+</sup>	
III.4.2.5 Solution de Pu <sup>4+</sup>	33
III.4.3 Mesures expérimentales	
III.4.3.1 Dismutation de PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
III.4.3.2 Remutation de Pu <sup>4+</sup>	
III.4.4 Mesures de pH	

III.5 Résultats	34
III.5.1 Préparation de $\text{PuO}_2^+$	
III.5.2 Dosage spectrophotométrique	35
III.5.3 Dismutation de $\text{PuO}_2^+$	40
III.5.4 Remutation de $\text{Pu}^{4+}$	43
III.6 Exploitation des résultats	45
III.6.1 Détermination de la constante standard, $K_V^0$	
III.6.2 Comparaison des deux séries d'expériences ayant permis de mesurer $K_{IV}$ et $K_V$	46
III.6.3 Comparaison avec les coefficients d'activité de la littérature	49
III.6.4 Comparaison avec les constantes d'équilibre de la littérature	
III.7 Discussion	50
<b>IV Mesure des potentiels des couples <math>\text{AnO}_2^{2+}/\text{AnO}_2^+</math> et <math>\text{An}^{4+}/\text{An}^{3+}</math></b>	
<b>pour U et Pu. Influence de I et T</b>	52
IV.1 Introduction	
IV.2 Méthodologie	
IV.2.1 Influence de la force ionique	
IV.2.1.1 Couple $\text{PuO}_2^{2+} / \text{PuO}_2^+$	53
IV.2.1.2 Couple $\text{Pu}^{4+} / \text{Pu}^{3+}$	54
IV.2.2 Influence de la température	57
IV.3 Partie expérimentale	59
IV.3.1 Appareillage	
IV.3.1.1 Montage expérimental	
IV.3.1.2 Préparation des solutions	60
IV.3.1.2.1 Réactifs	
IV.3.1.2.2 Solution mère d'uranium	
IV.3.1.2.3 Solution mère de plutonium	
IV.3.1.2.4 Solutions de travail	
IV.3.1.3 Mesures expérimentales	
IV.4 Résultats et interprétation	62
IV.4.1 Système de l'uranium	
IV.4.1.1 Influence de la vitesse de balayage	
IV.4.1.2 Mesures des potentiels	
IV.4.1.3 Influence de la température	65

IV.4.2	Système du plutonium	66
IV.4.2.1	Interférence sur les mesures de potentiels	
IV.4.2.2	Mesures de potentiels	69
IV.4.2.3	Influence de la force ionique	
IV.4.2.4	Influence de la température	72
IV.4.2.4.1	Potentiels	
IV.4.2.4.2	Coefficient d'interaction spécifique	74
IV.5	Discussion	77
<b>V</b>	<b>Mesure des potentiels des couples <math>\text{AnO}_2(\text{CO})_3^{4-}/\text{AnO}_2(\text{CO})_3^{5-}</math> pour U et Pu. Influence de I et T</b>	<b>85</b>
V.1	Introduction	
V.2	Méthodologie	86
V.2.1	Influence de la force ionique	87
V.2.2	Influence de la température	88
V.3	Partie expérimentale	
V.3.1	Appareillage	
V.3.2	Préparation des solutions	89
V.3.2.1	Solutions carbonatées	
V.3.2.2	Solutions de travail	
V.3.2.3	Solutions des électrodes de référence	
V.3.3	Mesures expérimentales	90
V.4	Résultats	
V.4.1	Uranium	
V.4.1.1	Influence de la vitesse de balayage	
V.4.1.2	Influence de la force ionique et de la température	
V.4.1.3	Synthèse des résultats et comparaison avec la littérature	95
V.4.2	Plutonium	97
V.4.2.1	Influence de la vitesse de balayage	100
V.4.2.2	Influence de la force ionique et de la température	
V.4.2.3	Etude en fonction du pH	103
V.4.2.4	Synthèse des résultats et comparaison avec la littérature	
V.5	Discussion	105
V.5.1	Evaluation de la constante de complexation $\beta_3(\text{V})$	
V.5.2	Influence de la température	108

<b>VI Etude spectrophotométrique de la dissociation de <math>\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}</math></b>	109
VI.1 Introduction	
VI.2 Mode opératoire	
VI.2.1 Préparation de $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	
VI.2.2 Suivi de l'équilibre de dissociation de $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ par spectrophotométrie	110
VI.2.3 Mesure du pH	112
VI.2.4 Mesures expérimentales	
VI.3 Résultats	113
VI.4 Traitement des données	115
VI.4.1 Mise en équation	
VI.4.2 Méthodes de détermination de la constante de complexation, $k_5$	116
VI.4.2.1 Détermination analytique	
VI.4.2.2 Méthode graphique	
VI.4.2.3 Ajustement multiparamétrique	117
VI.4.2.3.1 Principe	
VI.4.2.3.2 Résultats	118
VI.5 Discussion	121
<b>VII Résultats complémentaires sur le comportement du plutonium en milieu carbonate</b>	123
VII.1 Potentiel du couple $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	
VII.2 Dismutation de $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	125
<b>VIII Synthèse des résultats</b>	127
<b>IX Conclusion</b>	135
<b>Annexes</b>	141
<b>Liste des annexes</b>	189
<b>Liste des tableaux</b>	190
<b>Liste des figures</b>	191
<b>Bibliographie</b>	192



## Résumé

Une des solutions envisagées pour le stockage des déchets nucléaires de haute activité consiste en un enfouissement à plusieurs centaines de mètres de profondeur dans une formation géologique stable à l'échelle de millions d'années. Pour évaluer la sûreté d'un tel stockage, il faut modéliser le retour des radioéléments vers la biosphère ou la géosphère. L'eau est considérée comme étant le principal vecteur potentiel de la migration de ces éléments. Il est important de prédire les réactions qui sont susceptibles d'avoir lieu entre ces éléments et le milieu naturel, et en particulier leurs interactions avec les roches. Ces dernières dépendant fortement de la forme chimique dans laquelle se trouvent les radioéléments en solution, il faut donc connaître leurs constantes de complexation avec les ligands majeurs pouvant se trouver dans l'environnement ainsi que leurs potentiels d'oxydo-réduction.

Jusqu'à présent seules les espèces du plutonium tétravalent sont prises en compte dans les calculs de radiotoxicité alors que le plutonium pentavalent se présente en milieu non complexant sous la forme de l'ion  $\text{PuO}_2^+$  qui est peu réactif donc plus mobile.

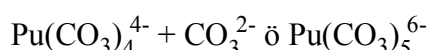
Plusieurs auteurs ont mis en évidence Pu au degré d'oxydation 5 en concentration non négligeable dans des eaux naturelles. De plus, des résultats publiés concernant des travaux réalisés sur des solutions synthétiques (au contact d'un précipité d'hydroxyde de Pu(IV)) semblent aboutir aux mêmes conclusions.

Ce travail a pour but de déterminer le domaine de stabilité thermodynamique de Pu(V). Les mesures des constantes thermodynamiques (notamment des potentiels d'oxydo-réduction) contribuent à l'établissement d'une banque de données thermodynamiques cohérente en liaison avec la TDB de l'AEN - OCDE. Les données expérimentales sont extrapolées aux conditions standard et à celles du milieu naturel à l'aide des coefficients d'activité calculés selon la Théorie de l'Interaction Spécifique.

En milieu acide, de nombreux auteurs ont mesuré les potentiels des couples réversibles  $\text{PuO}_2^{2+} / \text{PuO}_2^+$  et  $\text{Pu}^{4+} / \text{Pu}^{3+}$ . Si la confrontation des différents résultats montre que le premier était assez bien connu, il subsistait encore certaines divergences pour  $\text{Pu}^{4+} / \text{Pu}^{3+}$ . Ces potentiels sont redéterminés par voltamétrie cyclique en milieu perchlorique à différentes températures (de 0 à 70°C) pour évaluer  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$  et en fonction de la force ionique I (de 0,5 à 3M), afin d'extrapoler aux conditions standard. Une étude analogue sur l'uranium, faite au préalable, a permis de valider la méthode. L'influence de la température est plus sensible sur les couples  $\text{An}^{4+} / \text{An}^{3+}$  que sur  $\text{AnO}_2^{2+} / \text{AnO}_2^+$  (pour An = U et Pu). A 25°C, une interférence entre les mesures des potentiels d'oxydoréduction des couples  $\text{Pu}^{4+} / \text{Pu}^{3+}$  et  $\text{PuO}_2^{2+} / \text{PuO}_2^+$  (dont les valeurs sont très proches l'une de l'autre) est mise en évidence. Ce problème est soulevé lors de l'étude en fonction de la température dont l'augmentation fait croître l'écart existant entre les valeurs des potentiels de ces deux couples. Les potentiels des couples irréversibles du plutonium ( $\text{PuO}_2^{2+} / \text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+} / \text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{PuO}_2^+ / \text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^+ / \text{Pu}^{3+}$ ) sont beaucoup moins bien connus que les précédents, car les mesures expérimentales sont rendues difficiles par la complexité des réactions qui ont lieu : hydrolyse et précipitation de Pu(IV), dismutation de Pu(V) ou de Pu(IV). Une solution de  $\text{PuO}_2^+$  est préparée par réduction électrochimique de  $\text{PuO}_2^{2+}$  en milieu perchlorique de pH voisin de 1. Son spectre d'absorption est enregistré pendant

qu'elle évolue jusqu'à atteindre l'équilibre entre les espèces  $\text{PuO}_2^+$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{Pu}^{3+}$ . Cette étude a permis de déterminer la constante de dismutation  $K_V$  à des forces ioniques allant de 0,1 à 3M. Nous avons extrapolé cette série de mesures à force ionique nulle pour déduire la constante standard  $K_V^0$ . Une étude similaire et complémentaire est réalisée en milieu acide perchlorique 1M concernant alors l'équilibre entre les espèces  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{Pu}^{3+}$  afin de déterminer la constante de "remutation"  $K_{IV}$ . Une méthode expérimentale est mise au point, qui consiste à doser par spectrophotométrie chacune des espèces en solution : l'établissement de l'équilibre est suivi directement. L'interprétation des résultats ne suppose donc aucun mécanisme a priori. Tous les autres potentiels du système du plutonium en milieu acide sont calculés à partir des potentiels des couples réversibles et de l'une des deux constantes  $K_V$  ou  $K_{IV}$ .

Les calculs thermodynamiques permettent de prévoir l'existence d'un deuxième domaine de stabilité de Pu(V) en milieu carbonate concentré. Les variations du potentiel du couple  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$  (ainsi que de  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ ), sont étudiées de façon analogue au milieu acide en fonction de la force ionique et de la température. L'influence de la température est plus importante qu'en milieu acide et d'effet inverse. La différence entre les potentiels des couples, mesurés en milieux acide et carbonate permet de calculer le rapport,  $\beta_3^{VI}/\beta_3^V$ , des constantes de formation des deux complexes limites mis en jeu. La constante de formation,  $\beta_3^V$ , du complexe limite,  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ , de Pu(V) est finalement calculée à partir de la valeur publiée de  $\beta_3^{VI}$ . Un calcul analogue permet de proposer, par ailleurs, une valeur de  $\beta_5^{IV}$ , la constante de formation du complexe limite de Pu(IV). En milieu carbonate concentré, les espèces sont assez bien connues ; par contre les complexes précurseurs de ces "complexes limites" le sont beaucoup moins. Une étude spectrophotométrique de Pu(IV) en milieu carbonate-bicarbonate a permis de mesurer la constante  $k_5$  de l'équilibre :



Dans ce travail, l'influence de la force ionique est modélisée par la Théorie de l'Interaction Spécifique (S.I.T en anglais) selon laquelle le coefficient d'activité  $\gamma_i$ , de l'ion  $i$  de charge  $z_i$ , s'exprime par :

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 D + \varepsilon(i,j) m_j$$

$i$  étant un anion (ou un cation) électroactif,  $j$  correspond alors au cation (ou à l'anion) de

l'électrolyte support dont la molalité exprimée en mol/kg est  $m_j$  ;

$D$  fonction de la température,  $T$ , et de la force ionique,  $I$ , est le terme de Debye et Hückel ;

$\varepsilon(i,j)$  appelé coefficient d'interaction spécifique, est un paramètre ajustable et empirique,

indépendant de  $I$  mais pas de  $T$ .

En appliquant cette théorie, on exprime le potentiel apparent,  $E$ , d'un couple Ox/Red échangeant  $n$  électrons, en fonction du potentiel standard  $E^0$ , selon l'expression :

$$E = E^0 + \frac{RT \ln(10)}{nF} [ (z_{\text{Red}}^2 - z_{\text{Ox}}^2) D + (\varepsilon(\text{Ox},j) - \varepsilon(\text{Red},j)) m_j ]$$

De la même façon, pour la constante K d'un équilibre

$\lg K = \lg K^0 + \Delta z^2 D - \Delta \epsilon$  m où  $\Delta z^2$  (et  $\Delta \epsilon$ ) représente la somme des carrés des charges (et des coefficients d'interaction spécifique) affectés des coefficients stoechiométriques des espèces dans l'équilibre qui définit K, et  $K^0$  la constante dans les conditions standard.

Les principales constantes déterminées (à 25°C) dans ce travail sont les suivantes :

<b>Couple d'oxydoréduction</b>	<b>I</b>	<b>E</b>	$\frac{\partial E}{\partial T}$	$\Delta \epsilon$	$\frac{\partial \Delta \epsilon}{\partial T}$
	(M)	(mV/ENH)	(mV/°C)	(kg/mol)	(kg/(mol.°C))
$UO_2^{2+}/UO_2^+$	1	60 ± 4	0,00 ± 0,1		
$PuO_2^{2+}/PuO_2^+$	0	938 ± 10	0,19 ± 0,3	0,22 ± 0,1	-0,001
$U^{4+}/U^{3+}$	1	-632 ± 4	1,50 ± 0,1		
$Pu^{4+}/Pu^{3+}$	0	1044 ± 10	1,68 ± 0,3	0,35 ± 0,1	0,002
$UO_2(CO_3)_3^{4-}/UO_2(CO_3)_3^{5-}$	0	779 ± 10	-1,84 ± 0,5	0,92 ± 0,1	-0,006
$PuO_2(CO_3)_3^{4-}/PuO_2(CO_3)_3^{5-}$	0	186 ± 10	-1,76 ± 0,5	0,25 ± 0,1	-0,0015

<b>Constante d'équilibre</b>	<b>I</b>	<b>lg K</b>	$\Delta \epsilon$
	(M)	(mol/kg) <sup>X</sup>	(kg/mol)
$[Pu^{3+}][PuO_2^{2+}]^2/[H^+]^4[PuO_2^+]^3$	0	2,6 ± 0,5	0,09 ± 0,1
$[Pu^{3+}]^2[PuO_2^{2+}][H^+]^4/[Pu^{4+}]^3$	1	-2,1 ± 0,5	
$[Pu(CO_3)_5^{6-}]/[Pu(CO_3)_4^{4-}][CO_3^{2-}]$	0	-1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,1



## II Bibliographie sur la stabilité de Pu(V)

### II.1 Mise en évidence dans les milieux naturels

L'existence de Pu(V) est prévue, comme nous le montrerons plus loin (&II.2.2) par des calculs thermodynamiques. Pu(V) a été également mis en évidence dans l'environnement. En général, les analyses des échantillons d'eau prélevés en milieu naturel, où la concentration est très faible, sont basées sur des méthodes telles la coprécipitation ou l'adsorption sur support solide.

Ainsi, Nelson et Lowett [78 NEL] et Wahlgren et coll [77 WAH] ont séparé chimiquement le plutonium sous forme réduite (degrés d'oxydation 4 et 3) du plutonium sous forme oxydée (degrés d'oxydation 5 et 6) par coprécipitation avec un fluorure de terre rare. De même, Bondietti et Sweeton [77 BON] utilisent du phosphate de bismuth ( $\text{BiPO}_4$ ) comme entraîneur pour précipiter Pu(III) et Pu(IV). Les eaux de nombreux lacs et mers ont été ainsi analysées et répertoriées selon la valeur du rapport : forme oxydée sur forme réduite de Pu. Ce rapport est généralement inférieur à 1, sauf par exemple en ce qui concerne la mer d'Irlande ainsi que les lacs Michigan et Clear. Pour ces 2 lacs, la proportion est voisine de 5, pour la mer d'Irlande elle varie entre 2,5 et 12,0 suivant les échantillons [83 SHO].

Jusqu'à présent on a supposé que l'espèce oxydée était Pu(VI) puisqu'il forme des complexes carbonates très stables. Cependant, Nelson et Orlandini [79 NEL] (pour le lac Michigan et la mer d'Irlande) ainsi que Bondietti et Trabalka [80 BON] (pour une eau souterraine) pensent que l'espèce oxydée majoritaire est Pu(V) et non Pu(VI) comme il est généralement admis. La méthode de Nelson et Orlandini est basée sur la rétention préférentielle de Pu(VI) par rapport à Pu(V) sur l'acide silicique. Quand le pH est compris entre 6 et 8 - ce qui correspond au pH des eaux naturelles - Pu(III) et Pu(IV) sont aussi fortement adsorbés ce qui permet, avec une assez bonne séparation, de récupérer dans la solution uniquement Pu(V). Un deuxième solide,  $\text{CaCO}_3$ , a été testé : celui-ci retient Pu(V) préférentiellement à Pu(VI). La technique employée par Bondietti et Trabalka est basée sur la différence de rétention des actinides hexavalents et pentavalents par  $\text{TiO}_2$  en poudre. Cette différence est très sensible aux conditions de pH, mais permet dans certaines conditions ( $\text{pH} > 8$ ) de mettre en évidence que l'espèce oxydée majoritaire dans l'eau souterraine étudiée est Pu(V).

D'autres expériences intéressantes ont été menées par Dhanpat Rai, Serne et Swanson [78 RAI] non pas sur des eaux naturelles, mais cette fois-ci sur des échantillons synthétiques. Les auteurs ont analysé des solutions aqueuses en équilibre avec un hydroxyde solide de Pu(IV) ou avec  $\text{PuO}_2$ . Le pH a été fixé entre 3 et 8 suivant les échantillons et le potentiel mesuré correspond à la limite des domaines de stabilité de  $\text{Pu}^{3+}$  et  $\text{PuO}_2^+$ . L'espèce majoritaire présente en solution, a été mise en évidence par extraction par solvant et spectrophotométrie. Les conclusions de cette étude

montrent que les solutions étudiées, de concentration maximale  $10^{-4,28}$  M, contiennent au plus 1% de Pu(IV), ne contiennent pas de Pu(VI) et que  $\text{PuO}_2^+$  est l'espèce majoritaire.

Toutes ces méthodes d'analyse des solutions, basées sur la fixation du plutonium sur un support solide, font intervenir des réactions physico-chimiques entre la phase solide et les espèces solubles. L'interprétation des résultats permettant de calculer la concentration des espèces du plutonium à différents degrés d'oxydation est critiquable car ces méthodes peuvent, et ce de façon inhérente, déplacer les équilibres existant en solution. De plus, il est possible par de telles techniques d'apporter des impuretés réductrices ou oxydantes qui risquent de modifier les équilibres oxydoréducteurs du plutonium.

Il est donc utile et intéressant d'utiliser une autre démarche pour s'assurer de la validité de ces résultats. Nous avons ainsi choisi de déterminer le domaine de stabilité de  $\text{PuO}_2^+$  grâce aux calculs thermodynamiques.

## II.2 Calculs a priori

### II.2.1 Données thermodynamiques

Pour tracer un diagramme de prédominance des différentes espèces de Pu en milieu non complexant, et donc déterminer par le calcul le domaine de stabilité de  $\text{PuO}_2^+$ , il faut connaître les valeurs des potentiels d'oxydoréduction ( $E^0$  tableau II.1) et celles des constantes d'hydrolyse ( $\beta_{ij}$  tableau II.2).

Nous prendrons comme potentiels pour les couples réversibles  $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$  et  $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$  ceux déterminés au laboratoire par Ch. Riglet [89 RIG]. Pour calculer les potentiels irréversibles nécessaires à la construction du diagramme, nous utilisons les résultats obtenus par Rabideau [53 RAB] dans un travail où il étudie la dismutation de  $\text{Pu}^{4+}$  en  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{Pu}^{3+}$  (cf § III.2).

*Remarque : Le choix de ces différentes valeurs de potentiels réversibles et irréversibles est en fait le résultat d'une étude bibliographique (cf § III.2 et IV.5). L'établissement de ce diagramme de prédominance a permis d'optimiser les conditions opératoires pour réaliser nos propres expériences. L'interprétation de ces dernières a permis de redéterminer un certain nombre de constantes thermodynamiques : cela ne modifie pas les conclusions qualitatives, ni l'allure du diagramme (cf § IV.5).*

### II.2.2 Diagramme de prédominance des espèces du Pu, $E = f(\text{pH})$

Le diagramme de prédominance (figII.1) montre que Pu à l'état de trace en milieu oxydant, serait prédominant à la valence (V) dès  $\text{pH} = 0,8$  et ce jusqu'à  $\text{pH} = 8$ . Il est à noter d'après ce diagramme qu'en milieu acide la forme majoritaire est  $\text{Pu}^{3+}$ , et que  $\text{Pu}^{4+}$  n'existe que dans un très

petit domaine (dès  $\text{pH} > 0,5$  il dismute en  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{Pu}^{3+}$ ). Pu (IV) réapparaît à partir de  $\text{pH} = 3$  mais sous forme d'hydroxyde  $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$ . En se déplaçant des milieux acides vers les milieux basiques, on traverse une zone où  $\text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  et  $\text{Pu}^{3+}$  peuvent coexister. Entre  $\text{pH} = 0,5$  et  $0,75$  seuls  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{Pu}^{3+}$  sont stables, ensuite et ce jusqu'à  $\text{pH} = 8$ , Pu(VI) Pu(V) et Pu(IV) peuvent être stables. Les domaines de stabilité ainsi déterminés dépendent essentiellement des valeurs utilisées pour les potentiels d'oxydoréduction et la constante d'hydrolyse de  $\text{Pu}^{4+}$ . Ainsi, la frontière entre les domaines de prédominance de  $\text{PuO}_2^+$  et  $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$  répond à l'équation suivante:

$$E = E^0(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}(\text{OH})_4^0) + \frac{RT \ln 10}{F} \lg \beta_4^{\text{IV}} \quad (\text{II.5})$$

Seule la constante de quatrième hydrolyse est prise en compte. En effet, les valeurs de la constante de formation de l'espèce  $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$  que l'on trouve dans la littérature ont été mesurées dans des régions où le  $\text{Pu}^{4+}$  n'est pas stable. On a donc préféré ne pas en tenir compte - puisque cela ne modifie le diagramme que dans un domaine de pH très limité - plutôt que d'introduire une valeur très approximative. De plus, si les potentiels des couples réversibles sont assez bien connus, les potentiels des couples irréversibles, en particulier  $E(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+})$ , restent encore à préciser.

Pour connaître la solubilité du plutonium nous faisons intervenir en tant qu'espèces précipitées  $\text{Pu}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  et  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ . En effet, pour les expériences ultérieures nous travaillerons avec des concentrations totales en Pu comprises entre  $10^{-4}\text{M}$  et  $10^{-2}\text{M}$ , il est donc utile de savoir dans quelle zone de pH la précipitation risque d'intervenir et gêner l'exploitation des résultats. Ces calculs de solubilité permettent de prévoir et d'exploiter les expériences. C'est pour cela que nous avons choisi de faire intervenir les solides (tableau II.3) qui se forment certainement le plus rapidement alors qu'il en existe d'autres éventuellement plus stables. Par exemple pour Pu(IV), la réaction de transformation à l'état solide, de  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  en  $\text{PuO}_2$  est bien connue. De plus, il existe peut être aussi des solides non stœchiométriques  $\text{Pu}_x(\text{VI})\text{Pu}_{(1-x)}(\text{IV})\text{O}_{2+x}$ . De toutes façons, dans le cadre de notre étude qui consiste à prévoir l'état physico-chimique du plutonium dans l'environnement, il est improbable qu'il précipite seul.

Pour tracer les courbes d'isosolubilité et les superposer au diagramme précédent, nous avons utilisé les produits de solubilité  $K_s$  répertoriés dans le tableau III.3. De même que pour les  $\beta_1^j$ , ces valeurs de produits de solubilité, à force ionique  $1,05 \text{ mol/kg}$ , ont été calculées à partir des valeurs des constantes standard [91 VIT] en utilisant la Théorie de l'Interaction Spécifique. Sur un diagramme (figure II.2) il est représenté les courbes d'isosolubilité en considérant que Pu(VI), Pu(IV) et Pu(III) précipitent dans leur domaine de stabilité respectif. Cependant, la stabilité de la phase solide de Pu(VI) est mal connue (celle que nous avons choisie  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$  aurait tendance à oxyder l'eau). C'est pour cette raison que nous avons sur un deuxième diagramme (figure II.3), tracé les courbes d'isosolubilité en omettant le précipité de Pu(VI). Ce dernier diagramme

représentera certainement mieux l'évolution des solutions étudiées, à l'échelle de temps des expériences menées au laboratoire.

**Tableau II.1**  
**Potentiels rédox de Pu en mV/ENH à force ionique 1M,**  
**et température 25°C [53 RAB], [89 RIG]**

$\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$	$\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$	$\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}$	$\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{3+}$	$\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+}$	$\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{3+}$
941	959	1020	1000	1099	1029

**Tableau II.2**  
**Constantes d'Hydrolyse [91 VIT]**

Equilibre	Constante
$\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_4^{0+} + 4\text{H}^+$	$\lg\beta_4^{\text{IV}} = -7,3$
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH})^{++} + \text{H}^+$	$\lg\beta_1^{\text{VI}} = -5,3$
$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH})_2^{0+} + 2\text{H}^+$	$\lg\beta_2^{\text{VI}} = -12,3$
$\text{Pu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})^{2++} + \text{H}^+$	$\lg\beta_1^{\text{III}} = -7,4$
$\text{Pu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_2^{++} + 2\text{H}^+$	$\lg\beta_2^{\text{III}} = -15,3$
$\text{Pu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_3^{0+} + 3\text{H}^+$	$\lg\beta_3^{\text{III}} = -27$

**Tableau II.3**  
**Produits de solubilité [91 VIT]**

Equilibre	Constante
$\text{Pu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_s^{\text{III}} = 16$
$\text{Pu}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_s^{\text{IV}} = -0,21$
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PuO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_s^{\text{VI}} = 5$

$\beta_i^j$  : correspond à la constante d'hydrolyse (en milieu  $\text{HClO}_4$  1M et 25°C), j en chiffre romain correspond au degré d'oxydation du plutonium, i mentionne le degré d'hydrolyse de l'espèce.

$$\beta_i^j = \frac{[\text{Pu}(\text{OH})_i^{z-i}] [\text{H}^+]^i}{[\text{Pu}^{z+}]} \quad (\text{II.1})$$

Pour calculer ces constantes à force ionique 1,05 mol/kg, nous avons utilisé les  $\beta_i^j$  à force ionique nulle [91 VIT] et la théorie de l'interaction spécifique (S.I.T) (Chapitre III) selon laquelle :

$$\lg \beta_i^j(I) = \lg \beta_i^j(0) + \Delta z^2 D - \Delta \epsilon I \quad (\text{II.2})$$

$$\Delta \epsilon = \epsilon(\text{Pu}(\text{OH})_i^{z-i}, X) + i \epsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) - \epsilon(\text{Pu}^{z+}, Y) \quad (\text{II.3})$$

$$\Delta z^2 = (z - i)^2 + i - z^2 \quad (\text{II.4})$$

$$X = Y = \text{ClO}_4^- \text{ si } z - i > 0, \quad X = \text{H}^+ \text{ et } Y = \text{ClO}_4^- \text{ si } z - i < 0 \text{ et } \beta_i^j(I) \text{ exprimée}$$

en  $(\text{mol/kg})^i$

$$K_s = \frac{[\text{Pu}^{z+}]}{[\text{H}^+]^z}$$

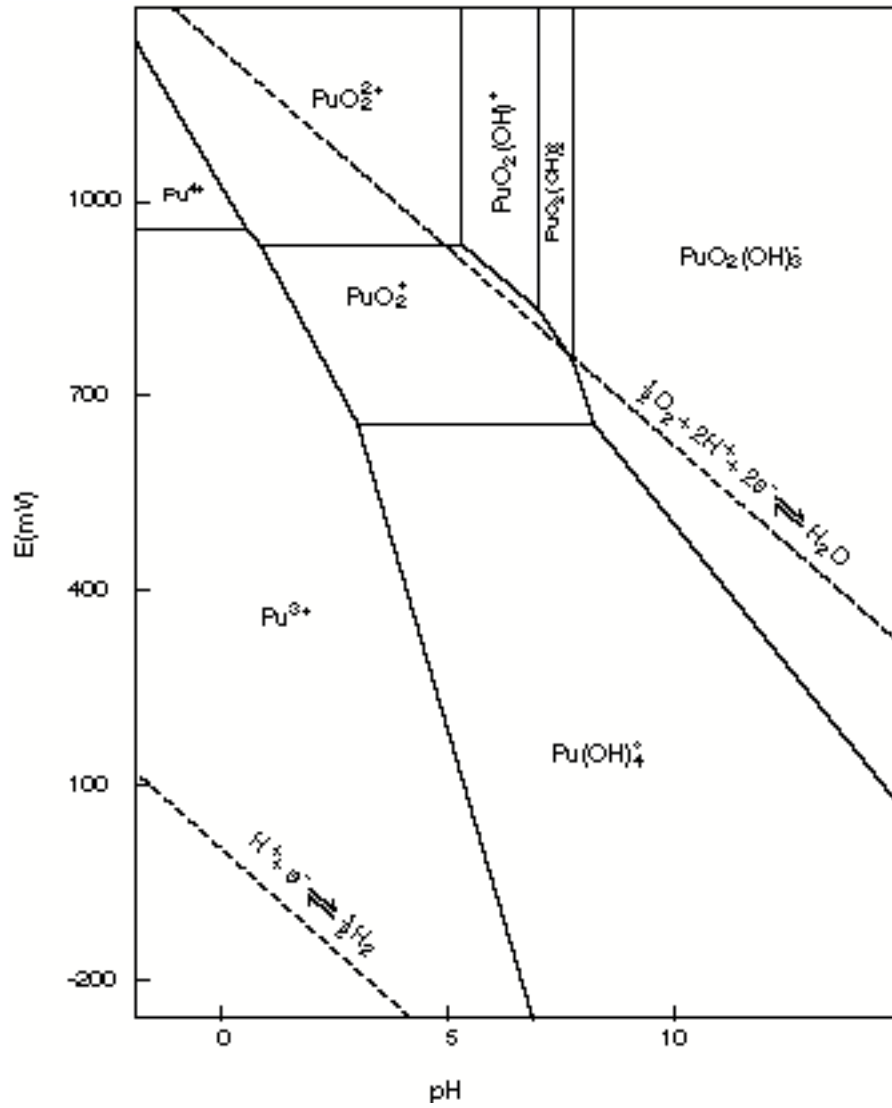
### II.3 Discussion

La bibliographie sur la "speciation" du plutonium faite sur les eaux naturelles montre que plusieurs expérimentateurs pensent avoir mis en évidence Pu au degré d'oxydation (V) dans des eaux naturelles de surface et souterraines. De plus, des études menées sur des solutions synthétiques (solution au contact d'un précipité d'hydroxyde de Pu(IV)) semblent aboutir à la même conclusion. D'autre part, nos calculs thermodynamiques montrent qu'en effet Pu(V) devrait être stable entre  $\text{pH} = 0,8$  et 8 pour des potentiels de l'ordre de 800mV. L'étendue de ce domaine de stabilité est fonction de l'incertitude sur les potentiels rédox des systèmes du plutonium ainsi que sur les constantes d'hydrolyse du Pu(IV). Nous avons donc estimé au mieux le potentiel du couple irréversible V/IV grâce aux résultats de Rabideau [53 RAB] et aux valeurs des potentiels des couples VI/V et IV/III [89 RIG]. Le but de cette étude étant de prévoir la chimie du plutonium dans l'environnement, hors des sites de stockages des déchets, la précipitation de composés solides ne comportant pas d'autre cation que le Pu, ne devrait pas avoir lieu dans ces conditions : la chimie du plutonium solide n'a donc pas été étudiée.

Une étude bibliographique (cf § III.2 et IV.5) montre que pour les potentiels irréversibles du plutonium (V/IV, V/III, VI/IV et VI/III) il n'existe pratiquement pas de détermination publiée satisfaisante. Nous allons donc dans un premier temps remesurer ces potentiels dont la valeur influe directement sur le domaine de stabilité du plutonium pentavalent.

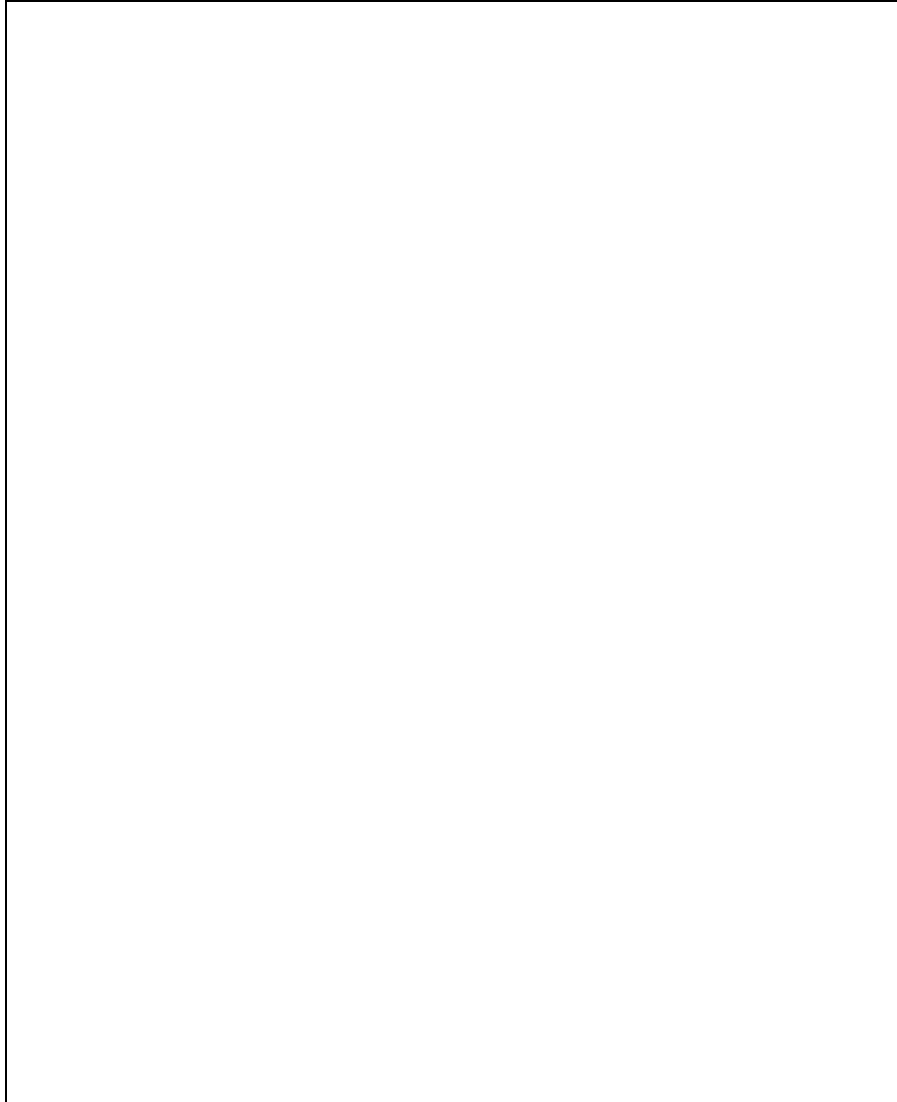
Figure II.1

Diagramme de prédominance des espèces du plutonium  
à l'état de traces en milieu non complexant  
( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) de force ionique 1M et à 25°C



**Figure II.1**

Diagramme de prédominance des espèces du plutonium  
à l'état de traces en milieu non complexant  
( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $ClO_4^-$ ) de force ionique 1M et à 25°C

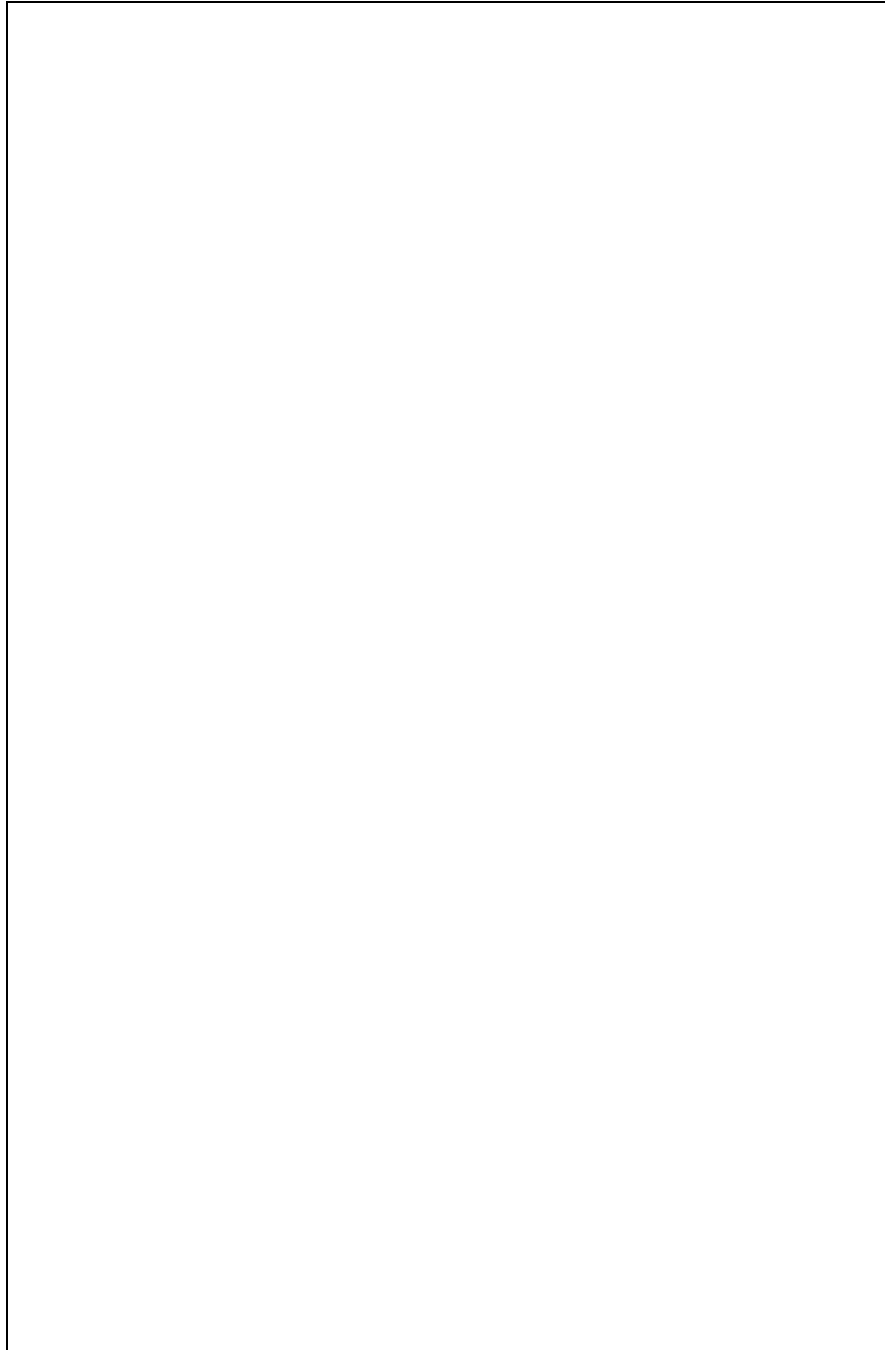




Nous avons considéré ici certaines phases solides afin de prévoir dans quel domaine la précipitation risque de gêner les expérimentations.

**Figure II.2**

Diagramme de prédominance des espèces solubles  
du plutonium en présence des espèces solides  
 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{s})$ ,  $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$  et  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$

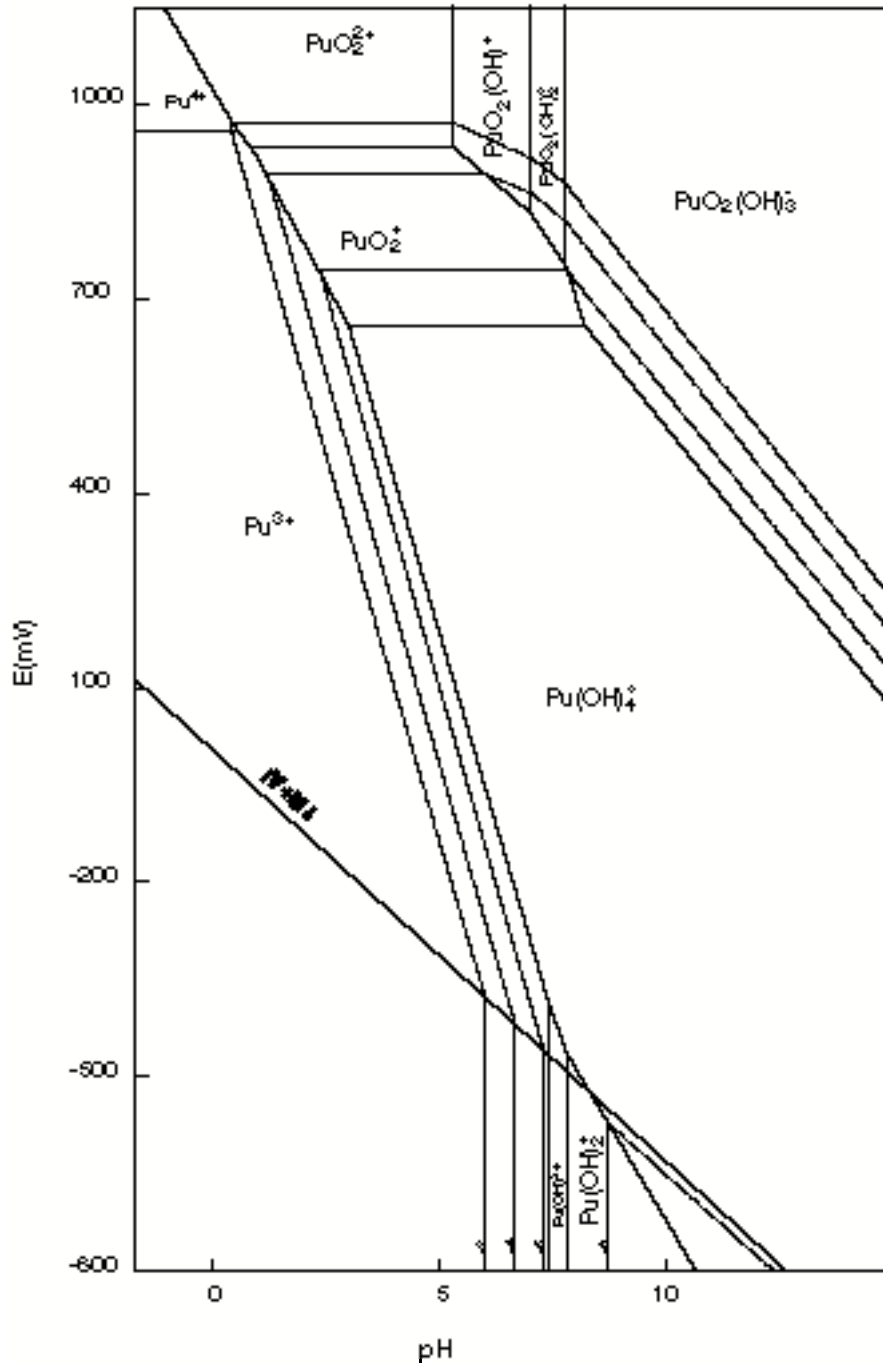


IV, III, VI correspondent aux espèces hydroxydes solides au degré d'oxydation correspondant. On représente ici les modifications (par rapport à la figure II.1) occasionnées par la précipitation de ces espèces. Les droites en pointillés correspondent aux courbes d'isolubilité (le chiffre inscrit étant le logarithme de la concentration en espèces solubles).

Nous avons considéré ici certaines phases solides afin de prévoir dans quel domaine la précipitation risque de gêner les expérimentations.

Figure II.3

Diagramme de prédominance des espèces solubles  
du plutonium en présence des espèces solides  
 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{s})$  et  $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$



cf légende Figure II.2

Nous avons considéré uniquement les espèces hydroxydes solides IV et III. Les données thermodynamiques concernant la phase solide VI étant peu précise nous ne l'avons pas considérée pour construire ce diagramme.



### III Etudes spectrophotométriques des équilibres de dismutation de $\text{PuO}_2^+$ et de remutation de $\text{Pu}^{4+}$

#### III.1 Notations

$\text{Pu}(j)$	=	ensemble des espèces chimiques du plutonium à la valence $j$ ( $j$ en chiffre romain)
$c_i$	=	concentration totale de l'élément $i$
$a_i$	=	activité de l'ion $i$
$[i]$	=	concentration de l'ion $i$ en mol/l (molarité)
$m_i$	=	concentration de l'ion $i$ en mol/kg (molalité)
$z_i$	=	charge de l'ion $i$
$\gamma_i$	=	coefficient d'activité de l'ion $i$
$\varepsilon(i,j)$	=	coefficient d'interaction spécifique entre les ions $i$ et $j$
$I$	=	force ionique
$T$	=	température
$R$	=	constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$ )
$F$	=	constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ Cb/mol}$ )
$A$	=	$\frac{RT \ln(10)}{F} = 59,16 \text{ mV}$ pour $T = 25^\circ\text{C}$
$\lg, (\ln)$	=	logarithme décimal, (logarithme népérien)
$n$	=	nombre d'électrons échangés entre l'oxydant et le réducteur du couple
Ox/Red		
$D$	=	terme de Debye et Hückel
	=	$a \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}}$ $a$ et $b$ en $(\text{kg/mol})^{1/2}$ dépendent de $T$ (Annexe N°4), $I$ est exprimée en mol/kg
$E^0$	=	potentiel standard du système Ox/Red ( $T = 25^\circ\text{C}$ et $I = 0$ )
$E^0(T,I)$	=	potentiel normal apparent à $T$ et $I$
	=	$E^0 + \frac{A}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}}$ à $25^\circ\text{C}$
$K_V$	=	constante de dismutation de $\text{PuO}_2^+$
	=	$\frac{[\text{Pu}^{3+}][\text{PuO}_2^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^4[\text{PuO}_2^+]^3}$
$K_{IV}$	=	constante de dismutation de $\text{Pu}^{4+}$
	=	$\frac{[\text{Pu}^{3+}]^2[\text{PuO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}{[\text{Pu}^{4+}]^3}$

### III.2 Bibliographie

Nous présentons dans cette partie une bibliographie critique concernant les publications sur les réactions d'oxydoréduction irréversibles du plutonium.

#### [49 ORL] :

Il s'agit d'une des premières publications concernant la mesure du potentiel rédox d'un couple irréversible du plutonium ( $\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}$  en milieu  $\text{HNO}_3$  0,1M).

Les auteurs ont mesuré le potentiel d'une solution contenant  $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{Hg}_2^{2+}$  dans la proportion 200/1 et dans laquelle a été rajouté soit Pu(IV) soit Pu(VI). Au bout d'une semaine Pu(IV) est dosé par coprécipitation avec le fluorure de lanthane tandis que la concentration totale en plutonium est déterminée par comptage alpha. Les auteurs ont supposé d'une part que le potentiel de la solution était imposé par le couple du mercure, d'autre part que la concentration en plutonium était suffisamment faible (coprécipitation) pour que le bilan de la réaction rédox n'influe pas sur le rapport des espèces du mercure. Ainsi ils ont calculé le potentiel de la solution en fonction des concentrations initiales d'ions mercuriques et mercurieux, déterminé le rapport  $\frac{\text{Pu(VI)}}{\text{Pu(IV)}}$  et en ont déduit le potentiel apparent de ce couple. Nous n'avons pas cherché à calculer, à partir de cette mesure, le potentiel standard car la force ionique était imposée par  $\text{HNO}_3$  (0,1M) ainsi que par le sel mercurique dont on ne connaît pas la nature. D'autre part, les auteurs n'ont tenu compte ni de l'hydrolyse du  $\text{Pu}^{4+}$  ni de sa complexation par les ions nitrates, ni de son éventuelle dismutation.

#### [49 KAS] :

L'auteur a étudié les différents équilibres d'oxydoréduction du plutonium explicités dans le Tableau III.1, en fonction de l'acidité et de la force ionique en milieu perchlorique à 25°C ( $0,05\text{M} < [\text{H}^+] < 2\text{M}$  et  $1\text{M} < [\text{ClO}_4^-] < 2\text{M}$ ). Deux solutions de  $\text{Pu}^{3+}$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$  de concentrations voisines de  $1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  ont été mélangées; Pu(IV) et  $\text{PuO}_2^+$  apparaissent pour des acidités inférieures à 0,1M et uniquement  $\text{Pu}^{4+}$  pour des acidités plus élevées. Chaque espèce a été dosée par spectrophotométrie, ce qui a permis de calculer les constantes apparentes des différents équilibres (Tableau III.1). L'équilibre (3) semble être réalisé à chaque instant, tandis que les autres nécessitent environ cent heures pour s'établir. Au bout de ce temps les mesures des constantes apparentes semblent se stabiliser et l'auteur considère que l'équilibre est atteint bien que les concentrations des différentes espèces chimiques continuent à évoluer lentement. Ce phénomène s'explique par la radiolyse qui, dans ce milieu, tend à faire diminuer le degré d'oxydation moyen ( nous avons constaté le même phénomène au cours de nos expériences).

Pour les deux équilibres conduisant à la formation de  $\text{Pu}^{4+}$  (équilibres (1) et (3) du Tableau III.1) les mesures des constantes, K, diminuent significativement quand diminue  $[\text{H}^+]$  à force ionique constante. L'hydrolyse de  $\text{Pu}^{4+}$  et l'éventuelle précipitation de  $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$  non prises en compte par l'auteur, pourraient expliquer cette erreur systématique pour les expériences réalisées à  $[\text{H}^+] < 0,5\text{M}$ .

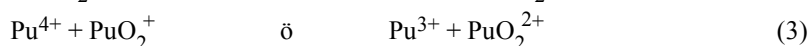
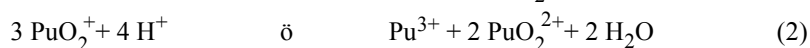
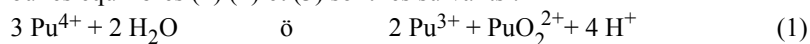
Le fait que les mesures de la constante de dismutation de  $\text{PuO}_2^+$  réalisées à deux acidités différentes (équilibre (2) Tableau III.1) soient cohérentes conforte cette hypothèse.

On verra d'ailleurs (Tableau III.4) que cette mesure est compatible avec nos résultats. D'autre part, il est à noter que les spectres pris comme référence pour le dosage de  $\text{PuO}_2^+$  et  $\text{Pu}^{4+}$  sont ceux en milieu 0,5M HCl et non perchlorique et que le coefficient d'absorption molaire de  $\text{PuO}_2^{2+}$  à 830nm est pris égal à 200 (l/mol cm) ce qui est très loin de la valeur admise aujourd'hui à savoir 566 (l/mol cm). Ceci ne permet pas de faire un bilan précis du plutonium pour vérifier l'hypothèse de la précipitation de Pu(IV).

**Tableau III.1**  
**Résultats de mesures de constantes d'oxydoréduction du plutonium**  
**par Kasha [49 KAS]**

Equilibre N°	[H <sup>+</sup> ] (M)	I (M)	K'	K
1	0,052	1	252	0,00184
	0,1019	1	40,2	0,00433
	0,516	1	0,195	0,0138
	0,994	1	0,0405	0,0396
	1,992	2	0,0074	0,1170
2	0,052	1	2,82	386 10 <sup>3</sup>
	0,1019	1	31,3	290 10 <sup>3</sup>
3	0,052	1	7,4	7,4
	0,1019	1	10,7	10,7

où les équilibres (1) (2) et (3) sont les suivants :



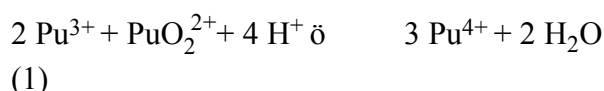
K' correspond à la valeur du rapport des concentrations des espèces de Pu et K à la constante apparente de l'équilibre faisant donc intervenir la

concentration en H<sup>+</sup>. Pour l'équilibre (1) par exemple :

$$K' = \frac{[\text{Pu}^{3+}]^2 [\text{PuO}_2^{2+}]}{[\text{Pu}^{4+}]^3} \quad \text{et} \quad K = \frac{[\text{Pu}^{3+}]^2 [\text{PuO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}{[\text{Pu}^{4+}]^3}$$

**[53 RAB] :**

Dans cette publication Rabideau a étudié l'équilibre :



à 25°C, en milieu perchlorique. La concentration totale en plutonium est comprise entre  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $10^{-2} \text{M}$ ,  $[\text{H}^+]$  entre 0,2M et 1M et la force ionique fixée à 1M. Le mode opératoire consiste à ajouter une solution de  $(\text{Pu}^{4+} + \text{Pu}^{3+})$  à une solution de  $\text{PuO}_2^{2+}$ .

L'auteur a mesuré en fonction du temps le nombre d'oxydation moyen et le potentiel de la solution et en a déduit les concentrations respectives de chaque espèce. A partir de ces

valeurs l'auteur a représenté les variations de  $(-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt})$  et de la constante apparente de l'équilibre en fonction du temps.

L'auteur a interprété ces résultats en considérant que la constante apparente est égale à la constante thermodynamique de l'équilibre, lorsque la vitesse de disparition de  $\text{Pu(IV)}$  est égale à celle de la radiolyse. Cette dernière a été évaluée par ailleurs sur des solutions de  $\text{Pu(IV)}$  sur lesquelles l'auteur a mesuré le nombre d'oxydation moyen au cours du temps. D'autre part, l'auteur a corrigé ces valeurs de dosages de l'hydrolyse de  $\text{Pu}^{4+}$ . La valeur proposée par l'auteur est la suivante:

$$K_{\text{IV}} = \frac{[\text{Pu}^{3+}]^2[\text{PuO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}{[\text{Pu}^{4+}]^3} = 0,0089 \text{ (mol/l)}^4 \quad \text{soit}$$

$$\lg K_{\text{IV}} = -2,05$$

A partir de la valeur de  $K_{\text{IV}}$  et de celles de  $E^\circ(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})$  et de  $E^\circ(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)$ , nous avons calculé tous les autres potentiels rédox et notamment:

$$E^0(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+}) = 1100 \text{mV.}$$

Il existe un écart de 125mV entre cette valeur et celle ajustée grâce aux résultats de [56 Rab] ; mais dans cette dernière publication l'auteur a réalisé ces mesures au bout de 2mn seulement, alors qu'un tel équilibre, au vu de nos résultats (§III.5 et III.6), s'établit au plus vite en quelques jours.

**[56 RAB] :**

Rabideau a aussi étudié l'équilibre:



en milieu  $\text{HClO}_4$  1M. Mélangeant des quantités connues de  $\text{PuO}_2^{2+}$  et de  $\text{Pu}^{3+}$ , mesurant le potentiel de la solution, connaissant par ailleurs le potentiel du couple  $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ , l'auteur en a déduit la valeur de  $E^0(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)$  en supposant que  $[\text{PuO}_2^+] = [\text{Pu}^{4+}]$ . Cette dernière égalité n'est pas justifiée car en milieu  $\text{HClO}_4$  1M,  $\text{Pu}^{4+}$  est stable mais  $\text{PuO}_2^+$  dimute. A l'équilibre (3) s'ajoute donc la réaction de dismutation de  $\text{PuO}_2^+$ , ce qui bouleverse la stœchiométrie.

Une première réinterprétation des résultats de Rabideau a été faite [89 RIG] dans le but de déterminer  $E^0(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+})$  ; cependant, les auteurs ont conservé la même hypothèse. Nous avons donc réinterprété les résultats de Rabideau. Nos seules hypothèses sont la conservation de la matière et du nombre d'oxydation. Un programme d'ajustement multiparamétrique permet de déterminer la valeur de  $E^0(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+})$  à partir des données de Rabideau (quantités de  $\text{PuO}_2^{2+}$  et de  $\text{Pu}^{3+}$  introduites au départ, et valeur du potentiel de la solution) et des valeurs de  $E^0(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)$  et  $E^0(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})$  [89 RIG]. La valeur ajustée est:

$$E^0(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+}) = 975 \pm 4 \text{ mV/ENH}$$

L'incertitude qui est mentionnée ici ne reflète que la cohérence des valeurs expérimentales, toutefois comme discutée dans le paragraphe ci-dessus, cette valeur ne peut être retenue car l'équilibre n'était vraisemblablement pas réalisé au moment des mesures.

### [90 TOT] :

Pour déterminer la constante de dismutation de  $\text{Pu}^{4+}$ , les auteurs ont dilué une solution mère de  $\text{Pu}^{4+}$  (0,17 ou 0,474 M dans  $\text{HNO}_3$  1 ou 0,85 M respectivement) dans une série de solutions aqueuses pour obtenir les concentrations en  $\text{HNO}_3$ , Pu et U(VI) indiquées dans le Tableau III.2. Ils ont mesuré l'absorbance de ces solutions à 5, 15 et 25°C (puis à nouveau 15 et 5°C), en attendant au moins un jour à chaque température, ce qui semble bien court (au vu de nos propres résultats) pour atteindre l'équilibre.

Pour interpréter leurs mesures de spectrophotométrie, les auteurs ont supposé que le pic du Pu(IV) est dû au mélange de trois espèces différentes ( $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^{3+}$ ,  $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$ ) ; ils calculent la contribution de chacune avec leurs constantes de formation. Il n'y a pas d'étude spectrophotométrique indépendante du Pu(IV) qui permette de conforter ce traitement simpliste, (d'ailleurs les absorbances molaires ne sont pas indiquées dans la publication) de plus, les stœchiométries des espèces du Pu(IV) invoquées ainsi que leurs constantes de formation auraient peut être pu être vérifiées par une telle étude.

Le défaut de bilan (entre Pu introduit et les espèces dosées par spectrophotométrie) est attribué à la polymérisation du Pu : la polymérisation de Pu(IV) en une forme soluble de charge pratiquement nulle est effectivement bien connue. Diluer une solution acide de  $\text{Pu}^{4+}$  dans de l'eau conduit généralement à la formation de ce type de polymère qui n'est jamais à l'équilibre avec les autres espèces solubles (ce qui n'est pas forcément gênant pour la mesure de la constante de dismutation de  $\text{Pu}^{4+}$ ), mais le polymère a un spectre caractéristique, ce point n'est pas abordé dans la publication.

Comme la force ionique n'est pas constante, les auteurs utilisent un calcul itératif pour tenir compte de son influence sur la constante mesurée ; la loi de Debye Hückel (qu'ils emploient) n'est pourtant pas vérifiée dans ces conditions.

Il semble que l'auteur mette en évidence la présence du Pu à 4 degrés d'oxydation simultanément dans les milieux  $\text{HNO}_3$  0,075 à 0,5M alors qu'en milieu  $\text{HClO}_4$ , seuls 3 peuvent être en équilibre (d'après nos résultats). Comme  $\text{Pu}^{4+}$  est l'espèce la plus réactive, il est vraisemblable que  $\text{NO}_3^-$  plus complexant que  $\text{ClO}_4^-$  stabilise Pu(IV) et par conséquent, les 4 degrés d'oxydation pourraient alors être en équilibre en milieu  $\text{HNO}_3$  0,1M ce qui n'est pas réalisable en milieu  $\text{HClO}_4$  0,1M. Par contre,  $\text{PuO}_2^+$  devrait avoir

tendance à dismuter plus facilement en milieu  $\text{HNO}_3$  0,5M qu'en milieu  $\text{HClO}_4$  0,5M où il dismute déjà majoritairement d'après nos résultats : il est donc vraisemblable que les résultats présentés ici soient hors équilibre d'autant plus que les cinétiques peuvent être plus lentes à  $5^\circ\text{C}$  qu'à  $25^\circ\text{C}$ . Nous essayons d'intégrer cet aspect cinétique pour résumer ces expériences :

- en milieu  $\text{HNO}_3$  0,5M, il n'y a pratiquement que du Pu(IV), ce qui confirme nos résultats,

- la diminution de la température semble avoir augmenté la proportion de Pu(IV) ce qui pourrait être lié à la diminution de solubilité de  $\text{Pu}(\text{OH})_4$ ,

- en milieu  $\text{HNO}_3$  0,1M, l'augmentation de  $[\text{UO}_2^{2+}]$  stabilise nettement Pu(IV) au détriment de  $\text{Pu}^{3+}$  et légèrement  $\text{PuO}_2^+$  au détriment de  $\text{PuO}_2^{2+}$ . Ainsi, en présence d'un excès de  $\text{UO}_2^{2+}$ , le potentiel d'oxydo-réduction, E, de la solution déduit du rapport  $\frac{[\text{Pu}^{4+}]}{[\text{Pu}^{3+}]}$

augmenterait, alors que le rapport  $\frac{[\text{PuO}_2^{2+}]}{[\text{PuO}_2^+]}$ , qui permet aussi de calculer E varie dans le

sens inverse. Ceci semble bien confirmer que l'équilibre n'est pas atteint.

Finalement, les auteurs ont observé la stabilisation de Pu(IV) due à la complexation par les nitrates, la diminution de la solubilité de  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  avec la température ; mais ils n'étaient probablement pas à l'équilibre contrairement à ce que suppose implicitement leur interprétation et calcul de la constante  $K_{\text{IV}}$ .

En conclusion, il existe très peu de résultats de mesures expérimentales disponibles. Nous avons montré que l'on ne peut accorder de crédit qu'à l'interprétation d'une seule de ces expériences [49 KAS]. Nous allons donc refaire des mesures (§III.3)

Tableau III.2

**Synthèse des résultats bibliographiques concernant  
la détermination des potentiels irréversibles du plutonium**

Auteurs	T(°C)	Milieu	Résultats
[49 ORL]		$\text{HNO}_3$ 0,1M [ $\text{Hg}^{2+}$ ] = 0,1M [ $\text{Hg}_2^{2+}$ ] = $5 \cdot 10^{-4}$ M	$E^0(\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+})$ 1080mV
[49 KAS]	25°C	$\text{HClO}_4$ 0,05 à 2M I = 1 ou 2 M $C_{\text{Pu}}$ 1,3 à $1,72 \cdot 10^{-3}$ M	$K_{(3)}(1\text{M})$ 7,4 à 10,7 $K_V(1\text{M})$ 2,9 à $3,9 \cdot 10^5$
[53 RAB]	25°C	$\text{HClO}_4$ 0,2 à 1M, I = 1M, $C_{\text{Pu}}$ 5 à $10 \cdot 10^{-3}$ M	$K_{IV}(1\text{M})$ 0,0089
[56 RAB]	25°C	$\text{HClO}_4$ 1M	$E^0(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+})$ 1010 mV*
[90TOT]	25°C 15°C 5°C	$\text{HNO}_3$ 0,075 à 0,5 M, $C_{\text{Pu}}$ U(VI) 0,84 à 0,42 M	$K_{IV}(0)$ 58,8 3,46 0,098

$$K_{IV} = \frac{[\text{Pu}^{3+}]^2[\text{PuO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}{[\text{Pu}^{4+}]^3}$$

$$K_V = \frac{[\text{Pu}^{3+}][\text{PuO}_2^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^4[\text{PuO}_2^+]^3}$$

$$K_{(3)} = \frac{[\text{Pu}^{3+}][\text{PuO}_2^{2+}]}{[\text{Pu}^{4+}][\text{PuO}_2^+]}$$

\* il s'agit d'une réinterprétation .

### III.3 Méthodologie

#### III.3.1 Principe de la méthode

Tous les potentiels du système du plutonium sont très proches les uns des autres ([89 RIG] et chapitre III.2.), ce qui rend possible dans certaines conditions la coexistence en solution de 3, voire 4, degrés d'oxydation à des concentrations non négligeables. Les concentrations exactes des différents ions dépendent de l'acidité et de la force ionique du milieu. Nous nous servirons de cette particularité de la chimie du plutonium pour déterminer la constante thermodynamique d'un équilibre intervenant entre 3 degrés d'oxydation ( $\text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^+$  et  $\text{Pu}^{3+}$ ) ou ( $\text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  et  $\text{Pu}^{3+}$ ). En effet la détermination de la constante d'un de ces équilibres permet, par relations thermodynamiques (entre les potentiels réversibles et l'une des constantes  $K_{\text{IV}}$  ou  $K_{\text{V}}$  cf § III.3.2) de calculer les potentiels oxydoréducteurs du plutonium des couples irréversibles, à savoir  $\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+}$  ou  $\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{3+}$  pour lesquels subsiste une certaine imprécision.

La technique que nous utiliserons pour mesurer les constantes thermodynamiques de ces équilibres est la spectrophotométrie. Chaque degré d'oxydation du plutonium ayant un spectre UV-visible caractéristique, il est possible par cette méthode de doser indépendamment chacune des espèces en présence dans la solution. Seul le dosage de  $\text{PuO}_2^+$  a demandé une étude spectrophotométrique particulière. En effet, pour cette espèce, le spectre est connu mais la valeur du coefficient d'extinction molaire à 569 nm restait à préciser. L'électrochimie permet de préparer chacun des degrés d'oxydation séparément sans introduire de corps étranger qui pourrait perturber la suite de l'étude.

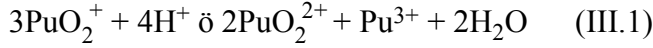
Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'équilibre de dismutation de  $\text{PuO}_2^+$  en  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{Pu}^{3+}$ . Une fois l'équilibre atteint et la constante  $K_{\text{V}}$  évaluée, nous calculerons les potentiels des couples irréversibles selon les formules qui sont explicitées plus loin (§III.3.2). L'étude étant menée à plusieurs forces ioniques, il sera possible, par extrapolation à force ionique nulle (cf § III.3.3 et III.6.1), d'évaluer la constante  $K_{\text{V}}^0$  et les potentiels standard.

Dans un deuxième temps, nous étudierons l'équilibre de dismutation de  $\text{Pu}^{4+}$ . L'étude sera menée dans le sens de la remutation : deux solutions de  $\text{PuO}_2^{2+}$  et de  $\text{Pu}^{3+}$  sont mélangées et l'évolution de la solution est suivie comme précédemment par spectrophotométrie jusqu'à obtention d'un équilibre. Dans ce cas, une seule force ionique est utilisée (1M) ce qui permettra de calculer  $K_{\text{IV}}(1\text{M})$  et les différents potentiels apparents des couples irréversibles en utilisant les relations thermodynamiques explicitées au § III.3.2.

Ainsi il sera possible de comparer les résultats obtenus de deux façons différentes. La méthodologie est la même, cependant l'équilibre étudié ainsi que les équations permettant le calcul des potentiels irréversibles sont différents. Par conséquent les causes d'incertitude sont différentes.

#### III.3.2 Relations thermodynamiques

Lors de l'étude de la dismutation de  $\text{PuO}_2^+$ , en milieu  $\text{HClO}_4$  0,1M, nos résultats expérimentaux indiquent que les seules espèces de plutonium en quantité détectable sont  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{PuO}_2^+$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$  (§III.5.3). On doit donc pouvoir rendre compte des résultats à l'équilibre à l'aide du seul équilibre suivant :



dont la constante s'écrit:

$$K_V = \frac{[\text{Pu}^{3+}][\text{PuO}_2^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^4[\text{PuO}_2^+]^3} \quad (\text{III.2})$$

$E^0$  correspondant aux potentiels normaux apparents des couples dans le milieu où la constante  $K_V(I)$  est déterminée, on établit les relations :

$$(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) + A \lg K_V \quad 2E^0 (\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}) = \quad 3E^0 (\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+) - E^0 \quad (\text{III.3})$$

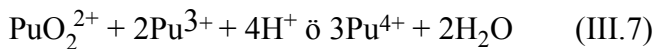
$$3E^0 (\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{3+}) = \quad 3E^0 (\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+) + A \lg K_V \quad (\text{III.4})$$

$$(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) + A \lg K_V \quad E^0 (\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+}) = \quad 2E^0 (\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+) - E^0 \quad (\text{III.5})$$

$$2E^0 (\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{3+}) = \quad 2E^0 (\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+) + A \lg K_V \quad (\text{III.6})$$

La valeur de  $K_V(I)$  étant directement déduite de l'expérience, et les valeurs des potentiels  $E^0$  des couples réversibles connus par ailleurs, on calcule grâce aux expressions précédentes les potentiels recherchés.

Nous avons aussi étudié l'équilibre (III.7) qui devrait rendre compte des résultats expérimentaux en milieu  $\text{HClO}_4$  1M, puisqu'en mélangeant deux solutions de  $\text{PuO}_2^{2+}$  et de  $\text{Pu}^{3+}$  les seules espèces que l'on dose sont  $\text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{3+}$  et  $\text{Pu}^{4+}$ .



La constante dans le sens de la dismutation s'écrit:

$$K_{IV} = \frac{[\text{Pu}^{3+}]^2[\text{PuO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}{[\text{Pu}^{4+}]^3} \quad (\text{III.8})$$

Cette constante est reliée à la constante de dismutation de  $\text{PuO}_2^+$ ,  $K_V(I)$ , par l'intermédiaire des potentiels rédox connus, selon l'équation :

$$A \lg (K_{IV} K_V) = 3 [E^0(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) - E^0(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)] \quad (\text{III.9})$$

De la même façon que pour  $K_V$ , on établit les relations liant  $K_{IV}$  et les potentiels des couples réversibles et irréversibles :

$$E^0(\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}) = E^0(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) - \frac{A}{2} \lg K_{IV} \quad (\text{III.10})$$

$$E^0(\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{3+}) = E^0(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) - \frac{A}{3} \lg K_{\text{IV}} \quad (\text{III.11})$$

$$E^0(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+}) = 2E^0(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) - E^0(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+) - A \lg K_{\text{IV}} \quad (\text{III.12})$$

$$2E^0(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{3+}) = 3E^0(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) - E^0(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+) - A \lg K_{\text{IV}} \quad (\text{III.13})$$

### III.3.3 Influence de la force ionique. Théorie de l'interaction Spécifique (S.I.T.)

Nous étudions la dismutation de  $\text{PuO}_2^+$ , en milieu perchlorique de force ionique 0,1 - 0,5 - 1 - 2 et 3M. Comme pour toute constante thermodynamique il est intéressant de connaître la valeur à force ionique nulle, nous utiliserons dans tout ce travail la théorie de l'interaction spécifique (S.I.T.) [92 GRE], qu'il s'agisse de constante de dismutation ou de potentiel rédox pour déterminer les valeurs standard. D'une part, cette théorie permet de décrire les coefficients d'activité des ions en solution [22 BRO], [35 GUG], [36 SCA], [82 BIE], d'autre part, des travaux ont prouvé qu'elle rendait compte correctement des résultats en milieu perchlorique [87 RIG], [87 ROB a], [89 RIG], [89 RIGa], [92 GRE]. Le coefficient d'activité,  $\gamma_i$ , d'un ion  $i$  en solution défini par l'expression :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i} \quad (\text{III.14})$$

s'écrit selon la S.I.T. :

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 D + \sum_j \varepsilon(i,j) m_j \quad (\text{III.15})$$

avec  $D = a \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}}$  où  $a$  et  $b$  sont des paramètres dépendant de  $T$  (Annexe

N°4) qui s'expriment en  $(\text{kg/mol})^{1/2}$ , et la force ionique  $I$  en  $\text{mol/kg}$ .

Ce modèle rend compte des interactions électrostatiques entre les ions par l'intermédiaire du terme de Debye et Hückel, ainsi que des interactions à courte distance et non électrostatiques entre les ions  $i$  et  $j$  de charge opposée par les paramètres  $\varepsilon$ . La formule (III.15) est appelé développement du viriel ;  $\varepsilon(i,j) m_j$  terme du deuxième viriel ou coefficient d'interaction spécifique. La Théorie de l'Interaction Spécifique suppose que  $\varepsilon(i,j) = \varepsilon(j,i)$  et que si  $i$  et  $j$  sont de charges ( $z_i$  et  $z_j$ ) nulles ou de même signe alors  $\varepsilon(i,j) = 0$ . De plus la S.I.T. fait l'hypothèse que les coefficients d'interaction spécifique sont indépendants de la force ionique.

L'équation de Nernst pour l'équilibre d'oxydo-réduction :



s'écrit:

$$E(I) = E^0(I) + \frac{A}{n} \lg \frac{m_{\text{Ox}}}{m_{\text{Red}}} \quad (\text{III.17})$$

où  $E^0(I)$ , le potentiel apparent à force ionique  $I$ , s'exprime selon :

$$E^0(I) = E^0 + \frac{A}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} \quad (\text{III.18})$$

et  $A = \frac{RT \ln(10)}{F}$

En utilisant l'expression III.15, on peut écrire ce potentiel selon l'équation (III.19) à condition que l'oxydant et le réducteur du couple aient des interactions avec le même ion du sel de fond dont la molalité est  $m$ . Dans notre cas toutes les espèces électroactives en milieu acide sont des cations et le seul anion du sel de fond est  $\text{ClO}_4^-$ .

$$E^0(I) = E^0 + \frac{A}{n} (-\Delta z^2 D + \Delta \varepsilon m) \quad (\text{III.19})$$

où

$$\Delta z^2 = z_{\text{Ox}}^2 - z_{\text{Red}}^2 \quad (\text{III.20})$$

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon(\text{Ox}, \text{ClO}_4^-) - \varepsilon(\text{Red}, \text{ClO}_4^-) \quad (\text{III.21})$$

Cette théorie sera vérifiée si, en traçant

$$\frac{n}{A} E^0(I) + \Delta z^2 D \quad (\text{III.22})$$

en fonction de la force ionique ( $m_{\text{ClO}_4^-} = I$ ), on obtient une droite de pente  $\Delta \varepsilon$  et d'ordonnée

à l'origine  $\frac{n}{A} E^0$  où  $E^0$  est le potentiel standard. De la même façon la S.I.T. permet d'extrapoler à force ionique nulle une constante d'équilibre  $K$ :

$$K(I) = \frac{m_A^a m_B^b}{m_C^c m_D^d} = \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} * K^0 \quad (\text{III.23})$$

$$\lg K(I) = \lg K^0 + \lg \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \quad (\text{III.24})$$

$$= \lg K^0 + \Delta z^2 D - \Delta \varepsilon m \quad (\text{III.25})$$

où

$$\Delta z^2 = a z_A^2 + b z_B^2 - c z_C^2 - d z_D^2 \quad (\text{III.26})$$

$$\Delta \varepsilon = a \varepsilon(A, \text{ClO}_4^-) + b \varepsilon(B, \text{ClO}_4^-) - c \varepsilon(C, \text{ClO}_4^-) - d \varepsilon(\text{ClO}_4^-) \quad (\text{III.27})$$

En représentant ( $\lg K(I) - \Delta z^2 D(I)$ ) en fonction de la force ionique on doit obtenir une droite de pente  $(-\Delta \varepsilon)$  et d'ordonnée à l'origine  $\lg K^0$ , la constante de l'équilibre dans les conditions standard.

Il est important de préciser qu'en général une constante  $K(I)$  est mesurée expérimentalement avec l'échelle molaire tandis que la correction de force ionique fait intervenir des concentrations en mole/kg. Il faut donc avant d'exploiter les résultats faire les conversions nécessaires.  $p$  étant le facteur de proportionnalité entre les molarités et les molalités :

$$p(I) = \frac{m_A \text{ en mol/kg}}{c_A \text{ en mol/l}} \quad (\text{III.28})$$

pour un milieu et une force ionique donnés l'expression de  $\lg K(I)$ , s'écrit selon :

$$\lg K(I) \text{ en mol/kg} = \lg K(I) \text{ en mol/l} + N \lg p(I) \quad (\text{III.29})$$

où  $N = a+b-c-d$ .

### III.4 Partie expérimentale

### III.4.1 Appareillage

Pour effectuer les électrolyses nous avons utilisé un montage électrochimique classique à trois électrodes, où l'électrode de travail est une plaque de platine de 0,5 cm de côté, l'électrode auxiliaire un fil de platine, et l'électrode de référence un fil d'Ag/AgCl. Pour que cette dernière joue le rôle de référence nous rajoutons systématiquement dans le sel de fond une concentration connue d'ions chlorures, ce qui permet de fixer son potentiel et de le calculer en utilisant la théorie de l'interaction spécifique (S.I.T.). Le potentiel entre Ag/AgCl et la plaque de platine est imposé par un potentiostat Tacussel PRT 40-1X et mesuré par un millivoltmètre Tacussel Isis 20000. Le courant passant par les électrodes de travail et auxiliaire est lu sur l'ampèremètre d'un intégrateur Tacussel IG6N. Les spectres d'absorption sont enregistrés sur un spectrophotomètre de modèle Cary 17D.

### III.4.2 Préparation des solutions de plutonium

#### III.4.2.1 Solution de Pu(VI) carbonate

Les solutions de travail de plutonium en milieu acide utilisées proviennent de solutions mères préparées toujours selon le même mode opératoire et dont la composition isotopique (en atome %) est la suivante :

$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$
$0,0057 \pm 0,0009$	$97,732 \pm 0,007$	$2,201 \pm 0,003$	$0,0548 \pm 0,0001$	$0,006 \pm 0,0004$

On peut obtenir tous les degrés d'oxydation du plutonium autres que (VI) par électrolyse de ce dernier. Il est donc important d'avoir à disposition une solution mère de plutonium au degré d'oxydation (VI). Or dans le milieu d'étude  $\text{HClO}_4$ , le plutonium à ce degré d'oxydation n'est pas stable. On choisira donc de conserver le Pu(VI) en solution carbonate sous la forme du complexe limite  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ .

Sur une solution de plutonium on effectue, dans un four à micro-ondes, une oxydation à fumées blanches en milieu perchlorique concentré. On précipite alors  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)$  en ajoutant du bicarbonate de soude. Le précipité pulvérulent obtenu est de couleur brune. Le pH de précipitation est de 6,5 et il est important de ne pas dépasser cette valeur car au delà le plutonium est soluble. Le précipité est rincé ce qui permet d'éliminer les impuretés présentes dans la solution initiale ou produites lors de l'oxydation. Le Pu est alors redissous en milieu carbonate afin d'obtenir en fin de préparation la solution la plus concentrée possible. La concentration du plutonium est voisine de 0,05M et celle de carbonate libre voisine de 0,01M.

Un précipité que nous avons essayé d'identifier se forme très lentement dans cette solution. Nous avons isolé ce précipité. Après prélèvement et redissolution en milieu acide perchlorique, nous avons examiné le spectre d'absorption de la solution résultante. Il s'agit d'un mélange de  $\text{Pu}^{4+}$  et de  $\text{PuO}_2^{2+}$ . Il est vraisemblable que la solution initiale soit sursaturée par rapport à un solide de carbonate de Pu(V) ou de Pu(VI) qui se transformerait lentement en  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  sous l'effet de la radiolyse. Ainsi, après 3 mois environ, la solution est trop diluée pour permettre de passer du milieu carbonate au milieu acide par simple dilution (§III.4.2.2). Il est alors nécessaire de préparer

une nouvelle solution. La vérification de la concentration de la solution mère se fait par dosage spectrophotométrique. Le spectre du plutonium en milieu carbonate est connu, cependant pour une meilleure précision, nous effectuons une dilution en milieu acide  $\text{HClO}_4$  1M où l'espèce  $\text{PuO}_2^{2+}$  possède un pic d'absorption fin et intense permettant un dosage facile (cf Tableau III.3 et Figure III.1).

#### III.4.2.2 Solution de $\text{PuO}_2^{2+}$

Les concentrations des solutions de travail varient de  $10^{-3}$  M à  $3 \cdot 10^{-3}$  M en plutonium. Les milieux utilisés sont des mélanges ( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ) où  $\text{NaClO}_4$  permet de fixer la force ionique. Ces solutions sont obtenues par simple dilution d'une fraction de solution mère (Pu(VI) en milieu carbonate § III.4.2.1) dans l'électrolyte support choisi.

#### III.4.2.3 Solution de $\text{PuO}_2^+$

L'obtention du plutonium à ce degré d'oxydation en concentration majoritaire vis à vis des autres a demandé une mise au point qui est décrite dans le paragraphe III.5.1.

#### III.4.2.4 Solution de $\text{Pu}^{3+}$

Le plutonium à ce degré d'oxydation est obtenu par électroréduction d'une solution de  $\text{PuO}_2^{2+}$  (§ III.4.2.2). Le potentiel est fixé à 0mV/ENH. Il s'agit d'une valeur approximative et non pas une consigne très stricte : il suffit d'imposer un potentiel très réducteur. De plus, les solutions de plutonium en milieu acide perchlorique tendent à se réduire en  $\text{Pu}^{3+}$  sous l'effet de la radiolyse.

#### III.4.2.5 Solution de $\text{Pu}^{4+}$

Il est impossible de réduire une solution de  $\text{PuO}_2^{2+}$  directement en  $\text{Pu}^{4+}$ . En effet la surtension nécessaire est telle, que l'on forme du  $\text{Pu}^{3+}$ . Le principe d'obtention du  $\text{Pu}^{4+}$  consiste donc à oxyder une solution de  $\text{Pu}^{3+}$  préparée au préalable (§III.4.2.4). L'oxydation ménagée de  $\text{Pu}^{3+}$  est réalisée en imposant un potentiel de 1000mV/ENH.

### III.4.3 Mesures Expérimentales

#### III.4.3.1 Dismutation de $\text{PuO}_2^+$

Une solution de  $\text{PuO}_2^{2+}$  (§III.4.2.2) est réduite en  $\text{PuO}_2^+$  par électrolyse. Les conditions de l'électrolyse sont décrites en détail dans la partie résultats (§III.5.1). Au cours de l'électrolyse, l'avancement de la réduction est suivi par dosage spectrophotométrique. Un prélèvement de 3ml est placé dans une cuve spectrophotométrique de trajet optique 1cm ayant subi au préalable un balayage d'argon. Lorsque le taux de réduction a atteint 95% environ nous arrêtons l'électrolyse et étudions l'évolution de cette solution en dosant chacune des espèces présentes en solution en fonction du temps. La cuve est bouchée et laissée en l'état jusqu'à la fin de l'expérience. Les conditions de dosage sont définies au paragraphe Résultats (§ III.5).

#### III.4.3.2 Remutation de $\text{Pu}^{4+}$

Dans ce cas, nous utilisons deux solutions de  $\text{PuO}_2^{2+}$  et de  $\text{Pu}^{3+}$  de même acidité et de concentration connue (pour la préparation cf § III.4.2) que nous mélangeons directement dans la cuve spectrophotométrique selon le rapport voulu. Après avoir homogénéisé la solution, on dose comme précédemment chacune des espèces en solution en fonction du temps.

### III.4.4 Mesure du pH

Chaque expérience nécessite une mesure de pH très précise. En fait ce qui nous intéresse pour le calcul thermodynamique c'est  $[\text{H}^+]$  ; nous avons donc étalonné le pH-mètre en concentration afin de lire directement non pas le pH mais  $(-\lg[\text{H}^+] = \text{pH} + \lg\gamma_{\text{H}^+})$ . Pour ce faire, nous utilisons une électrode de verre combinée (Tacussel ou Ingold) dont le liquide de remplissage du compartiment de l'électrode de référence est remplacé par une solution de  $\text{NaClO}_4$  (de même force ionique que la solution de plutonium) contenant une concentration fixée de  $\text{NaCl}$  (0,01M) et quelques grains d' $\text{AgCl}$ . Ceci permet d'éviter la précipitation de  $\text{KClO}_4$  et de minimiser le potentiel de jonction. L'étalonnage est réalisé sur une série de solutions ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ) toujours de même force ionique, préparées à partir d'une solution d'acide dosée au préalable par de la soude Titrisol 1N à l'abri de  $\text{CO}_2$ .

Nous avons mesuré le pH des solutions en fin d'expérience, c'est à dire quand l'équilibre est atteint. Nous avons considéré pour l'exploitation des résultats que les  $\text{H}^+$  intervenant dans l'équation de bilan de l'équilibre de dismutation, ne font pas évoluer le pH : en effet il existe au moins un facteur 100 entre la concentration en Pu et celle en  $\text{H}^+$  provenant de l'électrolyte support. Cette hypothèse a été vérifiée sur l'expérience de dismutation de  $\text{PuO}_2^+$  réalisée à force ionique 0,5M. Ainsi le pH de la solution après électrolyse (c'est à dire contenant  $\text{PuO}_2^+$  à 95%) et en fin d'expérience (c'est à dire contenant un mélange  $\text{PuO}_2^+$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{Pu}^{3+}$ ) a été mesuré et trouvé constant compte tenu de la précision de la mesure.

## III.5 Résultats

### III.5.1 Préparation de $\text{PuO}_2^+$

$\text{PuO}_2^+$  est obtenu par électroréduction d'une solution de  $\text{PuO}_2^{2+}$  (§ III.4). Nous avons mis au point des conditions de réduction permettant d'obtenir quantitativement  $\text{PuO}_2^+$  à partir de  $\text{PuO}_2^{2+}$ .

L'acidité du milieu qui est choisie pour réaliser l'électrolyse est un facteur très important. Il faut choisir une valeur de pH où  $\text{PuO}_2^+$  est relativement stable pour que la dismutation n'intervienne pas pendant l'électrolyse. Cependant un pH trop élevé favorise la précipitation de  $\text{Pu}(\text{OH})_4$ . Nous avons choisi d'utiliser des solutions acides de pH voisin de 1, en se référant au diagramme de prédominance établi grâce aux potentiels disponibles dans la littérature (cf Chapitre II). Pour  $0,9 < \text{pH} < 1,1$ , il reste encore une quantité non négligeable de  $\text{PuO}_2^+$  20 jours après la préparation (cf § III.5.3). D'autre part, il y a

probablement précipitation d'hydroxyde de Pu(IV), mais d'une quantité suffisamment faible pour ne pas perturber les dosages spectrophotométriques (cf § III.5.3).

Il est également important de fixer un potentiel d'électrolyse suffisamment faible pour que la réduction soit assez rapide, mais pas trop afin d'éviter la formation de  $\text{Pu}^{3+}$ . Après différents essais, nous avons choisi un potentiel de 700mV/ENH qui semblait être le meilleur compromis. Dans ces conditions, une solution  $2 \cdot 10^{-3}$  M de Pu(VI) est réduite à 95% en 5 à 7 heures d'électrolyse. Afin que le  $\text{PuO}_2^+$  produit ne soit pas immédiatement oxydé par l'oxygène de l'air, la solution est dégazée par bullage d'argon au moins pendant 15 minutes avant de commencer l'électrolyse. De plus, pendant la réduction la cellule est maintenue sous atmosphère inerte.

### III.5.2 Dosage spectrophotométrique

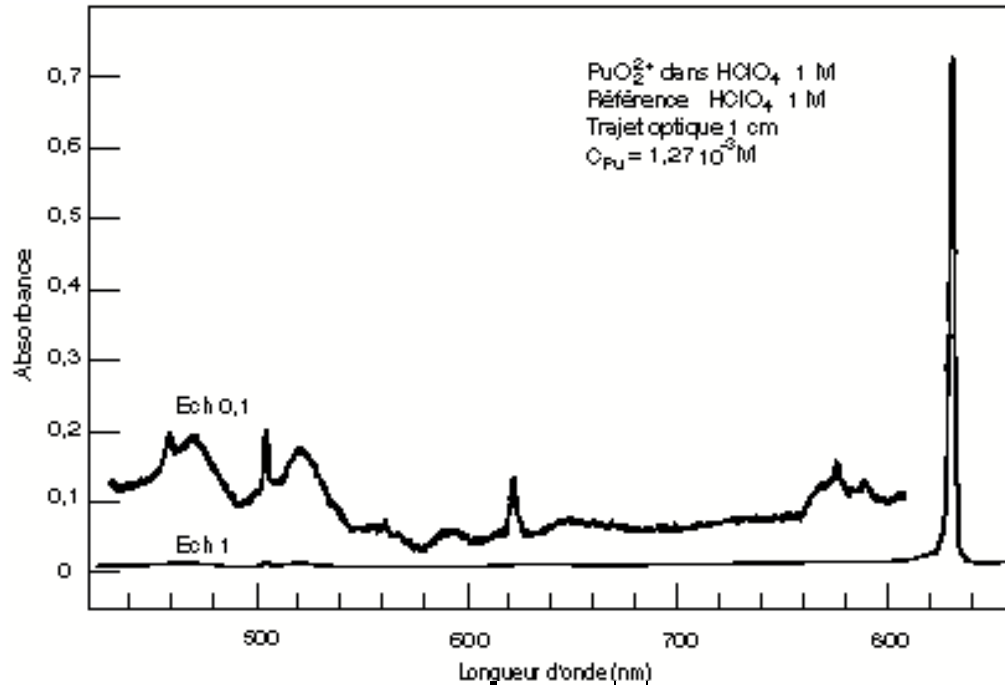
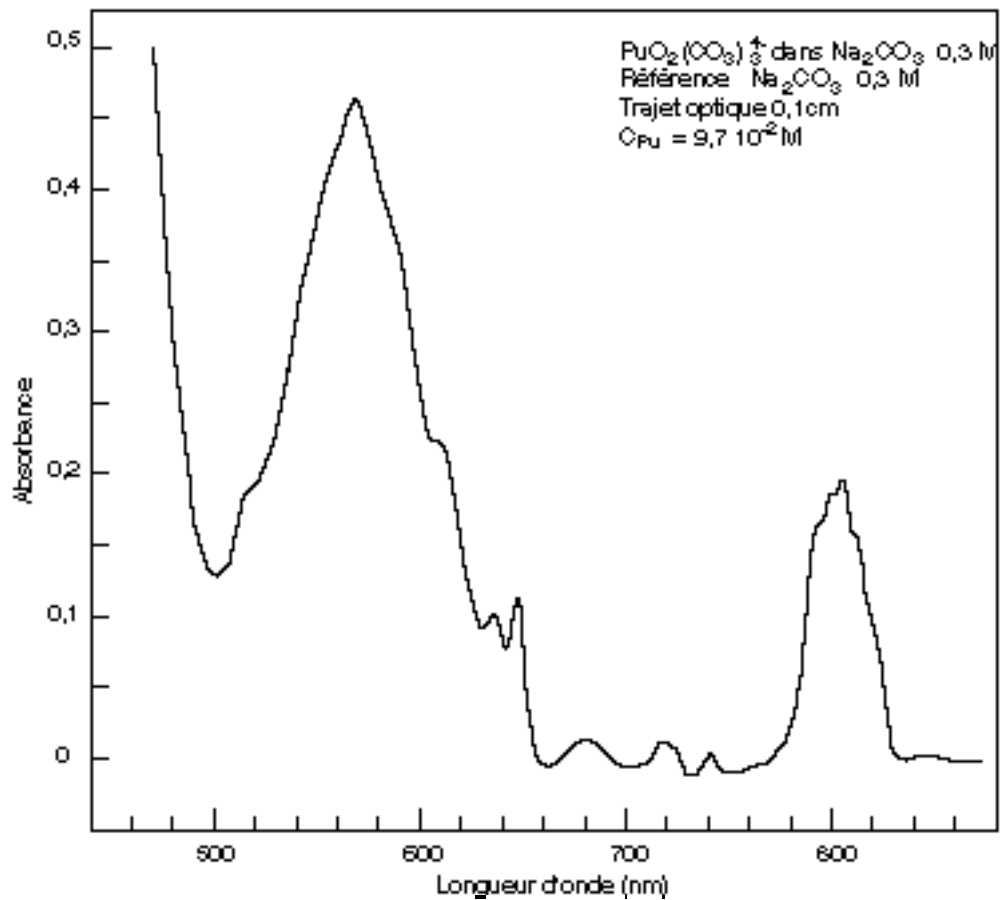
Tous les spectres d'absorption sont enregistrés sur un spectrophotomètre Cary 17D. Le principe de la méthode de détermination de la constante de dismutation de  $\text{PuO}_2^+$  est basé sur le dosage spectrophotométrique de chacune des espèces  $\text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^+$  et  $\text{Pu}^{3+}$  indépendamment les unes des autres (Fig III.1, III.2 et III.4). Nous avons donc étudié le spectre de chacune de ces espèces pures avant de les doser dans un mélange. Les dosages spectrophotométriques de  $\text{PuO}_2^{2+}$  et de  $\text{Pu}^{3+}$  se font sans problème, cependant, la précision de dosage n'est pas identique pour les deux espèces. En effet  $\text{Pu}^{3+}$  ayant un coefficient d'absorption molaire 15 fois inférieur à celui de  $\text{PuO}_2^{2+}$  pour les bandes les plus sensibles, le rapport signal sur bruit est souvent plus fort pour  $\text{Pu}^{3+}$ . En général en travaillant avec des solutions de concentration comprise entre  $10^{-3}$  et  $3 \cdot 10^{-3}$  M et des cuves de trajet optique de 1cm, les spectres de  $\text{Pu}^{3+}$  et  $\text{PuO}_2^+$  sont enregistrés sur l'échelle de densité optique de 0,05 tandis que pour  $\text{PuO}_2^{2+}$  l'échelle 0,5 est suffisante. De telles conditions de dosage induisent une incertitude de lecture de 1/100 de graduation pour la densité optique de  $\text{PuO}_2^+$  et  $\text{Pu}^{3+}$ , et 1/200 pour  $\text{PuO}_2^{2+}$ . Ceci correspond à une erreur de  $3 \cdot 10^{-5}$  M sur  $[\text{PuO}_2^+]$ ,  $2 \cdot 10^{-5}$  M sur  $[\text{Pu}^{3+}]$  et  $10^{-5}$  M sur  $[\text{PuO}_2^{2+}]$ . L'espèce la plus délicate à doser est  $\text{PuO}_2^+$  puisqu'il y a interférence avec  $\text{Pu}^{3+}$  (Fig III.5). La contribution de  $\text{Pu}^{3+}$  à la densité optique mesurée à 569 nm a été évaluée lors d'une étude préliminaire sur une solution pure de  $\text{Pu}^{3+}$ . Nous utilisons la valeur de l'absorbance molaire de  $\text{PuO}_2^{2+}$  mesuré par Wagner [89 WAG]. Nous avons déterminé les absorbances molaires des autres espèces du plutonium à partir de solutions de Pu dosées au préalable par spectrométrie de masse. Ces valeurs sont cohérentes avec celles de la littérature [86 KAT], [49 CON], [61 COH] et [57 NEW]. Les coefficients d'absorption molaire utilisés sont répertoriés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3 : Absorbances molaires utilisées pour le dosage spectrophotométrique des espèces du plutonium à différents degrés d'oxydation en milieu  $\text{HClO}_4$**

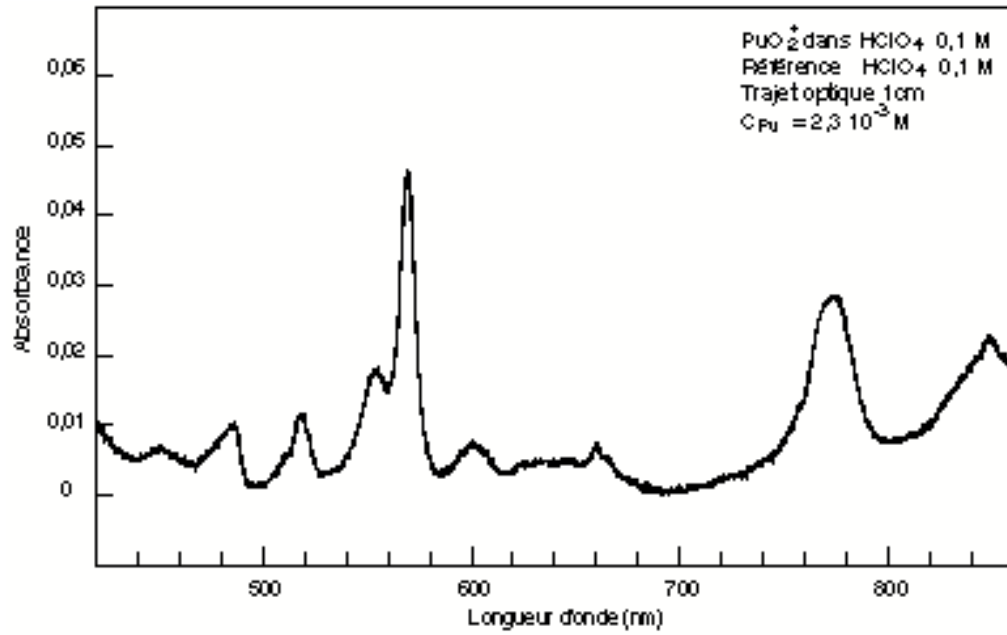
Absorption Molaire	Longueur d'onde (nm)			
	830	600	569	470
$\text{PuO}_2^{2+}$	<b>566</b>			11,5
$\text{PuO}_2^+$			<b>18,5</b>	
$\text{Pu}^{4+}$	15			<b>49,6</b>

$\text{Pu}^{3+}$	5	<b>37</b>	35	
------------------	---	-----------	----	--

Les valeurs en gras correspondent aux pics caractéristiques utilisés pour le dosage de chaque espèce. Nous mesurons les densités optiques toujours par rapport à la base du pic. A 830 nm la ligne de base est tracée entre 810 et 850 nm, à 600 nm entre 520 et 630 nm, à 569 nm entre 540 et 590 nm, à 470 nm entre 455 et 495 nm.

**Figure III.1** : Spectre d'absorption de  $\text{PuO}_2^{2+}$  à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ **Figure III.1 bis** : Spectre d'absorption de  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 

**Figure III.2**  
Spectre d'absorption de  $\text{PuO}_2^+$  à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$



**Figure III.3**  
Spectre d'absorption de  $\text{Pu}^{4+}$  à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$

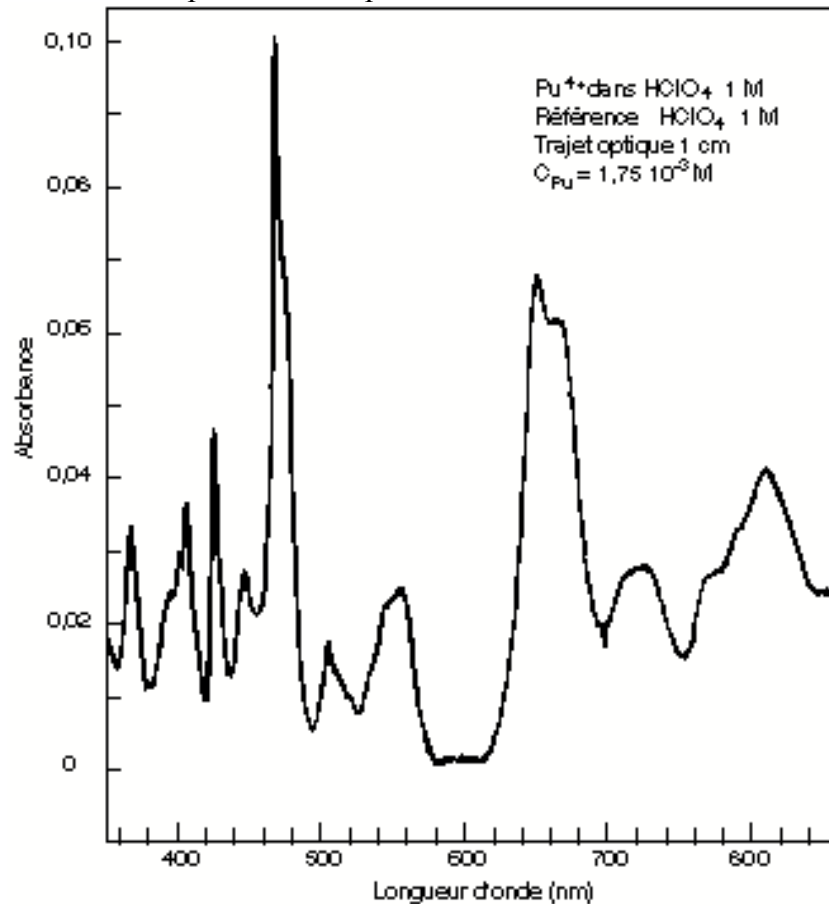
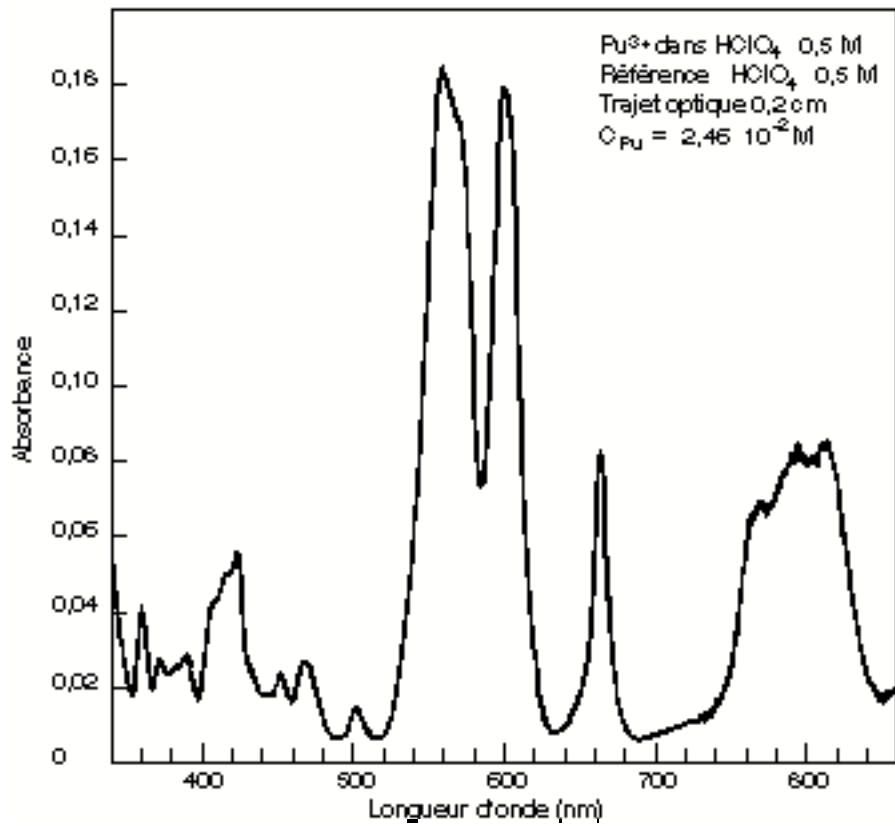
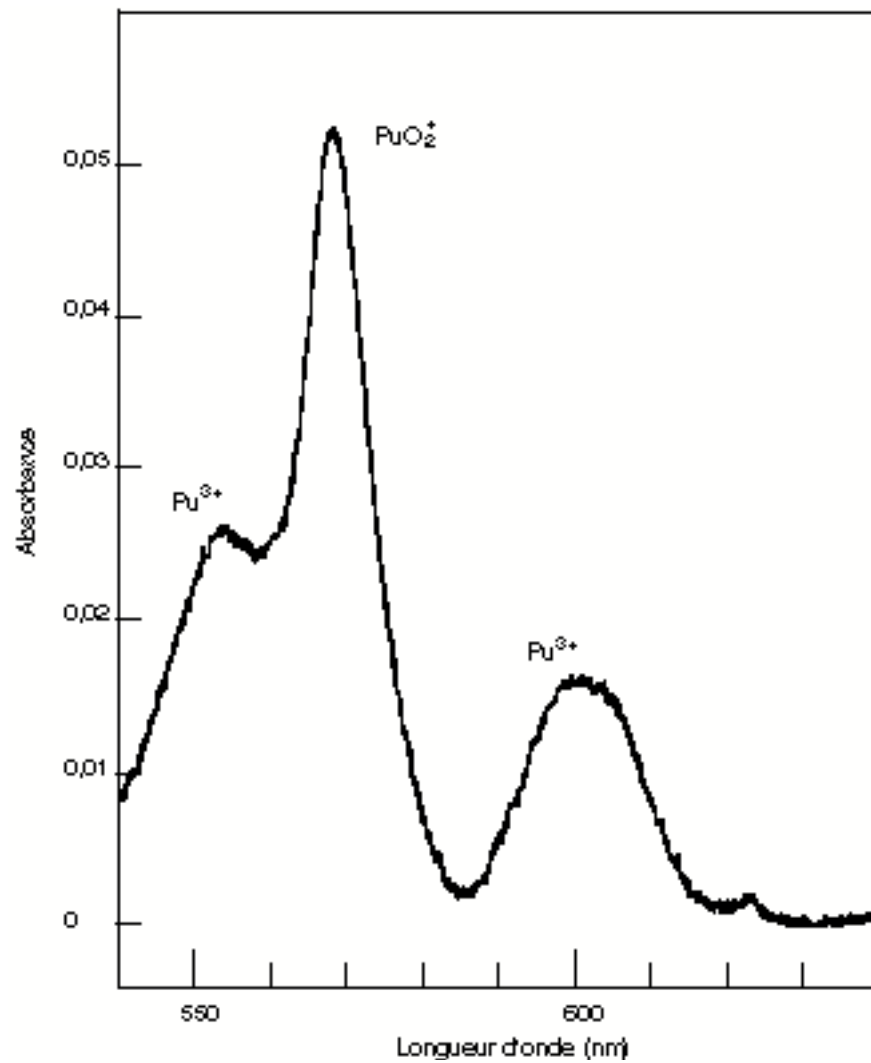


Figure III.4

Spectre d'absorption de  $\text{Pu}^{3+}$  à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 

**Figure III.5**

Mise en évidence de l'interférence pour le dosage spectrophotométrique d'un mélange des 2 espèces  $\text{PuO}_2^+$  et  $\text{Pu}^{3+}$



### III.5.3 Dismutation de $\text{PuO}_2^+$

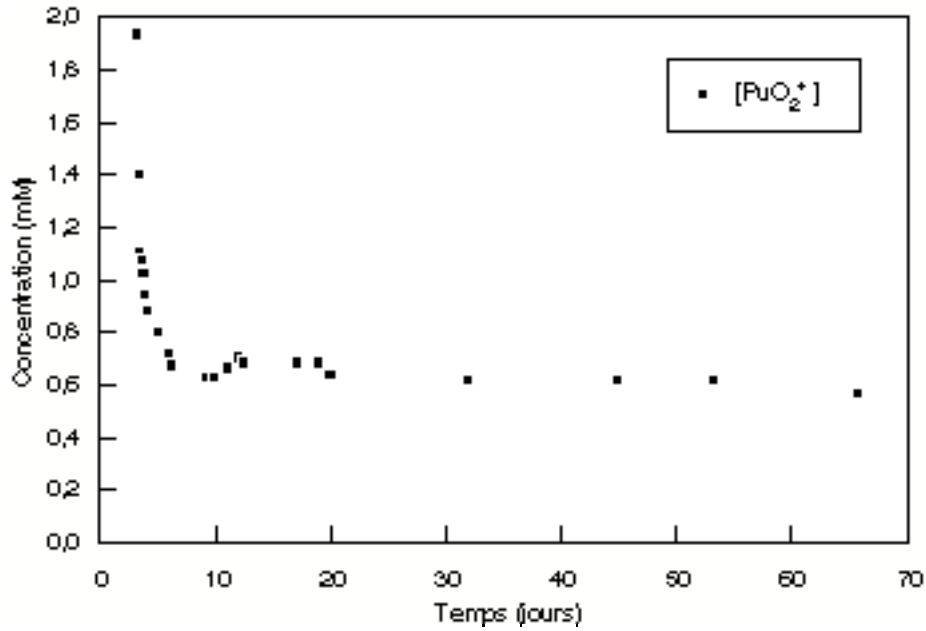
Une fois  $\text{PuO}_2^+$  préparé dans un milieu de force ionique fixée et de pH voisin de 1, l'évolution de cette solution est suivie par spectrophotométrie. Au cours du temps, les concentrations des différentes espèces sont mesurées et la constante apparente de l'équilibre calculée. Il est à noter que dans le cas de l'étude de la dismutation de  $\text{PuO}_2^+$  l'évolution est suffisamment lente pour que l'on puisse négliger l'évolution de la réaction pendant la durée de l'enregistrement des spectres des 3 espèces (environ 30 mn). Nous avons tracé l'évolution de  $[\text{Pu}^{3+}]$ ,  $[\text{PuO}_2^+]$  et  $[\text{PuO}_2^{2+}]$  ainsi que celle du rapport des concentrations:

$$Q_V = \frac{[\text{Pu}^{3+}][\text{PuO}_2^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^4[\text{PuO}_2^+]^3} \quad (\text{III.30})$$

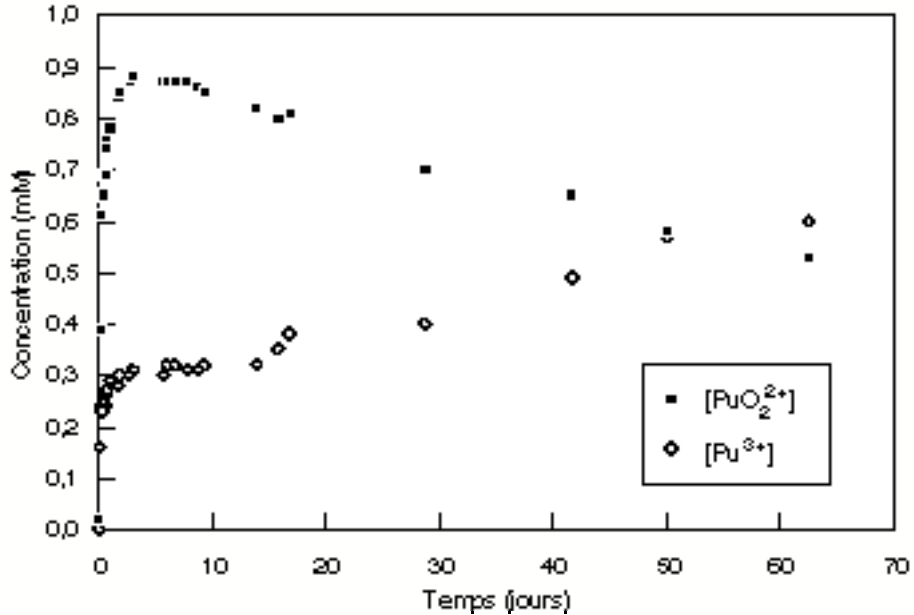
qui, à l'équilibre, mesurera la constante de dismutation  $K_V$ . Cette étude est menée à des forces ioniques de 0,1M - 0,5M - 1M - 2M et 3M en milieu perchlorique. Pour chaque force ionique les valeurs des concentrations issues du dosage sont compilées dans un tableau (cf annexe N°2). Les figures III.6 et III.7 représentent un exemple des résultats obtenus à force ionique 0,5M. On constate que les concentrations évoluent significativement dans les premières heures puis l'évolution est beaucoup plus lente.  $[\text{PuO}_2^{2+}]$  augmente, atteint un maximum et diminue linéairement en fonction du temps jusqu'à la fin de l'expérience.  $[\text{Pu}^{3+}]$  ne cesse d'augmenter, tandis que  $[\text{PuO}_2^+]$  diminue très vite au départ et ensuite très lentement. Le rapport  $Q_V$  (Figure III.8) se stabilise au bout de quelques jours (environ 10 jours pour l'exemple présenté) alors que les concentrations continuent à évoluer. Ce temps de mise à l'équilibre n'est pas constant et semble dépendre de la force ionique du milieu (Annexe N°2). En effet, plus la force ionique est élevée plus l'équilibre est rapide à atteindre. La réaction est étudiée dans le sens de la dismutation de  $\text{PuO}_2^+$  en  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{Pu}^{3+}$  c'est à dire de la formation de cations plus chargés. Les espèces chargées étant stabilisées par une augmentation de force ionique cela pourrait expliquer que la cinétique initiale soit plus rapide. La phase rapide de mise à l'équilibre est suivie par le phénomène de radiolyse qui, en milieu perchlorique, tend à réduire tout le plutonium en  $\text{Pu}^{3+}$ . Les valeurs numériques mesurées pour  $\lg K_V(I)$  sont répertoriées dans le Tableau III.4.

Au cours de chaque étude nous avons vérifié le bilan massique : pour ce faire, nous calculons la somme  $[\text{Pu}^{3+}] + [\text{PuO}_2^+] + [\text{PuO}_2^{2+}]$  (qui constitue la dernière colonne des tableaux de résultats en Annexe N°2). Cette valeur correspond à la concentration totale en plutonium mesurée par

**Figure III.6**  
Dismutation de  $\text{PuO}_2^+$  en milieu perchlorique de pH voisin de 1  
Résultats de dosage spectrophotométrique

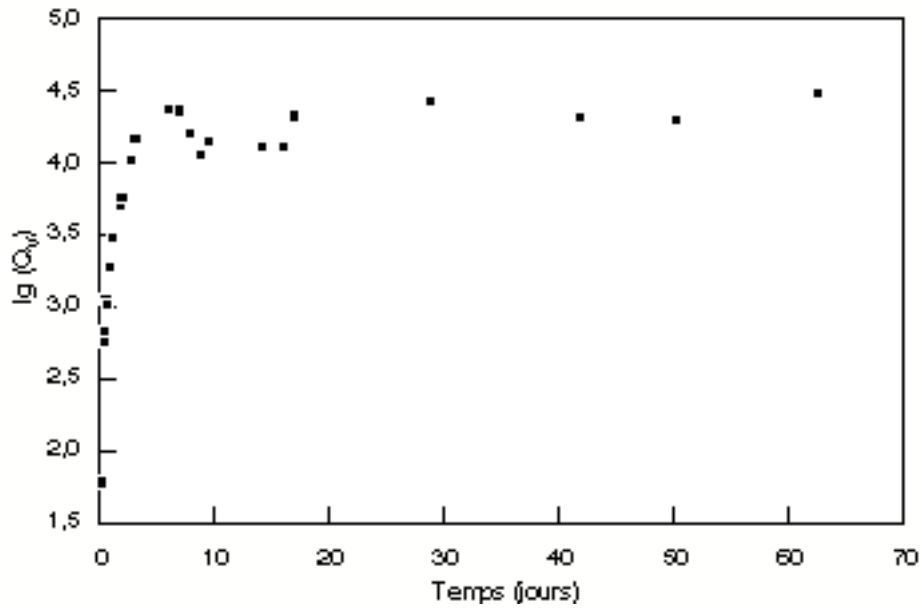


**Figure III.7**



$[\text{H}^+] = 0,1\text{M}$ ,  $[\text{ClO}_4^-] = 0,5\text{M}$

Les valeurs des points expérimentaux ainsi que les résultats des expériences menées à d'autres forces ioniques sont répertoriés en Annexe N°2.

**Figure III.8**Détermination de la constante de dismutation de  $\text{PuO}_2^+$ 

On étudie l'équilibre  $3 \text{PuO}_2^+ + 4 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{PuO}_2^{2+} + \text{Pu}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$  en milieu  $[\text{H}^+] \cdot 0,1\text{M}$ ,

$[\text{ClO}_4^-] = 0,5\text{M}$ .  $Q_V = \frac{[\text{PuO}_2^{2+}]^2 [\text{Pu}^{3+}]}{[\text{PuO}_2^+]^3 [\text{H}^+]^4}$  est calculé à partir des résultats présentés sur les

FigIII.6 et III.7.  $Q_V = K_V$  (constante de l'équilibre) au bout de 10jours environ.

spectrophotométrie et à quelques  $10^{-5}\text{M}$  près à la totalité du plutonium en solution. Elle diminue légèrement d'environ 10% du début à la fin de l'expérience. Nous avons vérifié que  $\text{Pu}^{4+}$  n'était pas détectable en solution, en enregistrant un spectre à 470 nm où cette espèce absorbe préférentiellement. La concentration de cette espèce est donc inférieure à la limite de détection qui a été estimée dans ce cas à  $2 \cdot 10^{-5}\text{M}$  : le dosage a été effectué sur l'échelle la plus sensible soit 0,02, où l'on peut déceler un pic d'absorption de 5/100 de graduation. Comme  $\text{Pu}^{4+}$  possède, à cette longueur d'onde, un coefficient d'absorption molaire de 50 environ, la limite de détection est :

$$\text{LD} = \frac{0,02 \cdot 5}{100 \cdot 50} = 2 \cdot 10^{-5}\text{M} \quad (\text{III.31})$$

Le défaut de bilan est probablement dû à une légère précipitation de  $\text{Pu}(\text{OH})_4$ . Cette espèce étant très insoluble, l'hypothèse de la précipitation n'est pas en contradiction avec la présence de  $\text{Pu}^{4+}$  en solution à une concentration inférieure à la limite de détection précédemment calculée. Comme nous dosons indépendamment chacune des espèces chimiques intervenant dans la constante  $K_V$ , ce phénomène n'introduit pas d'erreur systématique. Cela pourrait gêner l'expérience si la précipitation troublait la solution, ce qui n'a jamais été le cas.

### III.5.4 Remutation de $\text{Pu}^{4+}$

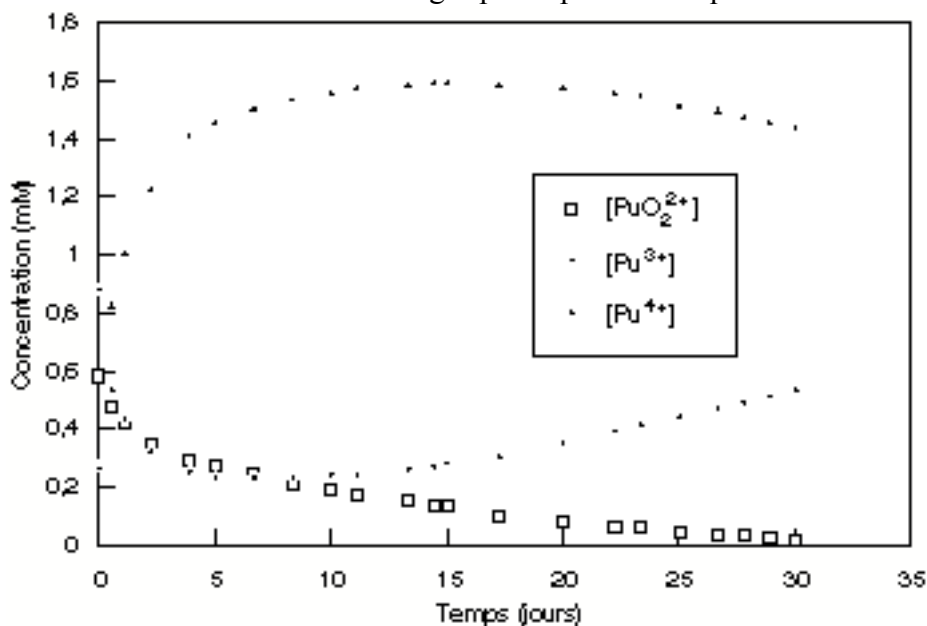
L'étude de l'équilibre entre les espèces  $\text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{3+}$  et  $\text{Pu}^{4+}$  a été menée non pas dans le sens de la dismutation mais de la "remutation", c'est à dire en mélangeant une solution de  $\text{PuO}_2^{2+}$  et une solution de  $\text{Pu}^{3+}$  (cf § III.3.1). Une des conditions essentielles pour réaliser cette expérience sans être gêné par la précipitation de l'hydroxyde de Pu(IV) est de se placer en milieu très acide. Nous avons donc réalisé cette expérience en milieu  $\text{HClO}_4$  1M.

Au cours de la manipulation il apparaît  $\text{Pu}^{4+}$  mais  $\text{PuO}_2^+$  n'est jamais détectable. La réaction est suivie pendant 55 jours.  $\text{PuO}_2^{2+}$  (Figure III.9) décroît sans discontinuer. Au bout de 30 jours il n'est plus détectable par spectrophotométrie.  $\text{Pu}^{3+}$  (Figure III.9) décroît dans un premier temps durant une semaine, se stabilise, puis se met à croître jusqu'à la fin de l'expérience. Inversement, la concentration de  $\text{Pu}^{4+}$  augmente au départ, se stabilise puis diminue (Figure III.9). Toutefois, pendant 30 jours environ, il existe en solution un mélange de trois espèces de plutonium, ce qui permet de mesurer le rapport:

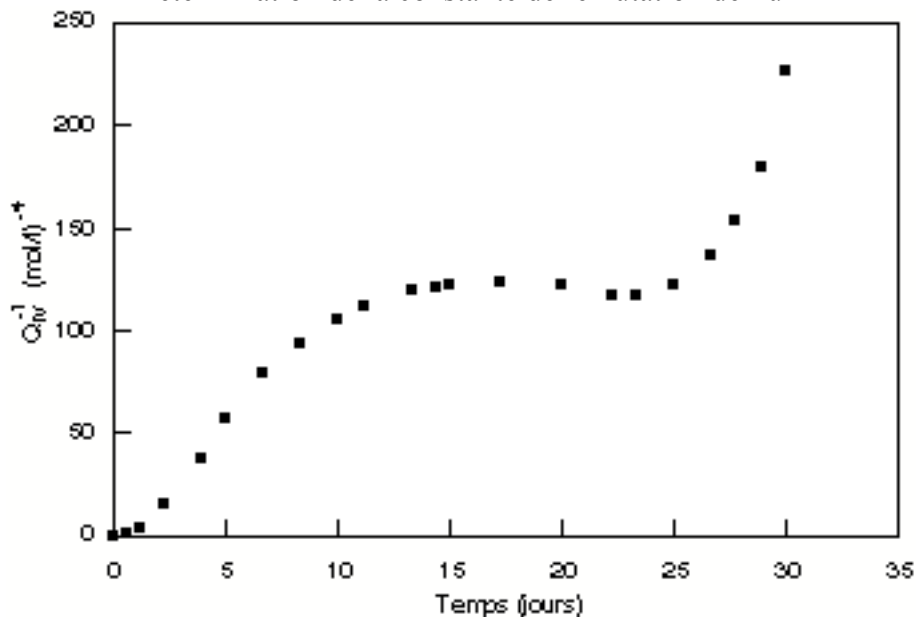
$$Q_{\text{IV}} = \frac{[\text{Pu}^{3+}]^2 [\text{PuO}_2^{2+}] [\text{H}^+]^4}{[\text{Pu}^{4+}]^3} \quad (\text{III.32})$$

qui à l'équilibre sera pris égal à la constante de dismutation apparente  $K_{\text{IV}}$ . A la différence de l'expérience précédente, l'évolution des concentrations est trop rapide pour négliger le temps de

**Figure III.9**  
Remutation de  $\text{Pu}^{4+}$  en milieu perchlorique de pH voisin de 0  
Résultats de dosage spectrophotométrique



**Figure III.10**  
Détermination de la constante de remutation de  $\text{Pu}^{4+}$



On étudie l'équilibre  $\text{PuO}_2^{2+} + 2 \text{Pu}^{3+} + 4 \text{H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{Pu}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$  en milieu  $\text{HClO}_4$  voisin de

1M.  $Q_{\text{IV}} = \frac{[\text{PuO}_2^{2+}] [\text{Pu}^{3+}]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Pu}^{4+}]^3}$  est calculé à partir des résultats de Fig III.9.

$Q_{\text{IV}} = K_{\text{IV}}$  (constante de l'équilibre) au bout de 10 jours et pendant 15 jours environ.

dosage. On mesure donc au moment où l'on dose chaque espèce, le temps écoulé depuis le mélange de  $\text{PuO}_2^{2+}$  et de  $\text{Pu}^{3+}$  (considéré comme étant l'origine), puis on interpole les concentrations pour calculer la valeur de  $Q_{IV}$  à un instant donné.

Les mesures effectuées sont compilées et nous avons tracé les représentations de chacune des espèces et du rapport en fonction du temps (cf Annexe N°1 et Figure III.9 et III.10). On constate qu'après quelque temps, le système semble avoir atteint un équilibre. Ensuite la radiolyse semble devenir la réaction prépondérante et réduire  $\text{Pu}^{4+}$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$  en  $\text{Pu}^{3+}$ . Les concentrations de  $\text{Pu}^{4+}$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$  deviennent de plus en plus difficiles à mesurer ce qui affecte le calcul  $K_{IV}$ . Nous déterminons :

$$\lg K_{IV}(1M) = -2,09 \pm 0,5 \quad (\text{III.33})$$

### III.6 Exploitation des résultats

#### III.6.1 Détermination de la constante standard $K_V^\circ$

Nous disposons des valeurs des constantes de dismutation de  $\text{PuO}_2^+$  à 5 forces ioniques différentes (Tableau III.4).

**Tableau III.4**

#### Résultats expérimentaux obtenus pour $\lg K_V(I)$ à différentes forces ioniques en milieu perchlorique

I(M)	0,1	0,5	1	2	3
$\lg K_V$ avec $K_V$ en $(\text{mol/l})^{-4}$	$3,4 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,5$	$4,9 \pm 0,5$	$4,9 \pm 0,5$
I (mol/kg)	0,10	0,51	1,05	2,21	3,50
$\lg K_V$ avec $K_V$ en $(\text{mol/kg})^{-4}$	$3,4 \pm 0,5$	$4,3 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,5$

La formule (III.25) appliquée à la constante  $K_V(I)$  s'écrit selon l'expression :

$$= \lg K_V^0 + 10 D - \Delta \varepsilon m \quad \lg K_V(I) \quad (\text{III.34})$$

L'extrapolation à force ionique nulle (Figure III.11) est réalisée en traçant

$$K_V(I) - 10 D \quad Y_K = \lg \quad (\text{III.35})$$

en fonction de la force ionique, soit  $m_{\text{ClO}_4}$ . Sans ambiguïté, l'ordonnée à l'origine

correspond au logarithme décimal de la constante standard, par contre, pour la pente de la droite il est nécessaire d'explicitier les équations. En effet, l'équilibre de dismutation faisant intervenir dans le bilan deux molécules d'eau, l'écriture est légèrement différente. La constante standard s'écrit par définition :

$$\frac{a_{\text{VI}}^2 a_{\text{III}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{V}}^3 a_{\text{H}^+}^4} \quad K_{\text{V}}^0 = \quad \text{(III.36)}$$

Par conséquent, la relation entre constante standard et constante apparente s'écrit :

$$K_{\text{V}}^0 * \frac{\gamma_{\text{V}}^3 \gamma_{\text{H}^+}^4}{\gamma_{\text{VI}}^2 \gamma_{\text{III}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad K_{\text{V}}(\text{I}) = \quad \text{(III.37)}$$

En utilisant la loi empirique [87 ROBa] selon laquelle :

$$\lg a_{\text{H}_2\text{O}} = p \text{ m où } p \text{ est un coefficient ne dépendant que de la nature de}$$

l'électrolyte ( pour l'acide perchlorique  $p = -0,0165$  )

et la S.I.T., l'expression de  $\Delta\varepsilon$  intervenant dans l'équation (III.34) est la suivante :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(\text{PuO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) + \varepsilon(\text{Pu}^{3+}, \text{ClO}_4^-) \quad 2$$

$$(2 * 0,0165) - 3 \varepsilon(\text{PuO}_2^+, \text{ClO}_4^-) - 4 \varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) \quad \text{(III.38)}$$

L'exploitation des résultats selon les équations précédentes permet d'obtenir les valeurs du Tableau III.5 ainsi que la Figure III.12.

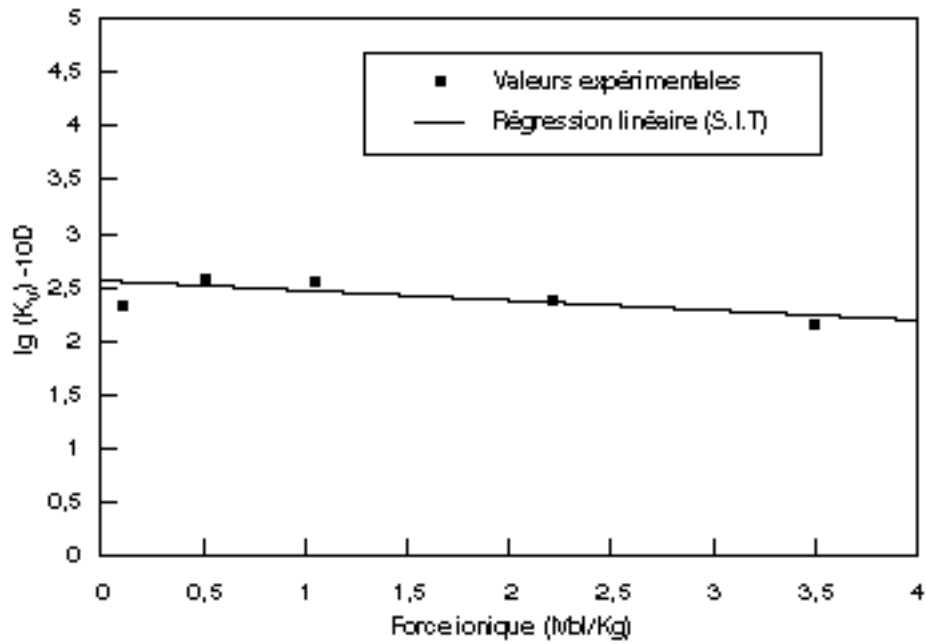
**Tableau III.5**

**Extrapolation à force ionique nulle  
à partir des résultats du Tableau III.4 en utilisant la S.I.T.**

$\lg(K_{\text{V}}^0)$	$\Delta\varepsilon$ (kg/mol)
$2,6 \pm 0,5$	$0,09 \pm 0,1$

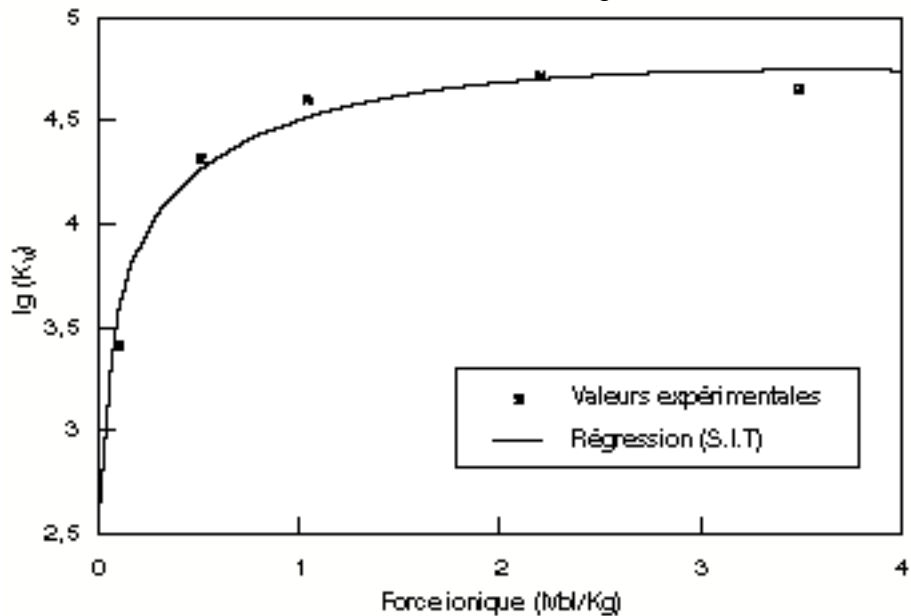
### III.6.2 Comparaison des 2 séries d'expériences ayant permis de mesurer $K_{\text{IV}}$ et $K_{\text{V}}$

Il est possible de calculer les potentiels irréversibles du système du plutonium en utilisant les potentiels réversibles (Tableau III.6) et l'une des constantes  $K_{\text{IV}}$  ou  $K_{\text{V}}$  (cf § III.3.2). Ainsi les résultats des 2 séries d'expériences décrites précédemment peuvent être comparés (Tableau III.7).

**Figure III.11**Détermination de la constante standard,  $K_V^0$ , selon la S.I.T.

$\lg K_V$  : valeurs expérimentales déterminées à différentes forces ioniques

$\lg K_V^0$  (ordonnée à l'origine) =  $2,6 \pm 0,5$  et  $(-\Delta\epsilon)$  (pente de la droite) =  $-0,09 \pm 0,1 \text{ kg/mol}$

**Figure III.12**Résultats de mesure de la constante de dismutation,  $K_V$ , à différentes forces ioniques

Pour vérifier la cohérence des 2 expériences nous utilisons aussi l'équation (III.9) :

$$\begin{aligned}
 & A [\lg K_{IV} + \lg K_V] \\
 & = 160 \pm 58 \text{ mV [ce travail] (III.39)} \\
 & 3 [E^0 (\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) - E^0(\text{PuO}_2^{2+}/ \text{PuO}_2 \\
 & \text{+})] \\
 & = 54 \pm 42 \text{ mV [89 RIG] (III.40)} \\
 & \text{ou si nous utilisons les potentiels} \\
 & \text{réversibles déterminés dans ce travail (Chapitre IV)} \\
 & 3 [E^0 (\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) - E^0(\text{PuO}_2^{2+}/ \text{PuO}_2 \\
 & \text{+})] \\
 & = 180 \pm 42 \text{ mV [ce travail] (III.41)}
 \end{aligned}$$

Les calculs (Tableau III.7 , eq (III.39) et (III.40)) montrent que les déterminations des constantes  $K_{IV}$  et  $K_V$  faites en milieu perchlorique de force ionique 1M sont cohérentes puisque les différences entre les valeurs des potentiels calculés à partir de l'une ou l'autre des 2 constantes est compatible avec l'incertitude. Quoiqu'il en soit il peut exister une erreur systématique dans ce genre d'expérience car l'effet de la radiolyse accroît probablement la concentration de certaines espèces du plutonium par rapport aux conditions d'équilibre. Expérimentalement, dans nos conditions opératoires, la radiolyse a pour conséquence la réduction du plutonium aux degrés d'oxydation 6, 5 et 4 en  $\text{Pu}^{3+}$ . Ainsi, dans une solution de  $\text{PuO}_2^{2+}$  dont on vérifie la composition périodiquement par spectrophotométrie, apparaît du  $\text{Pu}^{3+}$  au bout de quelques jours. Par conséquent, lors de l'étude de la remutation de  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $[\text{Pu}^{3+}]_{\text{mesuré}}$  devrait être supérieure à  $[\text{Pu}^{3+}]_{\text{équilibre}}$  et donc  $K_{IV}$  surestimé. Un raisonnement analogue indique que lors de l'étude de la dismutation de  $\text{PuO}_2^+$ ,  $[\text{PuO}_2^+]_{\text{mesuré}}$  est supérieur à  $[\text{PuO}_2^+]_{\text{équilibre}}$  et donc  $K_V$  surestimé. Les potentiels irréversibles sont alors (cf eq III.3 à III.6 et III.10 à III.13 ) sous-estimés quand on les calcule à partir de  $K_{IV}$  et surestimés quand on les calcule à partir de  $K_V$ . On ne trouve pas de différence significative (Tableau III.7.) il semble donc que la cause principale d'incertitude ne soit pas un écart à l'équilibre pendant les deux expériences.

**Tableau III.6**

**Potentiels rédox des couples réversibles du plutonium en milieu acide à 20°C**

I (mol/l)	E( $\text{PuO}_2^{2+}/ \text{PuO}_2^+$ ) (mV)		E( $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ ) (mV)	
	[89 RIG]	[ce travail]	[89 RIG]	[ce travail]
0	954 ± 10	938 ± 10	1015 ± 10	1036 ± 10
0,5	933 ± 7	918 ± 7	954 ± 7	
1	941 ± 7	912 ± 7	959 ± 7	972 ± 7
2	951 ± 7	919 ± 7	988 ± 7	
3	967 ± 7	944 ± 7	1017 ± 7	997 ± 7

Remarque : La description et l'interprétation des expériences ayant permis de remesurer les

potentiels des couples réversibles du plutonium sont détaillées au Chapitre

IV

Tableau III.7

**Potentiels des couples irréversibles du plutonium  
calculés à partir  $K_V$  ou  $K_{IV}$  et des valeurs des potentiels  
des couples réversibles ([89 RIG] ou [ce travail])**

Force ionique	Potentiels (mV/ENH) des couples irréversibles déduits des constantes :					
	$K_V$				$K_{IV}$	
	[89 RIG]		[ce travail]		[89 RIG]	[ce travail]
	0 M	1M	0 M	1M	1 M	1 M
$E(\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+})$	$999 \pm 35$	$1073 \pm 30$	$965 \pm 35$	$1022 \pm 35$	$1020 \pm 22$	$1033 \pm 22$
$E(\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{3+})$	$1004 \pm 20$	$1035 \pm 17$	$988 \pm 20$	$1006 \pm 20$	$1000 \pm 17$	$1013 \pm 17$
$E(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+})$	$1044 \pm 60$	$1205 \pm 50$	$991 \pm 60$	$1134 \pm 60$	$1099 \pm 50$	$1154 \pm 50$
$E(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{3+})$	$1030 \pm 25$	$1082 \pm 22$	$1014 \pm 25$	$1053 \pm 22$	$1029 \pm 30$	$1063 \pm 30$

### III.6.3 Comparaison avec les coefficients d'activité de la littérature

L'extrapolation à force ionique nulle des mesures de  $K_V$  à différentes forces ioniques a permis de déterminer (en utilisant la S.I.T.) le paramètre  $\Delta\varepsilon$  :

$$\Delta\varepsilon = 2 \varepsilon(\text{PuO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) + \varepsilon(\text{Pu}^{3+}, \text{ClO}_4^-) + 2 p - 3 \varepsilon(\text{PuO}_2^+, \text{ClO}_4^-) - 4 \varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) \quad (\text{III.42})$$

D'autre part nous pouvons estimer cette valeur en utilisant les coefficients d'interaction spécifique connus et publiés et en faisant l'approximation que les actinides de même degré d'oxydation ont le même coefficient d'interaction. Ainsi nous supposons :

$$\begin{aligned} \varepsilon(\text{PuO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) &\cdot \varepsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) &= 0.46 \pm 0.03 \\ [92 \text{ GRE}](\text{III.43}) & & \\ \varepsilon(\text{Pu}^{3+}, \text{ClO}_4^-) &\cdot \varepsilon(\text{Am}^{3+}, \text{ClO}_4^-) &= 0.47 \pm 0.03 \\ [92 \text{ GRE}](\text{III.44}) & & \\ \lg(a_{\text{H}_2\text{O}}) &\cdot p \text{ I} &= -0.0165 \text{ I dans} \\ \text{NaClO}_4 & & \\ & & \\ \varepsilon(\text{PuO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) - \varepsilon(\text{PuO}_2^+, \text{ClO}_4^-) & &= 0.29 \pm 0.05 \\ [89 \text{ RIG}](\text{III.45}) & & \\ \varepsilon(\text{PuO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) - \varepsilon(\text{PuO}_2^+, \text{ClO}_4^-) & &= 0,22 \pm 0.1 \\ (\text{ce travail}) & & \end{aligned}$$

$$\varepsilon (\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) = 0,14 \pm 0.02$$

[92 GRE](III.46)

*Remarque : pour les coefficients d'interaction spécifique déterminés par analogie avec les autres actinides, on rajoute une incertitude de 0,05. Tous les coefficients d'interaction spécifique sont exprimés en (kg/mol).*

On obtient par le calcul :  $\Delta\varepsilon_{\text{estimé}} = 0,29 \pm 0,33$  à partir de [89 RIG]  
 $\Delta\varepsilon_{\text{estimé}} = 0,08 \pm 0,48$  (ce travail)  
 qui est compatible avec  $\Delta\varepsilon = 0,09 \pm 0,1$  obtenu par régression  
 linéaire  
 à partir de nos mesures de  $K_V$ , compte tenu des incertitudes.

### III.6.4 Comparaison avec les constantes d'équilibre de la littérature

Nous avons réalisé une étude bibliographique sur les déterminations des potentiels irréversibles ou des constantes thermodynamiques permettant de calculer ces derniers (cf § III.1). Nous comparons maintenant nos résultats aux valeurs précédemment publiées (Tableau III.8).

Les résultats [53 RAB] et [ce travail] concernant la détermination de  $K_{IV}$  sont très proches. La méthodologie et le traitement des données sont totalement différents, cependant la réaction chimique étudiée étant la même ces deux études pourraient faire l'objet de la même erreur systématique (cf § III.6.2). Les valeurs des autres résultats devraient être compatibles, compte tenu des incertitudes.

**Tableau III.8**

**Comparaison entre les valeurs  $K_{IV}$  et  $K_V$  déterminées dans ce travail et relevées dans la littérature**

Constante	Littérature	Ce travail
$\lg K_V$ (1M)	5,53 [49 KAS]	$4,84 \pm 0,5$
$\lg K_{IV}$ (1M)	-2,05 [53 RAB]	$-2,09 \pm 0,5$

### III.7 Discussion

Nous avons mis au point des conditions expérimentales permettant de produire  $\text{PuO}_2^+$  avec une pureté de 95%, par électroréduction d'une solution de  $\text{PuO}_2^{2+}$ . De plus, dans une solution millimolaire en plutonium et décimolaire en acide perchlorique,  $\text{PuO}_2^+$  est suffisamment stable pour être détectable par spectrophotométrie pendant un mois environ.

En étudiant l'équilibre de dismutation de  $\text{PuO}_2^+$  en  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{Pu}^{3+}$ , à pH voisin de 1 en milieux perchloriques de force ionique allant de 0,1 à 3M, et en utilisant la théorie de l'interaction spécifique pour extrapoler à  $I=0$ , nous avons mesuré les différentes constantes apparentes de dismutation  $K_V(I)$  et évalué la correction due aux coefficients d'activité et la constante standard  $K_V^0$ . A partir de cette dernière et des potentiels des couples  $\text{PuO}_2$

$^{2+}/\text{PuO}_2^+$  et  $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$  nous avons calculé les potentiels des couples irréversibles. De plus, les résultats expérimentaux obtenus en étudiant la formation de  $\text{Pu}^{4+}$  sont compatibles avec les précédents. Nos résultats confirment les calculs qui prédisent que  $\text{PuO}_2^+$  est une espèce stable dans des solutions aqueuses acides ou neutres, légèrement oxydantes.

Au cours des expériences réalisées, nous avons contrôlé le bilan massique en plutonium. Nous expliquons une légère perte de masse en solution aqueuse par la précipitation de l'hydroxyde de plutonium. Ce fait expérimental permet de supposer que la solubilité du  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  est essentiellement due à  $\text{PuO}_2^+$  et non pas à  $\text{Pu}^{4+}$  (ou à des hydroxydes solubles de  $\text{Pu}(\text{IV})$ ), contrairement à ce qui est souvent admis dans les publications interprétant l'hydrolyse de  $\text{Pu}(\text{IV})$  à partir de  $\text{PuOH}^{3+}$ . Parmi tous les travaux réalisés sur ce sujet, dans une seule publication [84 RAI] l'auteur considère que la solubilité du plutonium en milieu faiblement acide dépend du potentiel d'oxydo-réduction de la solution. Ainsi, l'auteur a simultanément mesuré le potentiel de la solution et dosé les différentes espèces solubles en équilibre avec l'hydroxyde de  $\text{Pu}(\text{IV})$ .

Les calculs thermodynamiques montrent que le  $\text{Pu}(\text{V})$  devrait être stable également en solution alcaline de force ionique élevée ( $I > 1\text{M}$  et  $[\text{CO}_3^{2-}] > 0,1\text{M}$ ) sous forme de complexes carbonates : essentiellement  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ . Des expériences du même genre que celles décrites ci-dessus (c'est à dire étude de la dismutation de  $\text{Pu}(\text{V})$  en  $\text{Pu}(\text{VI})$  et  $\text{Pu}(\text{IV})$  en milieu carbonate cette fois) semblent envisageables pour mesurer la constante de dismutation (§VII.2). Pour exploiter correctement ces expériences, il est nécessaire de préciser la chimie du plutonium IV et VI en milieu carbonate (Chapitres V, VI et § VII.1).

La précision avec laquelle nous avons mesuré  $\lg K_{\text{IV}}$  et  $\lg K_{\text{V}}$  (0,5 unité  $\lg$ ) induit des incertitudes de quelques dizaines de mV sur les potentiels des couples irréversibles (Tableau III.7). Il est possible que des mesures à plus haute température permettent d'atteindre plus facilement l'équilibre. C'est ce genre de mesures que nous envisageons de réaliser (Chapitre IV) afin de redéterminer les potentiels des couples réversibles.



## IV Mesure des potentiels des couples $AnO_2^{2+} / AnO_2^+$ et $An^{4+} / An^{3+}$ (An = U et Pu) . Influence de I et T.

### IV.1 Introduction

Dans le cadre de l'étude du comportement des transuraniens dans le milieu naturel ou les stockages de déchets nucléaires, il est important de pouvoir calculer les valeurs des constantes thermodynamiques à une force ionique plus faible que celle du milieu d'étude et à une température plus élevée que la température ambiante. Pour cela il faut avoir "balayé" un certain domaine expérimental, décelé un mode variation de la constante en question, modélisable à l'aide d'une théorie.

Des études faites au laboratoire [87 RIG], [87 ROB a], [89 RIG], [89 RIG a] ont permis de déterminer les potentiels des couples réversibles  $AnO_2^{2+} / AnO_2^+$  et  $An^{4+} / An^{3+}$  et ont montré que pour ces couples, la polarographie et la voltammétrie cyclique conduisent à des résultats équivalents. D'autre part, ces potentiels sont en accord avec ceux retenus par la Thermodynamic Data Bank de L'A.E.N - O.C.D.E . pour l'uranium [92 GRE].

Dans ce chapitre nous mesurons les potentiels des couples réversibles de l'uranium puis du plutonium en milieu perchlorique. Les deux objectifs de cette série d'expériences sont :

- d'une part de valider le mode opératoire avant d'étudier de la même façon des systèmes non totalement réversibles comme les couples  $MO_2(CO_3)_3^{4-} / MO_2(CO_3)_3^{5-}$  de l'uranium et du plutonium,
- d'autre part d'évaluer l'influence couplée des deux paramètres force ionique et température.

Par ailleurs, la revue en cours au sein de la TDB sur les "espèces aquo" du plutonium a mis en évidence certaines incertitudes sur les valeurs des potentiels d'oxydo-réduction - notamment ceux du couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  - nous cherchons donc également à vérifier la précision des déterminations précédentes.

### IV.2 Méthodologie

#### IV.2.1 Influence de la force ionique

Le potentiel de demi-vague, noté  $E_{1/2}(T,I)$ , mesuré par voltammétrie cyclique est la demi-somme des potentiels des pics d'oxydation et de réduction : c'est une bonne approximation [87 RIG], [89 RIG] et [89 RIG a] du potentiel de la solution quand  $[Ox] = [Red]$  :

$$E_{1/2}(T,I) = E_{O/R}(T,I) - E_{Ref}(T,I) \quad (IV.1)$$

$E_{O/R}(T,I)$  (resp.  $E_{Ref}(T,I)$ ) étant le potentiel formel du couple O/R (resp. de l'électrode de référence Ag/AgCl) mesuré par rapport à ENH dans un milieu de force ionique I et de température T.

Pour modéliser l'influence de la force ionique sur les résultats des potentiels des systèmes du plutonium que nous mesurons, et les extrapoler à force ionique nulle (et ainsi déterminer le potentiel standard) nous utilisons la théorie de l'interaction spécifique, S.I.T.,

et la loi de Nernst pour chaque couple oxydo-réducteur (couple étudié et couple de la référence). Dans ce chapitre, nous explicitons dans les expressions établies au § III.3.3 la dépendance vis à vis de la température. L'expression du potentiel du couple O/R (eq III.19) exprimé en fonction de la force ionique selon la S.I.T., s'écrit alors :

$$E_{O/R}(T,I) = E_{O/R}(T,0) + \frac{A(T)}{n} [-\Delta z^2 D(T,I) + \Delta \varepsilon(T)m] \quad (IV.2)$$

*Remarques :  $A(T) = (RT \ln 10)/F$ . Par ailleurs, en milieu acide les couples du plutonium ne font intervenir que des cations. L'expression de la S.I.T. permettant d'exprimer le potentiel d'un de ces couples est relativement simple puisqu'en solution il n'existe qu'un seul anion en concentration importante :  $ClO_4^-$ . Ainsi, les coefficients d'interaction spécifique,  $\varepsilon$ , à prendre en compte sont uniquement ceux des cations non complexés du plutonium en présence de l'anion perchlorate, et la molalité  $m$ , intervenant dans l'équation IV.2 correspond à la molalité en ion perchlorate.*

L'expression du potentiel de l'électrode de référence Ag/AgCl en utilisant la S.I.T. (Chapitre VIII) est différente suivant que celle-ci est directement plongée dans la solution où il existe en plus les ions  $H^+$  ou bien utilisée dans un compartiment séparé où les principaux cations sont les ions sodium. Dans ce dernier cas, la différence de potentiel entre les deux solutions n'est pas rigoureusement nulle : il existe un "potentiel de jonction".

#### IV.2.1.1 Couple $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$

Dans ce cas, l'électrode de référence est plongée dans un compartiment séparé rempli d'une solution de perchlorate de sodium (de même force ionique que la solution de plutonium) à laquelle on ajoute du chlorure de sodium en concentration 0,02 mol/kg.

$$E_{Ref}(T,I) = E_{Ag/AgCl}(T,0) - A(T) [\lg m_{Cl^-} - D(T,I) + \varepsilon(Na^+, Cl^-)(T) m_{Na^+}] \quad (IV.3)$$

Nous avons les relations suivantes entre les concentrations des ions présents dans la solution de référence et ceux de la solution de travail :

$$\begin{aligned} C_{(NaClO_4)_{Ref}} &= [Na^+]_{Ref} \cdot [ClO_4^-]_{Ref} \quad (\text{car } [Cl^-]_{Ref} \ll [ClO_4^-]_{Ref}) \\ &= (C_{HClO_4} + C_{NaClO_4})_{Travail} \\ &= [ClO_4^-]_{Travail} \end{aligned}$$

Nous notons  $m$  la molalité de l'anion perchlorate dans la solution de travail.

Ainsi, en reportant (IV.2) et (IV.3) dans (IV.1) on obtient l'expression du potentiel mesuré  $E_{1/2}(T,I)$  :

$$E_{1/2}(T,I) = E_{O/R}(T,0) - E_{Ag/AgCl}(T,0) + A(T) \lg m_{Cl^-} + A(T) [-4D(T,I) + (\Delta \varepsilon(T) + \varepsilon(Na^+, Cl^-)(T)) m] \quad (IV.4)$$

En portant les variations de l'expression  $Y_{1/2}(T,I) = \frac{E_{1/2}(T,I)}{A(T)} + 4D(T,I)$  en fonction de  $m$ , on doit obtenir, si la théorie de l'interaction spécifique est vérifiée, une droite de pente

$$[\Delta\varepsilon + \varepsilon(Na^+, Cl^-)](T) \quad (IV.5)$$

et d'ordonnée à l'origine :

$$Y_{1/2}(T,0) = \frac{E_{O/R}(T,0) - E_{Ag/AgCl}(T,0)}{A(T)} + \lg m_{Cl^-} \quad (IV.6)$$

A chaque température de travail on peut calculer, après régression linéaire, la valeur du potentiel à force ionique nulle mesuré par rapport à ENH :  $E_{O/R}(T,0)$ . En effet  $\lg m_{Cl^-}$  est une donnée expérimentale et  $E_{Ag/AgCl}(T,0)$  est connu [85 BAR]. D'autre part à 25°C, connaissant la valeur de  $\varepsilon(Na^+, Cl^-)$  on peut déduire de l'expression de la pente de régression (IV.5) la grandeur suivante :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(PuO_2^{2+}, ClO_4^-) - \varepsilon(PuO_2^+, ClO_4^-) \quad (IV.7)$$

par contre à  $T=25^\circ C$ , les valeurs de  $\varepsilon(Na^+, Cl^-)$  n'étant pas connues nous n'avons pas accès à l'expression (IV.7).

#### IV.2.1.2 Couple $Pu^{4+} / Pu^{3+}$

Dans ce cas, l'électrode de référence est plongée directement dans la solution de travail qui est constituée d'un mélange de  $HClO_4$  et  $NaClO_4$ . L'expression de son potentiel fait donc intervenir un terme supplémentaire par rapport à l'équation IV.3 :

$$E_{Ref}(T,I) = E_{Ag/AgCl}(T,0) - A(T)[\lg m_{Cl^-} - D(T,I) + \varepsilon(Na^+, Cl^-)(T) m_{Na^+} + \varepsilon(H^+, Cl^-)(T) m_{H^+}] \quad (IV.8)$$

En reportant (IV.2) et (IV.8) dans (IV.1) on obtient l'expression du potentiel mesuré  $E_{1/2}(T,I)$

$$E_{1/2}(T,I) = E_{O/R}(T,0) - E_{Ag/AgCl}(T,0) + A(T)\lg m_{Cl^-} + A(T)[-8D(T,I) + \Delta\varepsilon(T) m_{ClO_4^-} + \varepsilon(Na^+, Cl^-)(T) m_{Na^+} + \varepsilon(H^+, Cl^-)(T) m_{H^+}] \quad (IV.9)$$

$m_{H^+}]$

qui peut aussi s'écrire:

$$\frac{E_{1/2}(T,I)}{A(T)} + 8D(T,I) = \frac{E_{O/R}(T,0) - E_{Ag/AgCl}(T,0)}{A(T)} + \lg m_{Cl^-} + \Delta\varepsilon(T) m_{ClO_4^-} + \varepsilon(Na^+, Cl^-)(T) m_{Na^+} + \varepsilon(H^+, Cl^-)(T) m_{H^+} \quad (IV.10)$$

Si l'on simplifie l'écriture en prenant des notations similaires au couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  :

$$Y_{1/2}(T,I) = \frac{E_{1/2}(T,I)}{A(T)} + 8D(T,I) \quad (IV.11)$$

$$Y_{1/2}(T,0) = \frac{E_{O/R}(T,0) - E_{Ag/AgCl}(T,0)}{A(T)} + \lg m_{Cl^-} \quad (IV.12)$$

l'expression devient :

$$Y_{1/2}(T,I) = Y_{1/2}(T,0) + \Delta\varepsilon(T) m_{ClO_4^-} + \varepsilon(Na^+,Cl^-)(T) m_{Na^+} + \varepsilon(H^+,Cl^-)(T) m_{H^+} \quad (IV.13)$$

Pour ne pas risquer d'hydrolyser  $Pu^{4+}$ , nous n'avons pas mesuré le potentiel du couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  à force ionique  $I = 0,5M$ . Toutes les expériences sont faites dans des milieux  $HClO_4$  1M,  $NaClO_4$  xM. Dans l'expression (IV.13) il existe par conséquent une relation simple entre les molalités des différents ions :

$$m_{ClO_4^-} = m_{Na^+} + m_{H^+} \quad (IV.14)$$

Cependant, il s'agit de la molarité et non de la molalité de  $H^+$  qui est égale à l'unité. Ceci ne simplifie donc pas suffisamment l'expression pour utiliser la S.I.T. comme précédemment : il n'est pas possible de réaliser une régression linéaire en fonction de la force ionique. Pour pouvoir interpréter les résultats nous avons fait certaines approximations qui consistent à linéariser d'une part le coefficient  $p(I)$  (IV.15) et (IV.16), de conversion molalité-molarité en fonction de la force ionique, d'autre part la variation des coefficients d'interaction avec la température (IV.21 et IV.22). Connaissant les valeurs de  $p(I)$  [76 BAE] et [88 HAN] selon lesquelles:

$$m_{H^+} = p(I) [H^+] \quad (IV.15)$$

$$\text{et } p(I) = p_0 + q m_{ClO_4^-} \quad (IV.16)$$

on calcule les facteurs  $p_0$  et  $q$  à  $25^\circ C$  qui est la température de préparation des solutions.

On obtient :

$$p_0 = 1,00113 \quad (IV.17)$$

$$q = 0,04719 \quad (IV.18)$$

Ainsi, sachant que  $[H^+] = 1M$ , les molalités de tous les ions intervenant dans (IV.13) peuvent s'exprimer en fonction d'une seule d'entre elles :  $m_{ClO_4^-}$ .

$$m_{H^+} = p_0 + q m_{ClO_4^-} \quad (IV.19)$$

$$\text{et } m_{Na^+} = (1-q) m_{ClO_4^-} - p_0 \quad (IV.20)$$

On utilise un développement limité au 1<sup>er</sup> ordre, des coefficients d'interaction spécifique autour de  $25^\circ C$ , température à laquelle on les connaît :

$$\varepsilon(T) = \varepsilon(25^\circ C) + \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} (T-25) \quad (IV.21)$$

qui par simplification de notation sera écrite par la suite :

$$\varepsilon(T) = \varepsilon + \delta \Delta T \quad (IV.22)$$

En reportant (IV.19) (IV.20) et (IV.22) dans (IV.13) on obtient l'expression suivante:

$$Y_{1/2}(T,I) = Y_{1/2}(T,0) + (\Delta\varepsilon + \varepsilon(Na^+,Cl^-))m_{ClO_4^-} + \Delta T (\Delta\delta + \delta(Na^+,Cl^-))m_{ClO_4^-} + ((\varepsilon(H^+,Cl^-) - \varepsilon(Na^+,Cl^-)) + (\delta(H^+,Cl^-) - \delta(Na^+,Cl^-))\Delta T)((p_0 + q m_{ClO_4^-}) \quad (IV.23)$$

En regroupant les termes de cette équation dépendant ou non de la molalité en ions perchlorates :

$$Y_{1/2}(T,I) = Y_{1/2}(T,0) + (\varepsilon(H^+,Cl^-) - \varepsilon(Na^+,Cl^-))p_0 + (\delta(H^+,Cl^-) - \delta(Na^+,Cl^-))\Delta T p_0 \\ + [\Delta\varepsilon + \varepsilon(Na^+,Cl^-) + (\varepsilon(H^+,Cl^-) - \varepsilon(Na^+,Cl^-))q + (\Delta\delta + \delta(Na^+,Cl^-) + (\delta(H^+,Cl^-) - \delta(Na^+,Cl^-))q)\Delta T] m_{ClO_4^-} \quad (IV.24)$$

Nous retrouvons donc une expression de la forme classique:

$$Y_{1/2}(T,I) = Y'_{1/2}(T,0) + \varepsilon'(T) m_{ClO_4^-} \quad (IV.25)$$

qui permet d'obtenir par régression linéaire à une température donnée, une ordonnée à l'origine  $Y'_{1/2}(T,0)$  et une pente égale à l'expression de  $\varepsilon'(T)$ .

Dans l'expression de  $Y'_{1/2}(T,0)$  on néglige le terme  $(\delta(H^+,Cl^-) - \delta(Na^+,Cl^-))\Delta T p_0$  qui est vraisemblablement du deuxième ordre par rapport aux autres. Il est alors possible de calculer, connaissant les coefficients d'interaction spécifique à 25°C et  $p_0$ , la valeur de  $Y_{1/2}(T,0)$ . Comme pour le couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$ , la valeur du potentiel du couple mesuré par rapport à ENH,  $E_{O/R}(T,0)$ , est déduite de  $Y_{1/2}(T,0)$  (IV.12) connaissant  $E_{Ag/AgCl}(T,0)$ ,  $A(T)$  et  $\lg m_{Cl^-}$ .

A 25°C, il est possible de simplifier les expressions et d'extrapoler à force ionique nulle en utilisant la S.I.T. sans faire d'approximation supplémentaire. En effet à cette température, les valeurs des coefficients d'interaction spécifique de  $H^+$  et  $Na^+$  avec les chlorures sont connus. Dans l'équation (IV.13) où  $Y_{1/2}(T,I)$  est exprimé selon la S.I.T., seuls les termes  $E_{O/R}(25^\circ C,0)$  et  $\Delta\varepsilon(25^\circ C)$  sont inconnus. En effet pour chaque expérience à force ionique  $I$ , les valeurs  $m_{H^+}$ ,  $m_{Na^+}$  et  $m_{ClO_4^-}$  sont fixées par les conditions opératoires du milieu étudié et il est donc possible de calculer pour chacun d'entre eux l'expression :

$$Y'_{1/2}(25^\circ C,I) = Y_{1/2}(25^\circ C,I) - \varepsilon(Na^+,Cl^-)(25^\circ C) m_{Na^+} - \varepsilon(H^+,Cl^-)(25^\circ C) m_{H^+} \quad (IV.26)$$

dont la courbe représentative des variations en fonction de  $m_{ClO_4^-}$  doit être une droite de pente  $\Delta\varepsilon(25^\circ C)$  et d'ordonnée à l'origine :

$$Y_{1/2}(25^\circ C,0) = \frac{E_{O/R}(25^\circ C,0) - E_{Ag/AgCl}(25^\circ C,0)}{A(25^\circ C)} + \lg m_{Cl^-} \quad (IV.27)$$

Cette dernière valeur permet comme précédemment de calculer le potentiel standard du couple,  $E_{O/R}(25^\circ C,0)$ .

A 25°C il est aussi possible de calculer le potentiel de l'électrode de référence aux différentes forces ioniques utilisées, de calculer  $E_{O/R}(25^\circ C, I)$  et d'appliquer directement à ces valeurs la régression déduite de la Théorie de l'Interaction Spécifique.

## IV.2.2 Influence de la température

Nous avons mesuré les potentiels d'oxydo-réduction de l'uranium et du plutonium à différentes températures ; on peut en déduire les variations d'entropies des couples étudiés. On utilisera pour l'interprétation de ces résultats la formule de Nernst et l'équation de Gibbs - Helmholtz. L'enthalpie libre, notée  $\Delta G$ , de la réaction de réduction :



s'exprime en fonction du potentiel du couple selon :

$$\Delta G = -nF E_{O/R} \quad (IV.29)$$

De plus, l'équation de Gibbs - Helmholtz relie l'enthalpie libre et l'entropie selon :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S \quad (IV.30)$$

En combinant (IV.29) et (IV.30) pour  $n = 1$  c'est à dire pour un couple oxydoréducteur n'échangeant qu'un seul électron entre la forme oxydée et réduite :

$$F\left(\frac{\partial E_{O/R}}{\partial T}\right)_{p,n_i} = \Delta S_{O/R} \quad (IV.31)$$

Ce qui s'écrit pour un potentiel mesuré par rapport à Ag/AgCl :

$$F\left(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}\right)(T,I)_{p,n_i} = \Delta S_{1/2}(I) = \Delta S_{O/R}(I) - \Delta S_{Ag/AgCl}(I) \quad (IV.32)$$

$$\Delta S_{O/R}(I) = S_{Red}(I) - S_{Ox}(I) \quad (IV.33)$$

où  $\Delta S_{O/R}(I)$  correspond au terme entropique du couple Ox/Red étudié et  $\Delta S_{Ag/AgCl}$  à celui du couple définissant l'électrode de référence.

La détermination de  $\Delta S_{O/R}(I)$  n'est possible que lors de l'étude simultanée des deux paramètres, température et force ionique. En effet, nous avons montré dans le paragraphe précédent qu'à force ionique nulle, après une régression linéaire faite avec ou sans approximation, il est possible de calculer le potentiel  $E_{O/R}(T,0)$ . Ceci sera donc réalisable pour les couples du plutonium mais pas pour ceux de l'uranium où l'on ne déterminera que  $\Delta S_{1/2}(I)$ .

*Remarques :*

- Pour l'uranium, l'électrode de référence plonge directement dans la solution de travail. L'étude ayant été menée uniquement en milieu  $HClO_4$  1M, d'une part  $H^+$  est le seul cation en concentration importante d'autre part  $m_{H^+} = m_{ClO_4^-} = I$ . Par conséquent l'expression du potentiel de l'électrode de référence reste simple.
- $S$  dépend théoriquement de la température. Nous verrons que cette dépendance n'est pas détectable (§IV.1.3, §IV.4.2.4), nous ne l'avons donc pas explicitée.

Quel que soit le mode opératoire des différentes expériences, l'expression de la pente de la droite de régression linéaire déduite de la S.I.T., est toujours une combinaison linéaire de coefficients d'interaction spécifique. Dans le cas du couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  il s'agit de :

$$\varepsilon(\text{PuO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-)(T) - \varepsilon(\text{PuO}_2^+, \text{ClO}_4^-)(T) + \varepsilon(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)(T) \quad (\text{IV.34})$$

Nous traçons la courbe représentative de ces valeurs en fonction de la température.

Dans le cas du couple  $\text{Pu}^{4+} / \text{Pu}^{3+}$  l'expression équivalente à (IV.34) est plus complexe :

$$\varepsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-)(T) - \varepsilon(\text{Pu}^{3+}, \text{ClO}_4^-)(T) + \varepsilon(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)(T) + q(\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) - \varepsilon(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)) + q\Delta T(\delta(\text{H}^+, \text{Cl}^-) - \delta(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)) \quad (\text{IV.35})$$

En négligeant le terme  $q\Delta T(\delta(\text{H}^+, \text{Cl}^-) - \delta(\text{Na}^+, \text{Cl}^-))$  qui est probablement du deuxième ordre vis à vis des autres, on peut calculer à partir des valeurs numériques de  $q$ ,  $\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)$ ,  $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$  (il s'agit de valeurs à 25°C) et de celles des pentes des droites de régression :

$$\varepsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-)(T) - \varepsilon(\text{Pu}^{3+}, \text{ClO}_4^-)(T) + \varepsilon(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)(T) \quad (\text{IV.36})$$

Nous retrouvons alors le cas précédent.

### IV.3 Partie expérimentale

*Remarque : Les valeurs des potentiels mentionnés dans la suite du texte sont mesurées par rapport à la référence Ag/AgCl - dont les valeurs du potentiel sont données dans le Chapitre VIII - si rien d'autre n'est spécifié. S'il s'agit de potentiels par rapport à l'électrode à hydrogène, la valeur numérique sera suivie de "/ENH".*

#### IV.3.1 Appareillage

##### IV.3.1.1 Montage expérimental

Toutes les mesures de potentiel sont faites selon la même technique expérimentale : la voltammétrie cyclique. En appliquant à l'électrode de travail un balayage de potentiel en dent de scie en fonction du temps on enregistre directement les courbes intensité-potentiel correspondantes. L'électrode de travail est immobile, la solution n'est pas agitée. C'est une méthode qui, par conséquent, met uniquement en jeu la solution au voisinage de l'électrode de travail.

On effectue un balayage de  $E_2$  à  $E_1$ , puis sans arrêt de  $E_1$  à  $E_2$ ;  $E_1$  et  $E_2$  sont convenablement choisis en fonction des espèces électroactives présentes dans la solution. Si la solution au voisinage de l'électrode est initialement oxydante, on choisit  $E_2 < E_1$  : lors du balayage  $E_1$  à  $E_2$  l'espèce électroactive est réduite. La valeur absolue de l'intensité croît, passe par un maximum et reste positive jusqu'à ce que cette espèce soit épuisée dans la zone de diffusion autour de l'électrode. Lorsque  $E = E_2$  on inverse le sens de balayage. Si cette inversion est faite avant que l'espèce créée par réduction n'ait diffusé dans la solution, on observe un pic de réoxydation.

On utilise un montage classique à trois électrodes : un générateur de signaux triangulaires Tacussel type GSTP4 pilote un potentiostat Tacussel type PRT 40-1X. Le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est lu sur un millivoltmètre Tacussel ISIS 20000. Le courant est mesuré par un intégrateur Tacussel IG6N branché en série sur le circuit de l'électrode auxiliaire et en parallèle sur une table traçante Sefram TGV-164 : le potentiel (en X) est pris à la sortie du GSTP4 prévue à cet effet, le courant (en Y) aux bornes de l'IG6N.

On utilise une cellule électrochimique permettant de travailler avec un volume de solution de 10ml. Les trois électrodes sont : l'électrode de travail, de référence et auxiliaire. Dans ce montage, le courant passe entre l'électrode de travail et l'auxiliaire. Ainsi, le potentiel mesuré entre l'électrode de travail et la référence n'est pas affecté par le passage du courant et cette dernière est donc protégée. L'électrode auxiliaire est un fil de platine, l'électrode de référence un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent. Le choix de l'électrode de travail dépend du domaine de potentiel qu'il est nécessaire de balayer pour effectuer la mesure et donc du couple que l'on étudie. Pour l'uranium il s'agit d'une électrode à goutte de mercure pendante Kemula type ESK4, alors que pour le plutonium nous avons utilisé un fil de platine.

### IV.3.1.2 Préparation des solutions

#### IV.3.1.2.1 Réactifs

Toutes les solutions d'acide  $HClO_4$  ou de soude sont dosées respectivement par des solutions de  $NaOH$  ou  $HCl$  1N préparées à partir de Normadose Prolabo.

Le perchlorate de sodium monohydraté Merck ( $NaClO_4 \cdot H_2O$ ) est le sel inerte utilisé pour fixer la force ionique, en milieu acide mais aussi en milieu carbonate.

#### IV.3.1.2.2 Solution mère d'uranium

Cette solution est préparée à partir de nitrate d'uranyle [ $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] Prolabo cristallisé (PM = 502,13 g). On dissout les cristaux dans l'acide  $HNO_3$  1N Prolabo. Pour éliminer les nitrates et les autres impuretés éventuelles on précipite  $UO_2CO_3$  en ajoutant du bicarbonate de sodium Prolabo  $NaHCO_3$ . Le précipité jaune obtenu est lavé à l'eau et redissous dans  $HClO_4$  1M. La solution est jaune vif, sa concentration précise en  $UO_2^{2+}$  est déterminée par dosage spectrophotométrique. Le résultat du dosage donne  $C = 0,21$  mol/l.

#### IV.3.1.2.3 Solution mère de plutonium

Il s'agit d'une solution de Pu(VI) en milieu carbonate dont la préparation est décrite au § III.4.2.1. Cette solution n'étant pas stable, nous la dosons régulièrement.

#### IV.3.1.2.4 Solutions de travail

Il s'agit de solutions d'actinides millimolaires environ réalisées par dilution des solutions mères respectives.

### IV.3.1.3 Mesures expérimentales

Le sel de fond est placé dans la cellule électrochimique. La température est réglée par un thermostat Haake type F3 et contrôlée par un thermomètre plongeant dans la solution. Un bullage d'argon est effectué pendant 10 minutes environ afin d'éliminer l'oxygène. Un voltammogramme du sel de fond est enregistré pour s'assurer qu'il n'existe pas d'impureté électroactive. Les bornes de potentiels et la vitesse de balayage sont présélectionnées sur le pilote GSTP4 en fonction du couple rédox à étudier. L'échelle des X et des Y sur la table traçante, ainsi que la sensibilité de l'ampèremètre sont fixées afin d'obtenir un voltammogramme le plus exploitable possible. On ajoute ensuite l'uranium ou le plutonium.

Pour l'étude du couple  $UO_2^{2+} / UO_2^+$  nous prélevons une fraction de la solution mère d'uranium à l'état d'oxydation 6 et en milieu  $HClO_4$  1M. Pour le couple  $U^{4+} / U^{3+}$ , s'agissant de degrés d'oxydation qui s'oxydent directement au contact de l'air, nous fabriquons  $U^{3+}$  au moment même de l'expérience. Les mesures par voltammétrie cyclique ne sont sensibles qu'aux réactions électrochimiques des espèces présentes au voisinage de l'électrode : nous créons par conséquent  $U^{3+}$  dans la zone de diffusion de la goutte de mercure, par une préélectrolyse à - 1100mV /  $AgCl$  pendant 1 minute sur la solution de  $UO_2^{2+}$ . A partir de là, nous étudions le couple  $U^{4+} / U^{3+}$ .

La solution mère de plutonium dont nous disposons est une solution de Pu(VI) en milieu carbonate. Pour l'étude du couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  il suffit de diluer cette solution mère dans l'électrolyte support ( $ClO_4^-$  xM,  $Na^+$  (x-1)M,  $H^+$  1M) afin d'obtenir  $PuO_2^{2+}$ . On peut ainsi étudier directement le couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$ . Par contre, pour l'étude du couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  il est nécessaire de fabriquer  $Pu^{3+}$ . A la différence de l'étude sur le système de l'uranium, on remarque que les potentiels des deux couples peuvent être voisins à quelques dizaines de millivolts près. Pour ne pas être gêné lors de la mesure, par des espèces électroactives différentes de celles du couple étudié, nous mettons en évidence qu'il est préférable de travailler avec des solutions où au départ le plutonium est majoritairement à un seul degré d'oxydation :  $PuO_2^{2+}$  quand il s'agit d'étudier le couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  et  $Pu^{3+}$  pour le couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$ . Ce problème est décrit plus en détail au § IV.4.2.1.

L'électrode de référence est systématiquement contrôlée après une série de mesures de potentiels avec une électrode similaire ne servant qu'à cet effet : le contrôle consiste à mesurer la différence de potentiel existant entre ces deux électrodes plongeant dans une même solution où la concentration en ions chlorures est fixée. Deux électrodes sont considérées comme utilisables lorsque cette différence de potentiel reste inférieure à 1mV environ. Pour l'étude de l'uranium l'électrode de référence plonge directement dans la solution de travail dont la concentration en NaCl est de 0,02mol/kg. Pour l'étude du couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$ , nous mettons en évidence des problèmes de stabilité de l'électrode de référence lorsqu'elle est employée comme ci-dessus. Nous remarquons un changement de coloration du dépôt d'AgCl s'accompagnant d'un décalage du potentiel de plus en plus important. Pour mesurer le potentiel de ce couple nous enregistrons le voltammogramme d'une solution de  $PuO_2^{2+}$  : la solution de travail très oxydante oxyde probablement  $Cl^-$ . Pour éviter ce problème nous plongerons l'électrode de référence dans un compartiment séparé rempli d'une solution de perchlorate de sodium de même force ionique que l'électrolyte support de la solution de travail. Dans ce cas, les chlorures ne sont ajoutés que dans le compartiment séparé. L'égalité de force ionique a pour but de minimiser le potentiel de jonction (voir § IV.2.1 et la remarque du Tableau IV.1). Nous faisons des mesures à force ionique constante allant de 0,5 à 3M en milieu perchlorique. Dans le cas de l'étude du couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  nous enregistrons le voltammogramme d'une solution de  $Pu^{3+}$ . La solution est alors moins oxydante et permet d'utiliser l'électrode de référence Ag/AgCl plongée directement dans la solution de travail comme pour l'uranium.

Sur chaque solution de force ionique et de concentration en plutonium données, nous avons effectué une étude en fonction de la température. Le domaine de température étudié est en général de 5°C à 65°C : au delà l'évaporation de la solution est trop importante. Une consigne est imposée au régulateur : la mesure est prise uniquement après 10 à 15 minutes de stabilisation dans la solution de travail. Nous réalisons en général un cycle de température : 25°C à 5°C puis 5°C à 65°C et 65°C à 25°C. Si on observe un décalage trop important entre les deux valeurs de potentiels mesurés à 25°C nous réalisons des mesures supplémentaires, voire un cycle complet.

#### IV.4 Résultats et interprétation

Tous les résultats numériques, valeurs expérimentales ou déduites du calcul sont répertoriés en Annexes N°3, 4, 5, 6 et 7.

#### IV.4.1 Système de l'uranium

L'étude sur l'uranium en milieu acide est faite pour mettre au point le montage expérimental, et valider la méthodologie. Nous n'avons donc étudié qu'un seul milieu :  $HClO_4$  1M.

##### IV.4.1.1 Influence de la vitesse de balayage

Nous avons réalisé une étude en fonction de la vitesse de balayage sur les couples  $UO_2^{2+} / UO_2^+$  et  $U^{4+} / U^{3+}$ . La vitesse variant de 5 à 800 mV/s ni l'allure du voltammogramme ni la valeur de  $E_{1/2}$  ne sont modifiées. Seules les hauteurs des pics d'oxydation et de réduction varient avec la vitesse, ce qui est normal. Nous considérerons donc que ces deux systèmes sont quasi réversibles sur électrode à goutte de mercure pendante, et que le potentiel de demi-vague (noté  $E_{1/2}$ ) est une bonne approximation du potentiel thermodynamique du couple. Nous utilisons pour la suite des expériences une vitesse de 60 mV/s (resp. 200 mV/s) pour le couple  $UO_2^{2+} / UO_2^+$  (resp.  $U^{4+} / U^{3+}$ ).

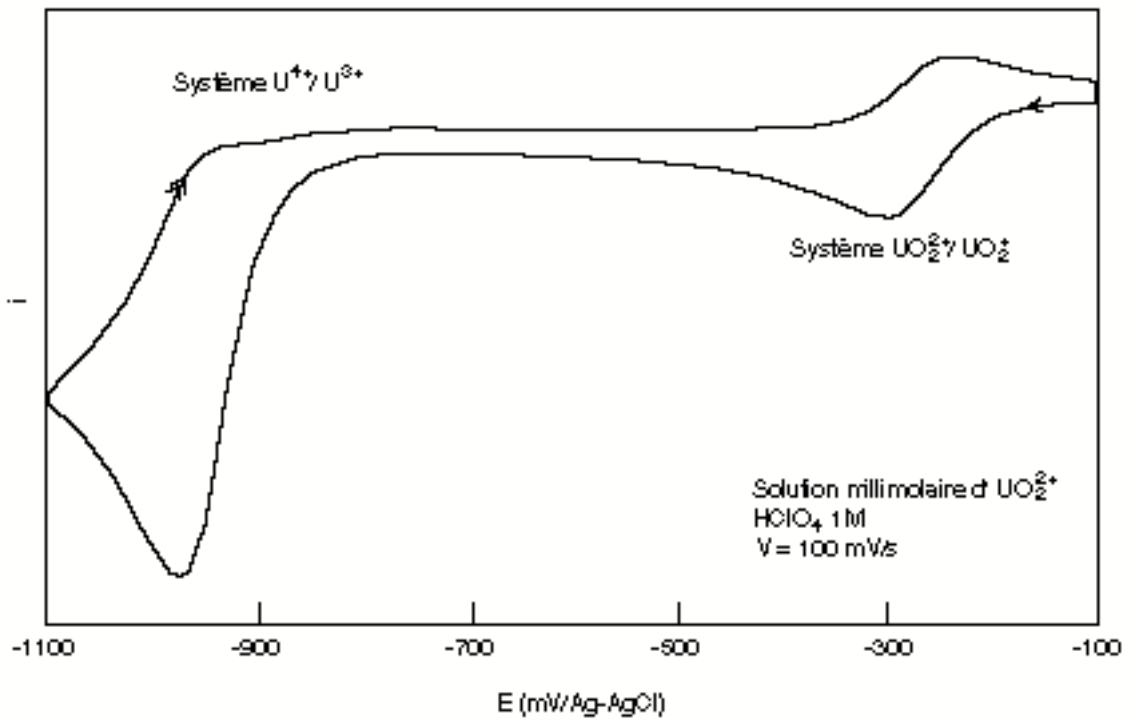
##### IV.4.1.2 Mesures des potentiels

Pour le couple  $UO_2^{2+} / UO_2^+$  on effectue un balayage de -100mV à 450mV. On obtient un voltammogramme tout à fait classique pour un système quasi réversible : les potentiels des pics de réduction et d'oxydation sont distants de 70mV. Nous mesurons une valeur de  $E_{1/2} = -267,5mV$  par rapport à la référence dont le potentiel dans ce milieu est de 327,8 mV (cf Chapitre VIII). Nous obtenons donc :

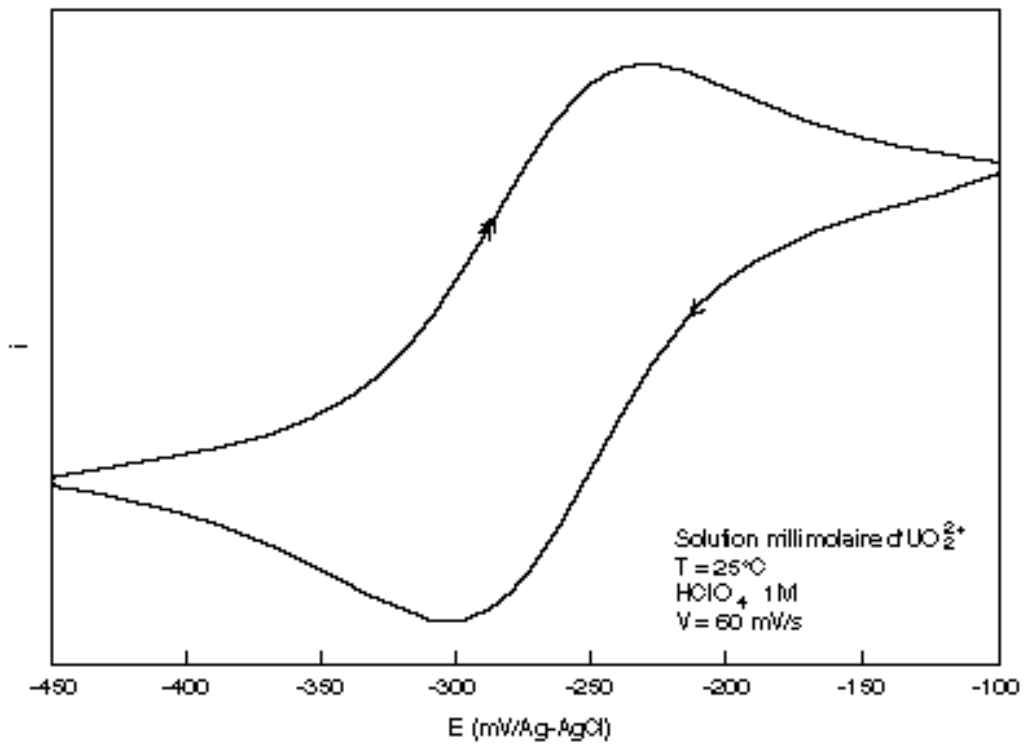
$$E(25^\circ C, 1M) = 60 \pm 4mV/ENH \quad (IV.37)$$

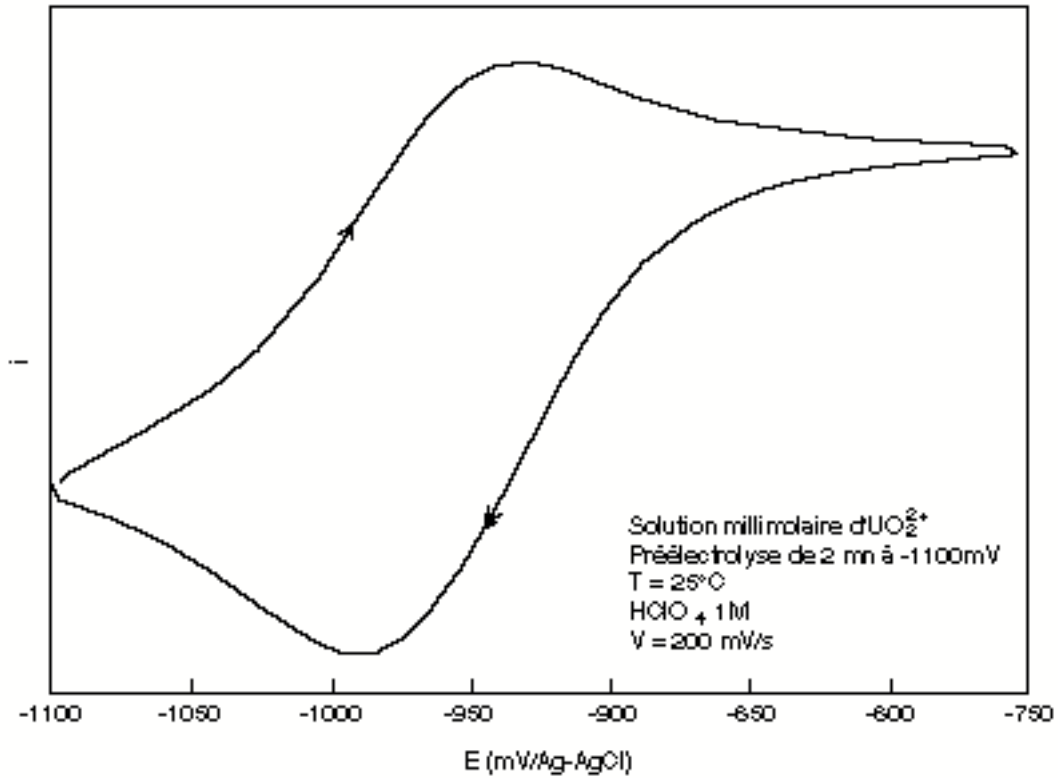
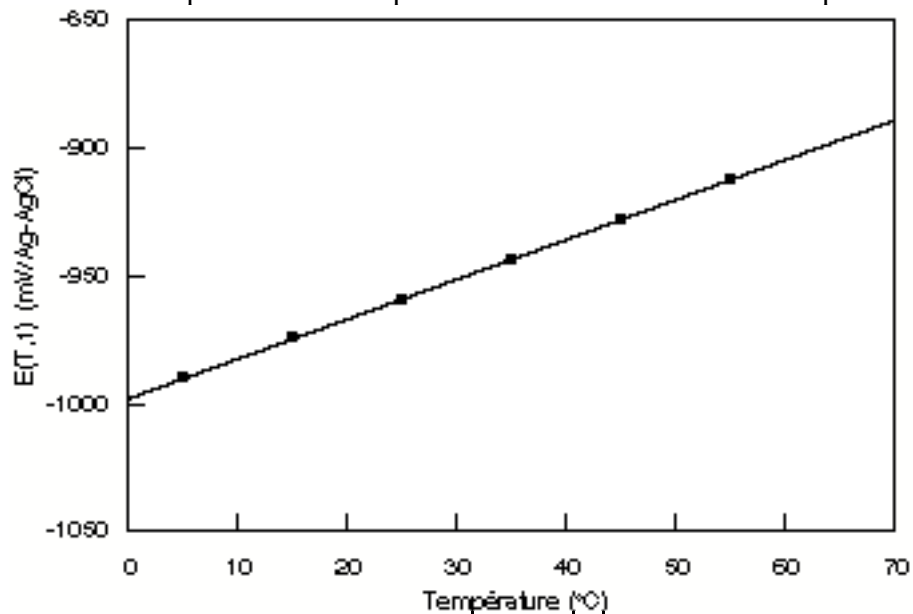
Ce potentiel formel mesuré par voltammétrie cyclique est en accord avec celui mesuré par polarographie [87 RIG] et [89 RIG a].

**Figure IV.1**  
Voltampérogramme d'une solution d' $UO_2^{2+}$



**Figure IV.2**  
Mesure du potentiel du couple  $UO_2^{2+} / UO_2^+$  par voltamétrie cyclique



**Figure IV.3**Mesure du potentiel du couple  $U^{4+}/U^{3+}$  par voltamétrie cyclique**Figure IV.4**Variation du potentiel du couple  $U^{4+}/U^{3+}$  en fonction de la température

$E(T,1)$  (mV/Ag-AgCl) : Potentiel du couple mesuré à la température T en milieu  $HClO_4$  de force ionique 1M, par rapport à l'électrode de référence Ag-AgCl

Pour le couple  $U^{4+} / U^{3+}$ , après avoir créé l'uranium au degré d'oxydation III au voisinage de l'électrode par préélectrolyse, on effectue un balayage entre - 1100mV et - 750mV. On obtient une valeur de potentiel :

$$E(25^\circ C, 1M) = - 632 \pm 4 \text{ mV/ENH} \quad (IV.38)$$

Nous montrons ici un exemple de voltammogramme pour chacun des deux couples (figures IV.2 et IV.3) enregistrés dans les conditions déterminées antérieurement et en mentionnant le sens d'enregistrement. Nous avons reproduit aussi le voltammogramme enregistré sur le domaine étendu à savoir -100 mV à -1100 mV (figure IV.1). L'allure de l'enregistrement est identique quel que soit le sens de balayage, à condition bien sûr que lorsque le démarrage est effectué à -1100 mV on réalise une préélectrolyse à ce même potentiel de 2 minutes environ comme nous l'avons décrit précédemment. Sur cet enregistrement "bilan" apparaît en fait les deux voltammogrammes des figures précédentes juxtaposés. Dans le sens -100 mV à -1100 mV on réalise la réduction de  $UO_2^{2+}$  en  $UO_2^+$ , puis cette dernière espèce créée au voisinage de l'électrode disparaît probablement par dismutation, ce qui produit  $U^{4+}$  qui est ensuite réduit électrochimiquement en  $U^{3+}$ ; au retour  $U^{3+}$  est réoxydé en  $U^{4+}$ , ensuite, bien que  $UO_2^+$  ne soit pas l'espèce majoritaire en solution, on ne détecte que l'oxydation de  $UO_2^+$  en  $UO_2^{2+}$ . Un raisonnement similaire permet d'expliquer l'allure du voltammogramme enregistré dans le sens inverse.

#### IV.4.1.3 Influence de la température

Nous avons effectué une étude en fonction de la température entre  $5^\circ C$  et  $65^\circ C$  sur les deux couples. Les résultats (Annexe N°7) montrent que la température n'a pas d'influence sur la valeur du potentiel du couple  $UO_2^{2+} / UO_2^+$ . La différence que l'on obtient entre les différentes mesures expérimentales réalisées dans l'ensemble du domaine de température est d'au plus 3 mV qui ne peut, au vue de l'incertitude sur les mesures, être imputée à l'influence de la température. Pour le couple  $U^{4+} / U^{3+}$  nous remarquons une influence plus marquée. La courbe représentant la variation des diverses valeurs de potentiels  $E(U^{4+} / U^{3+})(T;1)$  mesurées en fonction de la température est une droite (figure IV.4).

D'après les équations établies dans le paragraphe *méthodologie* la linéarité de ces courbes montre que  $\frac{\Delta S_{1/2}(T,1)}{F}$  est indépendant de la température et permet de déterminer cette grandeur thermodynamique qui est la pente de la droite :

$$\frac{\Delta S_{1/2}(T,1)}{F} \quad (mV/^\circ C) \quad \Delta S_{1/2}(T,1) \quad (J/(K.mol))$$

$$\text{pour } UO_2^{2+} / UO_2^+ \quad 0,0 \pm 0,1 \quad 0 \pm 10 \quad (IV.39)$$

$$\text{pour } U^{4+} / U^{3+} \quad 1,5 \pm 0,1144 \pm 10 \quad (IV.40)$$

Ces valeurs incluent la variation du potentiel de l'électrode de référence avec la température.

## IV.4.2 Système du plutonium

Le même genre d'étude a été menée sur le plutonium en étudiant conjointement l'influence de la force ionique et de la température.

### IV.4.2.1 Interférence sur les mesures de potentiels

Le problème majeur qui a été décelé lors de la mesure des potentiels du plutonium en fonction de la température concerne l'interférence des deux couples. En effet, les potentiels des différents couples du plutonium sont très proches les uns des autres et voisins de 1V/ENH. Ainsi, nous avons observé lors de l'étude du couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  sur une solution de  $PuO_2^{2+}$  non fraîchement préparée, une déformation du voltammogramme avec la température (figure IV.5). A 20°C l'allure de l'enregistrement semble normale, alors qu'à 35°C apparaît un décalage du pic de réoxydation de  $PuO_2^+$  en  $PuO_2^{2+}$  et à 40°C ce même pic est dédoublé. Ce deuxième pic d'oxydation correspond à une valeur plus élevée que celui attribué à  $PuO_2^+ \rightarrow PuO_2^{2+}$  : 730mV / Ag/AgCl à 40°C. Nous pensons que la solution ayant vieilli, elle contient une certaine quantité de Pu(III) formé par radiolyse, et que lors de l'enregistrement du voltammogramme,  $Pu^{3+}$  est réoxydé en  $Pu^{4+}$ . Pour vérification nous avons fait une réduction électrolytique de l'ensemble de la solution afin d'augmenter  $[Pu^{3+}]$  ce qui devrait augmenter le pic de réoxydation. L'hypothèse est vérifiée.

Cette hypothèse paraît d'autant plus réaliste que le potentiel du couple  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$  augmente avec la température et ce, de façon plus importante que le couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  (§IV.4.2.4). Il est donc normal que le pic de réoxydation de  $Pu^{3+}$  en  $Pu^{4+}$ , par déplacement vers les potentiels élevés, se distingue de celui de  $PuO_2^+$  en  $PuO_2^{2+}$  par élévation de température.

En conclusion, l'étude par voltammétrie cyclique du couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  et la mesure précise de ce potentiel nécessite une solution ne contenant que  $PuO_2^{2+}$ . Dans notre cas nous avons résolu le problème en prenant certaines précautions :

- préparer une solution par dilution de la solution mère de Pu(VI) carbonate juste avant l'étude par voltammétrie
- vérifier par un dosage spectrophotométrique la pureté électrochimique
- conserver cette solution au plus 15 jours.

Pour l'étude du couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  le même problème de pureté des solutions existe. Pour s'en affranchir nous avons préféré utiliser des solutions de  $Pu^{3+}$  faites par dilution d'une solution mère à ce même état d'oxydation plutôt que de réaliser une électroréduction d'une solution de  $PuO_2^{2+}$ .

**Figure IV.5** : Mise en évidence de l'interférence entre les couples  $PuO_2^{2+}/PuO_2^+$  et  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$

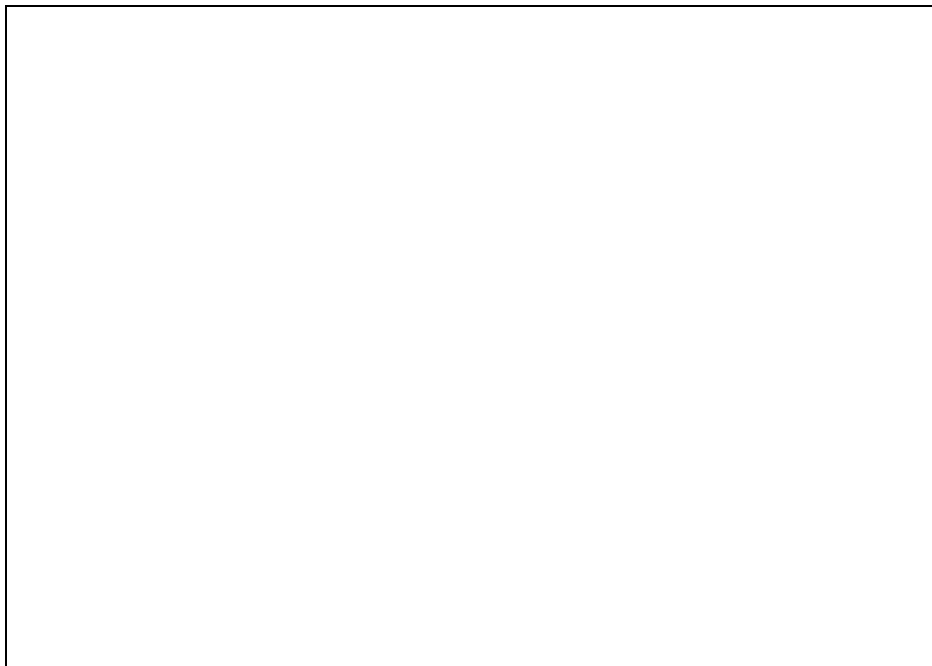
Mesure des potentiels par voltamétrie cyclique



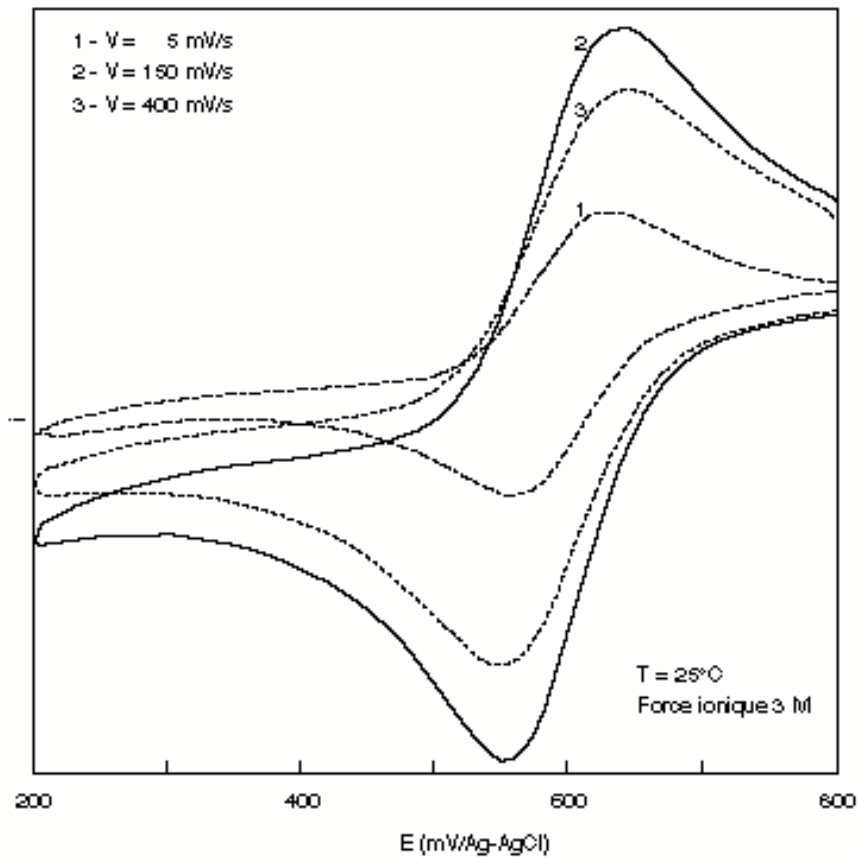
La solution de  $PuO_2^{2+}$  contient environ 5% de  $Pu^{3+}$

**Figure IV.6**

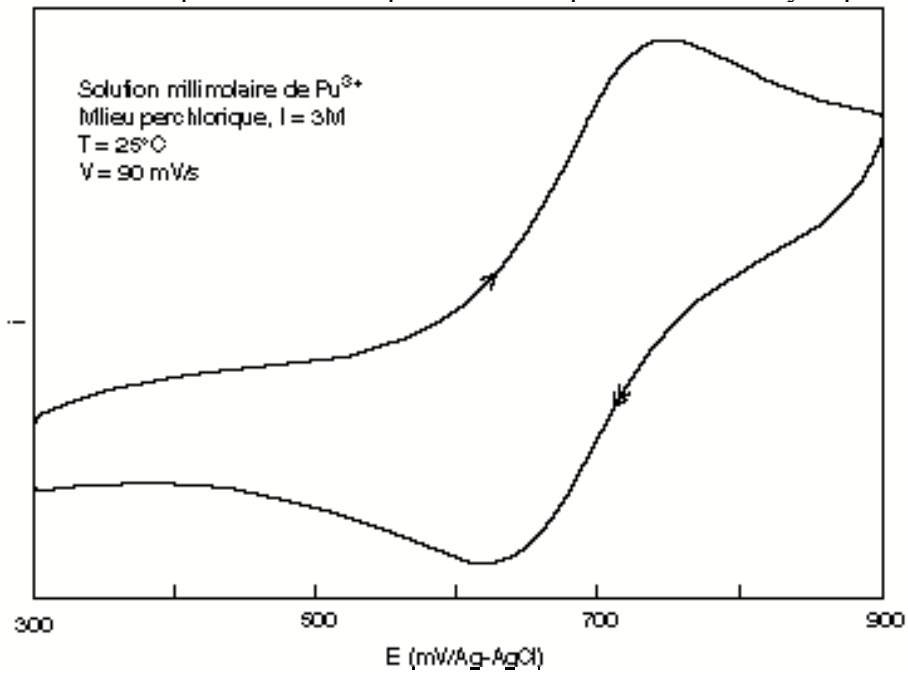
Mesure du potentiel du couple  $PuO_2^{2+}/PuO_2^+$  par voltamétrie cyclique



**Figure IV.6 bis :** Influence de la vitesse de balayage sur la mesure du potentiel du couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  par voltamétrie cyclique



**Figure IV.7**  
Mesure du potentiel du couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  par voltamétrie cyclique



#### IV.4.2.2 Mesures de potentiels

Une étude menée sur les deux couples, en fonction de la vitesse de balayage de potentiel variant de 5 à 400 mV/s montre qu'il n'y a pas d'influence sensible (figure IV.6 bis) sur la valeur du potentiel de demi-vague. Nous avons choisi les conditions opératoires suivantes:

$Pu^{4+} / Pu^{3+}$  :

Vitesse de balayage = 90 mV/s

Domaine de balayage : 300 à 900 mV

$PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  :

Vitesse de balayage = 90 mV/s

Domaine de balayage : 200 à 800 mV

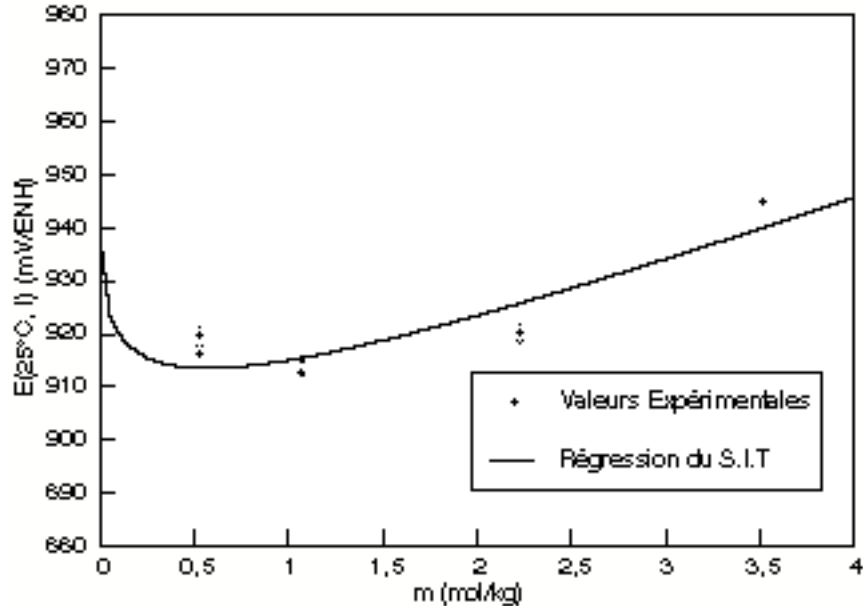
Nous montrons ici deux exemples (figures IV.6 et IV.7) de voltammogrammes. Les pics sont bien définis et permettent de mesurer des potentiels de pics à 1 mV près. Compte tenu des essais de reproductibilité menés entre des mesures faites à deux instants différents, en changeant d'électrode de référence, ou encore sur des solutions différentes, on évalue la mesure de  $E_{1/2}(T,I)$  à 5mV près. D'autres sources d'incertitudes systématiques existent : le potentiel de demi vague,  $E_{1/2}$ , n'est pas exactement le potentiel normal apparent,  $E^0$  [87 RIG] car les coefficients de diffusion de l'oxydant et du réducteur sont légèrement différents, les potentiels de jonction ne sont pas rigoureusement nuls (voir la remarque du Tableau IV.1), enfin la théorie du S.I.T. et l'utilisation que nous en faisons comporte des approximations. Il est toutefois vraisemblable que ces erreurs systématiques restent inférieures à 5 mV.

#### IV.4.2.3 Influence de la force ionique

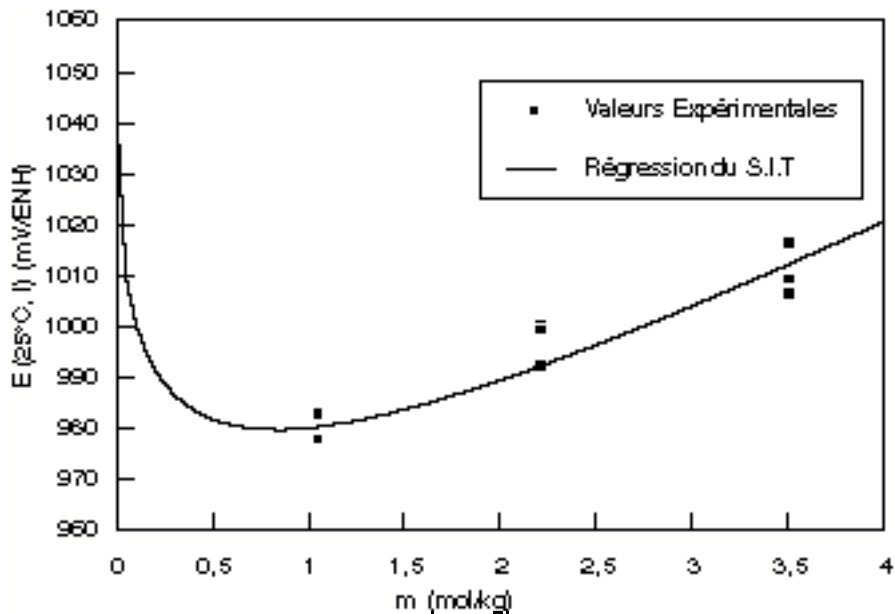
Nous présentons sur les figures IV.8 et IV.9 les variations du potentiel mesuré en fonction de la force ionique à température 25°C pour les deux couples  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  et  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$ . Les mesures expérimentales ayant été faites pour une force ionique au moins égale à 0,5M (resp.1M) pour  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  (resp.  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$ ) nous constatons que le potentiel mesuré augmente de façon monotone avec la force ionique. Or, en superposant les points expérimentaux et la courbe théorique calculée par la S.I.T. on remarque que  $I = 0,5M$  est un minimum et que pour  $I < 0,5M$  la variation de  $E$  est très brutale. Pour les faibles forces ioniques, le terme de Debye Hückel ( $-\Delta z^2 D$ ) est prépondérant dans l'expression de la S.I.T. : dans le cas des deux couples étudiés le terme  $\Delta z^2$  est positif étant donné que l'oxydant est plus chargé que le réducteur du couple en question, ce qui a pour conséquence de faire diminuer la valeur numérique du potentiel formel. Ceci est vrai jusqu'à temps que le terme du deuxième viriel devienne prépondérant :  $\Delta \epsilon$  étant dans les deux cas positif, cela reverse la tendance et le potentiel augmente alors avec la force ionique. La modélisation semble rendre compte correctement des résultats puisque l'écart observé entre le potentiel  $E_{1/2}(25^\circ C, I)$  et le

**Figure IV.8**

Mesures du potentiel du couple  $PuO_2^{2+}/PuO_2^+$   
en milieu perchlorique de force ionique variable

**Figure IV.9**

Mesures du potentiel du couple  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$   
en milieu perchlorique de force ionique variable

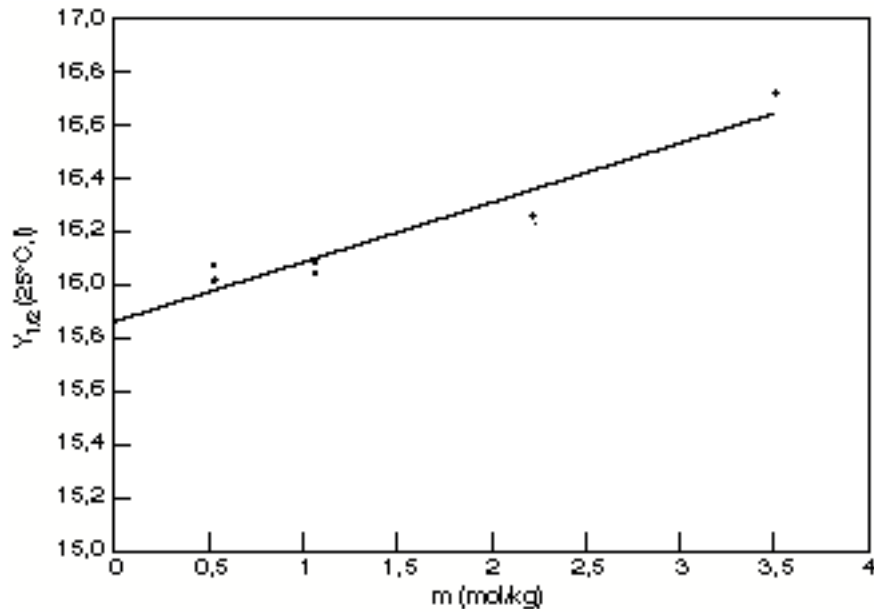


m : molalité en  $ClO_4^-$  de la solution de plutonium

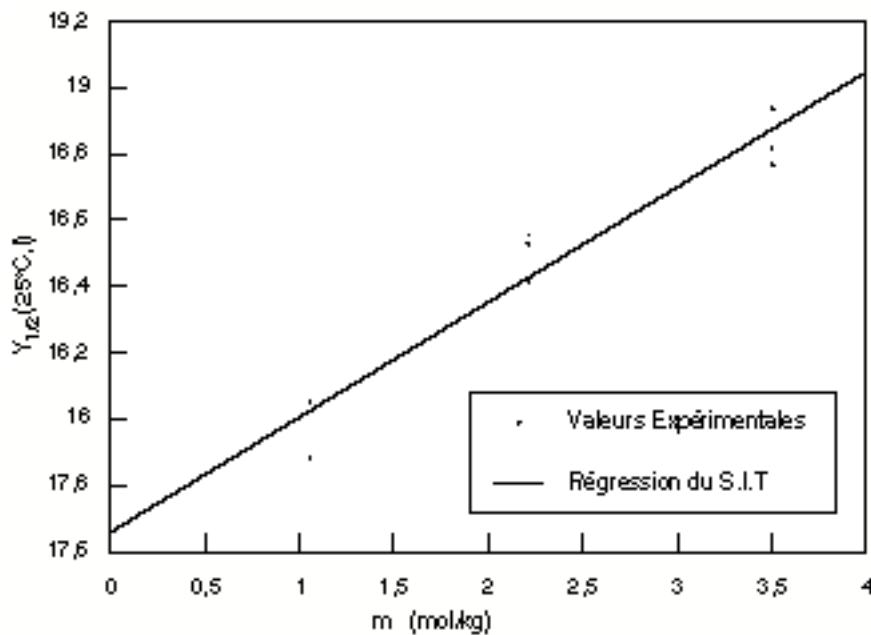
E(25°C, I) (mV/ENH) : Potentiel du couple mesuré à 25°C et force ionique I

La courbe en trait plein correspond à la courbe calculée selon la théorie de l'interaction spécifique et grâce aux données déduites des figures IV.10 ou IV.11

**Figure IV.10** : Détermination du potentiel standard du couple  $PuO_2^{2+}/PuO_2^+$   
Régression linéaire déduite de la Théorie de l'Interaction Spécifique



**Figure IV.11** : Détermination du potentiel standard du couple  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$   
Régression linéaire déduite de la Théorie de l'Interaction Spécifique



m : molalité en  $ClO_4^-$  de la solution de plutonium

$$Y_{1/2}(25^\circ C, I) = \frac{E_{1/2}(25^\circ C, I)}{59,16} + \Delta z^2 D(25^\circ C, I) \text{ (eq IV.4 ou IV.11)}$$

$$\text{L'ordonnée à l'origine est } Y_{1/2}(25^\circ C, 0) = \frac{E_{O/R}(25^\circ C, 0) - E_{Ag/AgCl}(25^\circ C, 0)}{59,16} + \lg m_{Cl^-}$$

et la pente égale à  $\Delta \epsilon + \epsilon(T)$

potentiel calculé est au plus de 5mV pour le couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la précision expérimentale.

Pour interpréter les résultats nous utilisons la S.I.T. et les équations établies dans le paragraphe *méthodologie* (§ IV.2.1). Nous donnons un exemple de régression linéaire en fonction de la force ionique pour chaque couple (figure IV.10 et IV.11). La théorie employée rend compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux et ce, même à force ionique élevée ( $I = 3M$ ) et pour des ions fortement chargés (couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$ ).

Nous déterminons pour chacun des couples les potentiels  $E_{O/R}(T,0)$ , notamment le potentiel standard, les coefficients d'interaction spécifique [ $\Delta\epsilon(Ox,Red)(T) + \epsilon(Na^+,Cl^-)(T)$ ] et  $\Delta\epsilon(Ox,Red)(25^\circ C)$  (Annexes N° 3,4,5 et 6 et Tableau récapitulatif en fin de §).

#### IV.4.2.4 Influence de la température

##### IV.4.2.4.1 Potentiels

On constate que comme pour l'uranium, la variation de la valeur du potentiel ( $E_{1/2}$ ) mesuré dans un milieu donné en fonction de la température est linéaire. Ce résultat est vérifié de  $5^\circ C$  à  $65^\circ C$ , quelle que soit la force ionique du milieu (de 0,5 à 3M) et quel que soit le couple étudié ( $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  ou  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$ ) (cf Annexe N°3 et 5). Les potentiels des couples  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  et  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  croissent avec la température et cette croissance est plus importante pour ce dernier (comme pour l'uranium). D'autre part ceci reste vrai quelle que soit la force ionique. Nous donnons en exemple sur les figures IV.12 et IV.13 les courbes représentant les variations de  $E_{1/2}(T,1)$  avec la température, pour les deux couples étudiés ainsi que les droites de régression correspondantes.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe *méthodologie* (§ IV.2.1.1) on détermine pour le couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  les valeurs des potentiels  $E_{O/R}(T,0)$  à force ionique nulle aux différentes températures (Annexe N°4 et 6). On constate qu'aux erreurs de mesures près, il est possible de modéliser les variations de  $E_{O/R}(T,0)$  en fonction de la température par une droite (figure IV.14) : l'erreur restant inférieure à 3mV. Ce résultat comme les précédents montre que les différences d'entropies sont constantes et indépendantes de la température. La grandeur  $\frac{\Delta S_{O/R}}{F}$  est déterminée avec une incertitude plus importante que

celle de  $\frac{\Delta S_{1/2}}{F}$  car son calcul fait intervenir deux linéarisations successives. D'après l'expression :

$$\Delta S_{1/2}(T,I) = \Delta S_{O/R}(T,I) - \Delta S_{Ag/AgCl}(T,I)$$

et sachant que le potentiel de l'électrode de référence diminue avec la température, il est donc normal d'obtenir une valeur pour l'entropie du couple inférieure à celle déterminée pour  $\Delta S_{1/2}(T,I)$ .

Figure IV.12

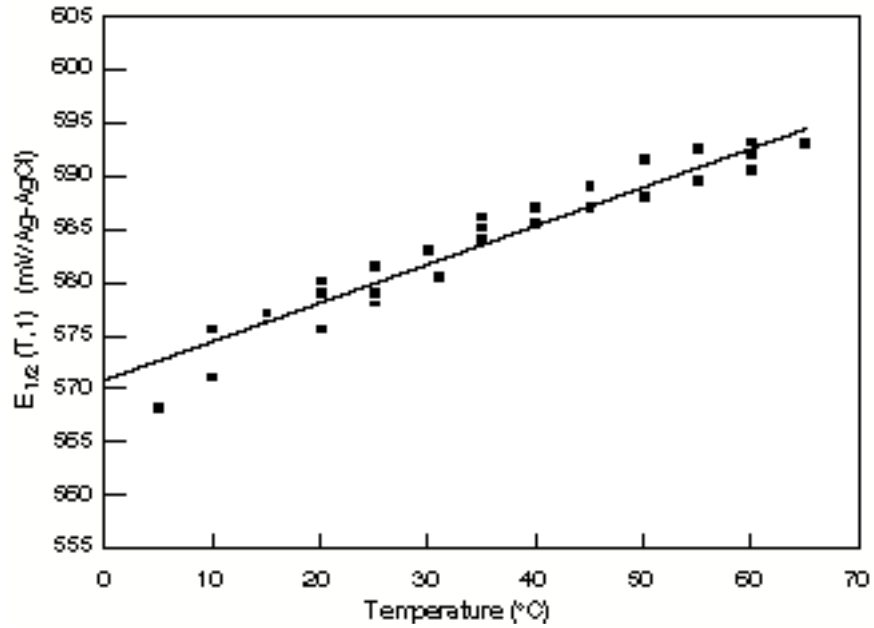
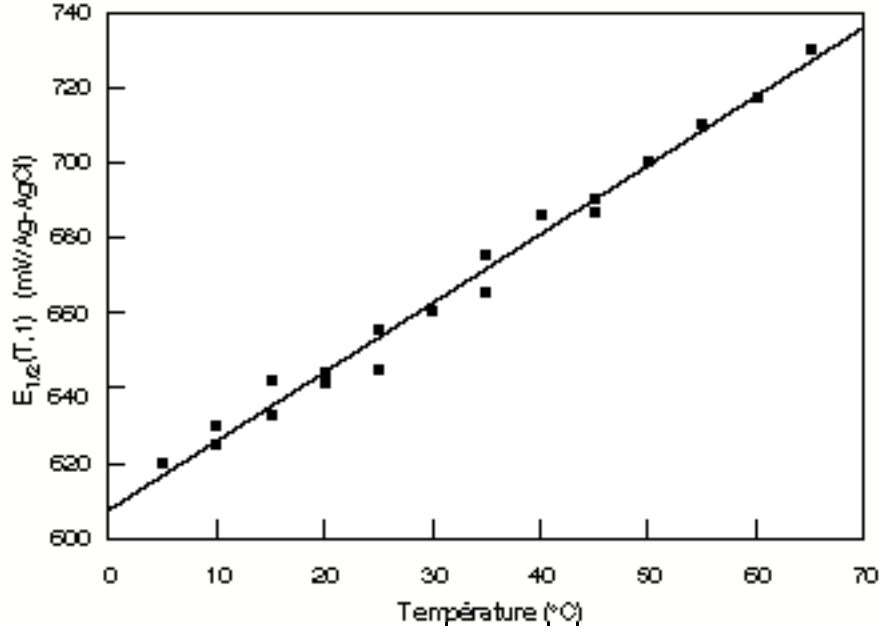
Influence de la température sur le potentiel du couple  $PuO_2^{2+}/PuO_2^+$ 

Figure IV.13

Influence de la température sur le potentiel du couple  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$ 

$E_{1/2}(T,1)$  est mesuré par voltamétrie cyclique en milieu  $HClO_4$  1M (Annexe N°3 et 5).

$$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}(T,1)_p = \frac{\Delta S_{1/2}}{F} = \begin{array}{l} 1,84 \pm 0,1 \text{ mV/}^\circ\text{C pour } Pu^{4+}/Pu^{3+} \quad (\text{cf eq IV.32}) \\ 0,39 \pm 0,1 \text{ mV/}^\circ\text{C pour } PuO_2^{2+}/PuO_2^+ \end{array}$$

Pour le couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  le traitement des données n'est pas immédiat. Cependant moyennant certaines approximations (§ IV.2.1.1) on détermine les mêmes grandeurs thermodynamiques. Le résultat qualitatif est identique : la variation de  $E_{O/R}(T,0)$  avec la température est linéaire, seule l'incertitude sur l'entropie déterminée est plus importante (figure IV.15).

#### IV.4.2.4.2 Coefficient d'interaction spécifique

L'étude en fonction de la force ionique et l'utilisation de la S.I.T. pour l'exploitation des résultats permet de déterminer l'expression suivante, et cela pour chaque température utilisée :

$$\varepsilon(Ox, ClO_4^-)(T) - \varepsilon(Red, ClO_4^-)(T) + \varepsilon(Na^+, Cl^-)(T) \quad (IV.41)$$

Nous connaissons les valeurs des potentiels à force ionique nulle des couples réversibles du plutonium (cf ci-dessus) à toute température comprise dans l'intervalle  $0^\circ C$  et  $70^\circ C$ . Pour avoir les mêmes renseignements à force ionique non nulle il est intéressant de connaître la variation de l'expression (IV.41) en fonction de la température.

On constate qu'une fois de plus un modèle linéaire semble rendre compte convenablement des résultats (figures IV.16 et IV.17). D'autre part, la variation de ces coefficients d'interaction spécifique ou plus exactement de leur combinaison linéaire intervenant dans l'expression du potentiel calculé par la S.I.T. est très faible et semble négligeable vis à vis de la précision avec laquelle sont connus ces derniers. Toutefois  $\frac{\partial \Delta \varepsilon}{\partial T}$  pour le couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  semble négatif tandis que pour  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  cette grandeur est positive. Tous les résultats sont récapitulés dans les Annexes N°3, 4, 5 et 7. Nous ne reporterons ici que certaines valeurs dont le potentiel formel à  $25^\circ C$  et la variation  $\frac{\partial E}{\partial T}$  (Tableau IV.1). L'extrapolation à force ionique nulle et l'étude en fonction de la température permettent de déterminer les valeurs de coefficients d'interaction spécifique ainsi que leur variation en fonction de la température :

Couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  :

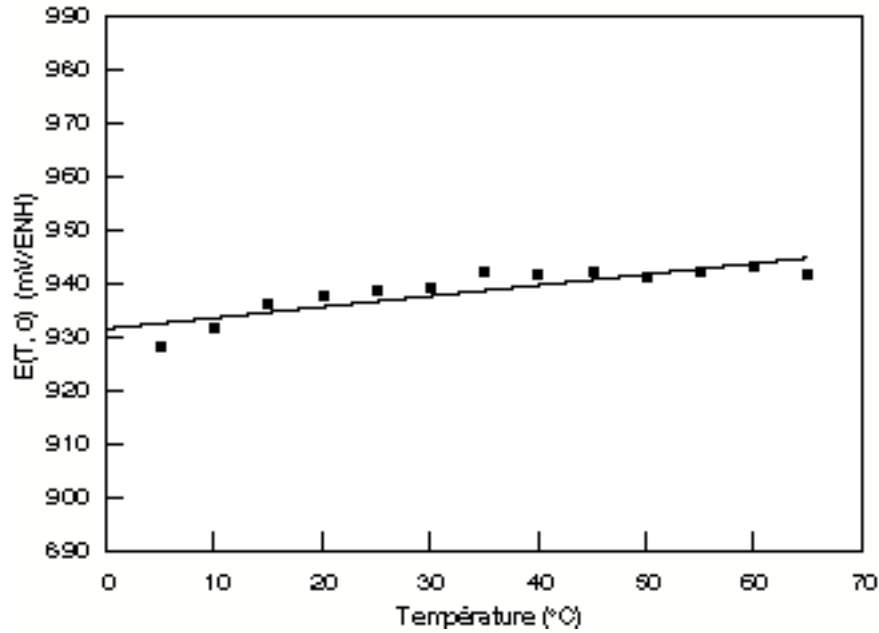
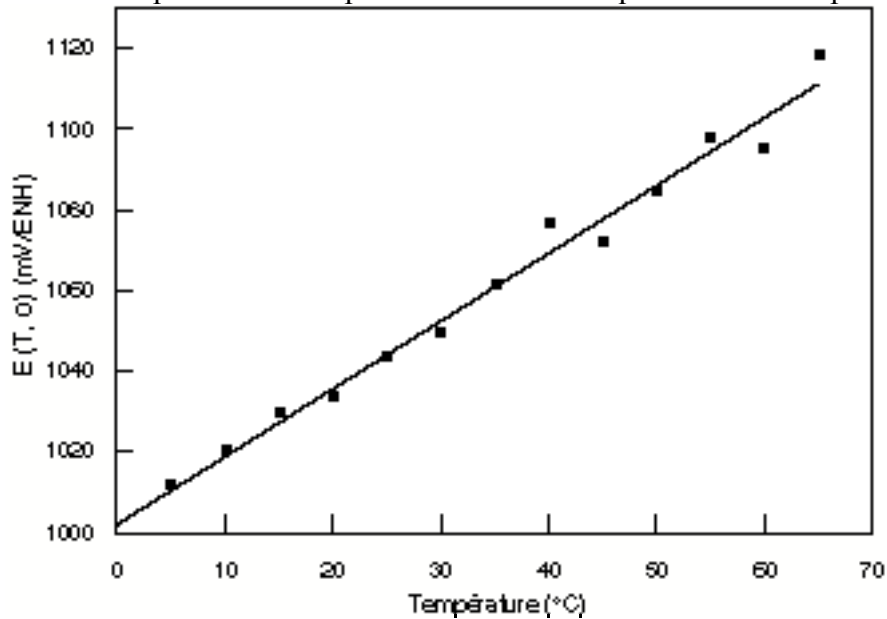
$$\Delta \varepsilon(25^\circ C) = 0,22 \pm 0,1 \text{ (mol/kg)}^{-1} \quad (IV.42)$$

$$\frac{\partial \Delta \varepsilon}{\partial T} = -0,001 \text{ (kg mol}^{-1} \text{ }^\circ C^{-1}) \quad (IV.43)$$

Couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  :

$$\Delta \varepsilon(25^\circ C) = 0,35 \pm 0,1 \text{ (mol/kg)}^{-1} \quad (IV.44)$$

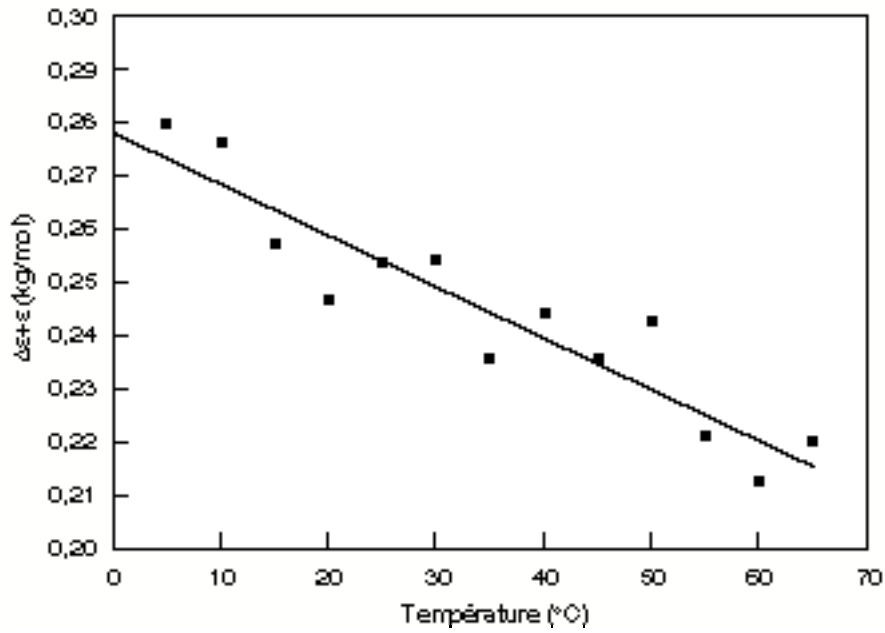
$$\frac{\partial \Delta \varepsilon}{\partial T} = 0,002 \text{ (kg mol}^{-1} \text{ }^\circ C^{-1}) \quad (IV.45)$$

**Figure IV.14**Influence de la température sur le potentiel à force ionique nulle du couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$ **Figure IV.15**Influence de la température sur le potentiel à force ionique nulle du couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$ 

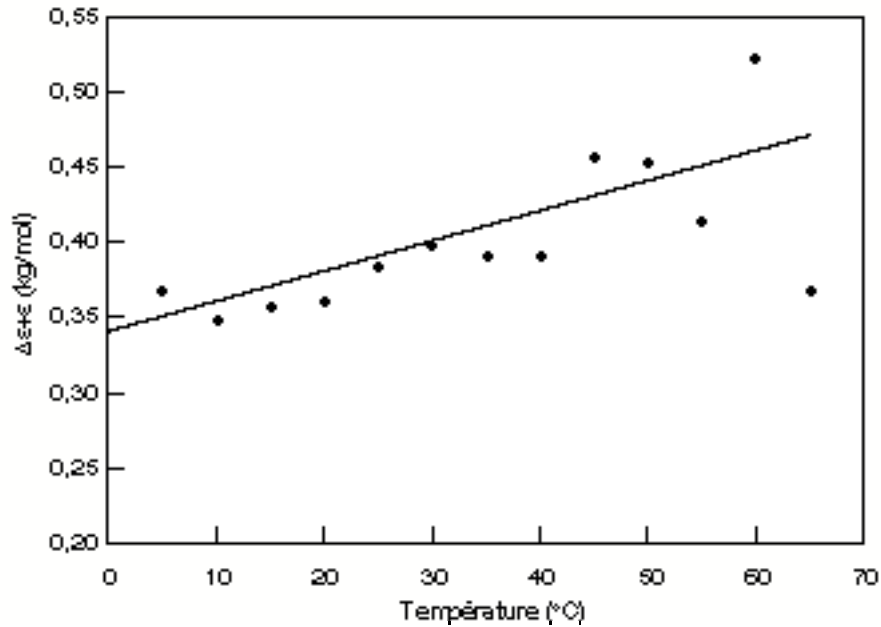
$E(T, 0)$  est calculé à partir de  $Y_{1/2}(T, 0)$  (eq IV.6).  $Y_{1/2}(T, 0)$  est l'ordonnée à l'origine des droites de régression réalisées à chaque température sur les valeurs des potentiels mesurés à différentes forces ioniques en appliquant la S.I.T.

**Figure IV.16**

Influence de la température sur les coefficients d'interaction spécifique. Couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$

**Figure IV.17**

Influence de la température sur les coefficients d'interaction spécifique. Couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$



$$\Delta\epsilon = \epsilon(Ox, ClO_4^-) - \epsilon(Red, ClO_4^-) \text{ et } \epsilon = \epsilon(Na^+, Cl^-)$$

( $\Delta\epsilon + \epsilon$ ) est déterminé en appliquant la S.I.T. Il s'agit de la pente de la droite de régression réalisée sur les points ( $Y_{1/2}, m_{ClO_4^-}$ ) (cf Fig IV.10 et IV.11 pour  $T = 25^\circ C$ )

Tableau IV.1

**Résultats de l'étude des couples  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$  et  $PuO_2^{2+}/PuO_2^+$   
en fonction de I et T par voltammétrie**

Couple	$Pu^{4+} / Pu^{3+}$			$PuO_2^{2+} / PuO_2^+$		
	$E_{O/R}$ à 25°C  (mol/kg)  (mV)	$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}$ ou $\frac{\partial E_{O/R}}{\partial T}$  (mV/°C)	$\Delta S_{1/2}$ ou $\Delta S_{O/R}$  (J/(K.mol))	$E_{O/R}$ à 25°C (a)  (mV)	$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}$ ou $\frac{\partial E_{O/R}}{\partial T}$  (mV/°C)	$\Delta S_{1/2}$ ou $\Delta S_{O/R}$  (J/(K.mol))
0	1044 ± 10	1,68 ± 0,3	162 ± 29	938 ± 10	0,19 ± 0,3	18 ± 29
0,51				918 ± 7	0,40 ± 0,1	39 ± 10
1,05	978 ± 7	1,84 ± 0,1	178 ± 10	912 ± 7	0,39 ± 0,1	38 ± 10
2,21	997 ± 7	1,86 ± 0,1	179 ± 10	920 ± 7	0,35 ± 0,1	34 ± 10
3,5	1011 ± 7	2,19 ± 0,1	211 ± 10	944 ± 7	0,30 ± 0,1	29 ± 10

(a) : le potentiel de jonction a été remesuré juste avant de corriger le manuscrit de [92 CAP] ; mais les mesures et les régressions linéaires n'ont été terminées qu'après, ce qui explique les (petits) écarts entre cette colonne et [92 CAP] : ces écarts restent inférieurs aux incertitudes.

#### IV.5 Discussion

Les résultats obtenus sont tout à fait compatibles avec ceux de la littérature. Pour le couple  $UO_2^{2+} / UO_2^+$ , le potentiel mesuré à  $I = 1,05$  mol/kg et  $T = 25^\circ C$  en milieu perchlorique  $E = 60 \pm 4$  mV/ENH est en parfait accord avec les résultats d'études polarographiques menées à différentes forces ioniques en milieu perchlorique [49 KER], [49 KRI], [87 RIG], [89 RIG a]. Les valeurs de potentiels déterminées dans les travaux précédents [49 KRI], [87 RIG] et [49 KER] constituent l'ensemble des valeurs retenues et extrapolées à force ionique nulle par les auteurs de la Thermodynamic Data Bank de l'AEN OCDE [92 GRE] afin de préconiser une valeur du potentiel standard. Les valeurs obtenues par Kraus et coll. [49 KRA a], [49 KRA b] ne sont pas sélectionnées car il s'agit d'une étude réalisée en milieu chlorure.

Les résultats obtenus pour le couple  $U^{4+} / U^{3+}$  ( $E = -632 \pm 4$  mV/ENH à  $I = 1,05$  mol/kg et  $T = 25^\circ C$ ) sont aussi très proches des valeurs publiées et notamment de celle issue d'une étude menée par l'auteur précédemment cité [89 RIG a]  $E = -626 \pm 5$  mV ainsi que des résultats de Kritchevsky et Hindman [49 KRI] qui par polarographie en milieu perchlorique 1M mesurent un potentiel  $E = -631 \pm 5$  mV/ENH. La valeur retenue par les auteurs de la TDB [92 GRE] correspond au potentiel standard obtenu par extrapolation à force ionique nulle des valeurs de Riglet. On ne retiendra pas les valeurs du potentiel standard déterminées à partir d'une mesure faite à une seule force ionique [73 AHR], [76 FUG], [82 MAR], d'autant plus que ces résultats sont assez éloignés du précédent [92 GRE].

Les mesures expérimentales faisant intervenir  $U^{3+}$  sont délicates car cette espèce est très rapidement oxydée à l'air. La voltammétrie cyclique (que nous utilisons) permet de

s'affranchir de cette source possible d'erreur systématique, puisque  $U^{3+}$  est généré à l'électrode juste avant la mesure proprement dite.

Pour le couple  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$  il existe trois publications en cours de discussion au sein de la Thermodynamic Data Bank, à propos de mesures de la valeur du potentiel de ce couple en milieu perchlorique 1M. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

$$\begin{aligned} E(1M, 20^\circ C) &= 959 \pm 5 \text{ mV} && [89 RIG], [89 RIG a] \\ E(1M, 25^\circ C) &= 982 \pm 5 \text{ mV} && [51 CON] \text{ et} \\ E(1M, 25^\circ C) &= 982,1 \pm 0,5 \text{ mV} && [51 RAB] \end{aligned}$$

En corrigeant la première de ces valeurs de 7mV (correspondant à la variation en fonction de T estimée par les auteurs de la TDB [?? LEM] au vu des résultats de Connick

[54 CON]) ou de 9mV (correspondant à la valeur de  $\frac{\partial E}{\partial T}(1M) = 1,84 \text{ mV}/^\circ C$  déterminée

dans ce travail), il existe encore une différence d'une quinzaine de mV entre la détermination de Riglet et celles des deux autres auteurs qui sont en parfait accord.

Justifiant leur choix par une erreur probable d'électrode de référence dans le travail de Riglet, les auteurs de la TDB [?? LEM] préconisent la valeur du potentiel formel donnée par [51 CON] et [51 RAB]. Cependant, pour calculer la valeur du potentiel standard, ils considèrent que la différence  $E(0M, 25^\circ C) - E(1M, 25^\circ C) = 64 \pm 11 \text{ mV}$  déterminée par Riglet sur le couple  $Np^{4+}/Np^{3+}$  est équivalente pour le plutonium. Ainsi, ils obtiennent la valeur :

$$[?? LEM] \quad E(0M, 25^\circ C) = 1046 \pm 11 \text{ mV} \quad (IV.46)$$

Les expériences réalisées dans ce travail ont permis de déterminer les variations du potentiel en fonction de la température mais aussi de lever les incertitudes décrites plus haut et déterminer une nouvelle valeur de  $\Delta \epsilon$  propre au couple du plutonium. Les résultats obtenus confirment le choix fait par la TDB pour le potentiel formel mais aussi pour le potentiel standard :

$$\begin{aligned} \text{travail)} \quad E(1M, 25^\circ C) &= 978 \pm 7 \text{ mV/ ENH} && \text{(ce} \\ & \text{(IV.47)} && \\ E(0M, 25^\circ C) &= 1044 \pm 10 \text{ mV/ ENH} && \\ \text{(ce travail)(IV.48)} &&& \\ \Delta \epsilon (25^\circ C) &= 0,35 \pm 0,1 \text{ kg/mol (ce travail)} && \text{(IV.49)} \end{aligned}$$

**Tableau IV.2**  
**Comparaison des potentiels formels (I=1M)**  
**et standard du couple  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$**   
**relevés dans la littérature et mesurés dans ce travail**

E (1M) (mV/ENH)	E(0M) (mV/ENH)	Référence
982 ± 2		[51 CON]
982,1 ± 0,5		[51 RAB]
	1006 ± 3	[62 SCH]
959 ± 5	1015 ± 10	[89 RIG]*
978 ± 7	1044 ± 10	[ce travail]
	1046 ± 11	[?? LEM]

\* : Valeurs mesurées à 20°C

**Tableau IV.2 bis**  
**Comparaison des potentiels formels du couple  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$**   
**de [89 RIG] et [ce travail]**

$m_{ClO_4^-}$ (mol/kg)	E (25°C,I) [ce travail] (mV/ENH)	E (20°C,I) [ce travail] (mV/ENH)	E (20°C,I) [89 RIG] (mV/ENH)
0,51			954 ± 5
1,05	978 ± 7	972 ± 7	959 ± 5
2,21	997 ± 7		988 ± 5
3,50	1011 ± 7	997 ± 7	1017 ± 5

*Remarque : Pour comparer nos résultats à différentes forces ioniques avec ceux de Riglet*

*nous avons calculé le potentiel de l'électrode de référence Ag-AgCl à 20°C (équations IV.8*

*et IV.3) en faisant l'approximation que  $\varepsilon(Na^+, Cl^-)(25^\circ C) \cdot \varepsilon(Na^+, Cl^-)(20^\circ C)$  et  $\varepsilon(H^+, Cl^-)(25^\circ C) \cdot \varepsilon(H^+, Cl^-)(20^\circ C)$*

Riglet [89 RIG] en étudiant par voltammétrie cyclique les couples  $An^{4+}/An^{3+}$  des actinides U, Np et Pu en fonction de la force ionique obtient les valeurs de coefficients d'interaction spécifique,  $\Delta\epsilon$  récapitulées dans le tableau suivant :

**Tableau IV.3**  
**Coefficients d'interaction spécifique  $\Delta\epsilon$**   
**pour les couples  $An^{4+}/An^{3+}$**

Actinide	U	Np	Pu	Pu
[Référence]	[89 RIG]	[89 RIG]	[89 RIG]	[ce travail]
$\Delta\epsilon$ (kg/mol)	$0,35 \pm 0,06$	$0,35 \pm 0,06$	$0,54 \pm 0,06$	$0,35 \pm 0,1$

Selon les résultats de l'auteur les variations de potentiel avec la force ionique pour l'uranium et le neptunium semblent identiques alors que ce ne serait pas le cas pour le plutonium. La valeur pour le plutonium a été déterminée à 20°C et non à 25°C comme les deux autres. Or, les résultats obtenus dans ce travail montrent que les variations de  $\Delta\epsilon$  avec T sont faibles quel que soit le couple étudié. La différence entre les  $\Delta\epsilon$  obtenus pour le plutonium d'un côté et le neptunium et l'uranium de l'autre qui est de 50% environ ne peut donc s'expliquer ainsi. Par contre, nous avons redéterminé cette valeur dans ce travail, et nous obtenons un résultat compatible avec les deux premiers, ce qui confirme que tous les actinides ont le même comportement.

Pour le couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  les valeurs du potentiel relevées dans la littérature présentent des différences relativement importantes (tableau IV.4). Le potentiel standard (à force ionique 1M) que nous déterminons dans ce travail est inférieur de 16 mV (29 mV) par rapport à celui déterminé par Riglet [89 RIG]. Nous obtenons à 25°C des résultats cohérents avec ceux obtenus aux autres températures : en fait,  $(\frac{\partial E}{\partial T})_p$  est constant et pratiquement nul. D'autre part, l'écart que nous observons par rapport aux valeurs les plus récentes de la littérature, est compatible avec le problème d'interférence que nous avons précédemment décrit. En effet, une pollution de la solution de  $PuO_2^{2+}$  par  $Pu^{3+}$  a tendance à surestimer le potentiel du couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  puisque le potentiel du couple  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$  est supérieur à ce dernier. Inversement, lors de la détermination du potentiel  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$  nous observons une valeur supérieure à celle de Riglet. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'auteur étudie ce couple en effectuant une électroréduction d'une solution de  $PuO_2^{2+}$ , afin de fabriquer  $Pu^{3+}$  au niveau de l'électrode. Par principe même il existe donc une quantité assez importante de  $PuO_2^{2+}$  qui peut interférer lors de la mesure et aboutir à la sous-estimation du potentiel du couple  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$ . La valeur de  $\Delta\epsilon$  que nous obtenons en utilisant la S.I.T. pour extrapoler à force ionique nulle (Tableau IV.5) est assez différente de celle déterminée par Riglet. On peut expliquer cette incohérence par le fait que dans [89 RIG] l'auteur mesure les potentiels par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl

plongée dans une solution de perchlorate de sodium de concentration 3M. L'auteur a corrigé ces valeurs expérimentales du potentiel de jonction dû à la différence de force ionique entre la solution de plutonium et celle dans laquelle plonge la référence mais n'a peut-être pas tenu compte de celui dû à la différence de concentration en  $H^+$  de part et

**Tableau IV.4**  
**Comparaison des potentiels formels (I=1M, T=25°C)**  
**et standard du couple  $PuO_2^{2+}/PuO_2^+$**   
**relevés dans la littérature et mesurés dans ce travail**

E (1M) (mV/ENH)	E(0M) (mV/ENH)	Référence
925 ± 4		[54 CON]
935 ± 15		[49 KRA c]
916,4 ± 0,2		[56 RAB]
	956 ± 25	[84 RAI]
941 ± 5	954 ± 10	[89 RIG]*
912 ± 7	938 ± 10	[ce travail]

\* : valeurs déterminées à 20°C. Remarque : cf Tableau IV.1

**Tableau IV.4 bis**  
**Comparaison des potentiels formels du couple  $PuO_2^{2+}/PuO_2^+$**   
**de [89 RIG] et [ce travail]**

$m_{ClO_4^-}$ (mol/kg)	E (25°C, I) [ce travail] (mV/ENH)	E (20°C, I) [ce travail] (mV/ENH)	E (20°C, I) [89 RIG] (mV/ENH)
0,51	918 ± 7	918 ± 7	933 ± 5
1,05	912 ± 7	912 ± 7	941 ± 5
2,21	920 ± 7	919 ± 7	951 ± 5
3,50	944 ± 7	944 ± 7	967 ± 5

Remarque : cf Tableau IV.1 et Tableau IV.2 bis

d'autre de la jonction. Ce dernier variant avec la force ionique, ceci peut réellement influencer sur la valeur de  $\Delta\varepsilon$ . L'interférence entre les deux couples du plutonium pourrait également expliquer ces écarts. D'autre part, la valeur que nous obtenons dans ce travail est tout à fait compatible avec celles des couples similaires pour U et Np.

**Tableau IV.5**  
**Coefficients d'interaction spécifique  $\Delta\varepsilon$**   
**pour les couples  $AnO_2^{2+}/AnO_2^+$**

Actinide	U	Np	Pu	Pu
[Référence]	[92 GRE]	[89 RIG]	[89 RIG]	[ce travail]

$\Delta\varepsilon$ (kg/mol)	$0,20 \pm 0,06$	$0,21 \pm 0,06$	$0,31 \pm 0,06$	$0,22 \pm 0,10$
------------------------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

En comparant le comportement des systèmes de l'uranium et du plutonium avec la température, on remarque une certaine analogie. En effet, les couples  $AnO_2^{2+} / AnO_2^+$  semblent beaucoup moins sensibles à la température que les couples  $An^{4+} / An^{3+}$ . La température fait varier les potentiels des deux couples dans le même sens. Ainsi,  $(\frac{\partial E}{\partial T})_p$  pour le couple VI/V est toujours inférieur à la grandeur correspondante pour le couple IV/III. D'autre part quel que soit le couple, l'espèce réductrice est toujours stabilisée par une augmentation de la température puisque le potentiel augmente, sauf peut être pour le couple VI/V de l'uranium où la variation de la température entre 5 et 65°C n'a pas d'effet visible sur la mesure du potentiel réalisée avec une précision de l'ordre de 5 mV.

D'autre part, il semble que l'influence de la température sur les potentiels d'oxydo-réduction augmente avec le numéro atomique. En effet, quel que soit le couple de l'uranium étudié, l'entropie que l'on mesure est inférieure à la valeur numérique correspondante pour le plutonium. Cette observation semble être vérifiée si l'on compare nos résultats avec ceux de la littérature même si la comparaison s'avère difficile étant donné que les méthodes expérimentales sont totalement différentes et les domaines de température balayés souvent très restreints. Nous avons donc compilé dans le tableau IV.6 certaines valeurs répertoriées dans la littérature pour Np et Pu ainsi que nos propres résultats. Rabideau a mesuré une variation du potentiel apparent de

Tableau IV.6

## Influence de la température sur les potentiels rédox

$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ et * pouvoir thermoélectrique ( mV/°C )						
$AnO_2^{2+} / AnO_2^+$			$An^{4+} / An^{3+}$			[Ref]
U	Np	Pu	U	Np	Pu	
	0,215	0,665 $1,2 \pm 0,4$		1,867	1,526 $2,2 \pm 0,4$	[87 BLA]* [56 RAB] [51 CON]
$0,0 \pm 0,1$		$0,19 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,1$		$1,68 \pm 0,3$	ce travail

Tableau IV.6.bis

## Entropies (J/(mol K)) des réactions rédox

$AnO_2^{2+} / AnO_2^+$			$An^{4+} / An^{3+}$			[Ref]
U	Np	Pu	U	Np	Pu	
	21	64 $71 \pm 16$		180	147	[87 BLA]* [56 RAB] [49 HIN] [92 GRE]
$73 \pm 11$	$73 \pm 16$		$159 \pm 7$	$210 \pm 27$	$205 \pm 28$	[51 CON]
$8 \pm 52$ $0 \pm 10$	$7 \pm 67$	$3 \pm 94$ $18 \pm 29$	$174 \pm 46$ $145 \pm 10$	$145 \pm 57$	$137 \pm 37$ $162 \pm 29$	[89 RIG] ce travail

\* pouvoir thermoélectrique, *en italique* S est calculé à partir de G et H ( $G=H-TS$ ) dans [89 RIG] pour mettre en évidence avec quelle précision les données (G, H et S) sont cohérentes.

$PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  de  $6 \pm 2$  mV lorsque la température varie de 20 à 25°C [56 RAB]. Il est possible que la valeur de l'entropie mesurée autour de 20°C diffère légèrement de la moyenne entre 5 et 65°C, déduite de nos résultats si l'entropie dépend de la température ; mais l'écart de potentiel mesuré entre 20 à 25°C [56 RAB] est à peine significatif compte tenu de la précision des mesures et des erreurs systématiques possibles. La même remarque s'applique aux résultats de Connick et Mc Vey [51 CON] qui ont déterminé pour  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  une variation de  $11 \pm 2$  mV entre 20 à 25°C. Une autre étude faite par Blanc [87 BLA] , [84 BLA] a permis de déterminer les pouvoirs thermoélectriques moyens de certains couples. Il s'agit de la mesure de la différence de potentiel  $\Delta E$  entre les deux compartiments d'une thermopile.

O

n constate que quel que soit l'actinide étudié les variations des potentiels apparents des couples équivalents en fonction de la température sont du même ordre de grandeur. De plus, les valeurs mesurées dans ce travail sont en accord avec celles déjà publiées dans la littérature (Tableau IV.6). Les valeurs qui ont été mesurées sur un intervalle beaucoup plus réduit : de 20 à 25°C [56 RAB] et [51 CON] sont systématiquement plus importantes que celles issues d'une étude plus large ou la valeur affichée est en fait le résultat d'une moyenne ou d'une régression linéaire sur x mesures de potentiels. Nous avons également repris (Tableau IV.6.bis) l'essentiel de la revue de la littérature de Riglet [89 RIG] sur les entropies (qui, contrairement à nos valeurs, ne sont pas mesurées dans les conditions standard) : les incertitudes sont plus importantes que celles indiquées par les auteurs, si on veut que la relation  $G=H-TS$  reste vérifiée.

E

n solution aqueuse, une élévation de température augmente l'énergie de rotation et de vibration des ions solvatés. Pour chaque couple étudié dans ce chapitre, l'ion central oxydant ou réducteur possède une structure voisine. L'oxydant étant plus chargé, l'ion aquo est globalement plus petit et plus rigide ce qui permettrait donc d'absorber moins facilement ces énergies de rotations et vibrations. Cette hypothèse expliquerait le résultat obtenu suivant lequel une élévation de température augmente la valeur du potentiel du couple et par conséquent déstabilise l'oxydant du couple.



## V Mesure des potentiels du couple $AnO_2(CO_3)_3^{4-} / AnO_2(CO_3)_3^{5-}$ pour U et Pu. Influence de la force ionique et de la température

### V.1 Introduction

Parmi les actinides et leurs analogues chimiques (les lanthanides), seul le neptunium est suffisamment stable au degré d'oxydation 5 pour permettre une étude directe de la complexation par les ions carbonates. Le premier complexe carbonate du neptunium  $NpO_2CO_3^-$ , se forme quand  $[CO_3^{2-}]$  est supérieure à  $10^{-5}$  M environ [89 RIG a]. En milieu carbonate concentré, il se forme  $NpO_2(CO_3^-)_2^{3-}$  et  $NpO_2(CO_3^-)_3^{5-}$  (ce dernier complexe n'est stable qu'à force ionique élevée) [89 RIG a]. L'hydrolyse est généralement négligeable devant la complexation par les carbonates [91 VIT a]. On s'attend à un comportement analogue du Pu(V). Une thèse récente [90 BEN] a essayé de mettre en évidence  $PuO_2CO_3^-$  par spectrophotométrie laser à détection photoacoustique. Une interprétation qualitative de ces résultats est compatible avec l'analogie entre Np(V) et Pu(V) :  $PuO_2CO_3^-$  et  $NpO_2CO_3^-$  auraient la même stabilité.

Nous avons décidé de mesurer la stabilité du complexe limite de Pu(V) pour les raisons méthodologiques avancées plus tôt (cf introduction générale). Des calculs thermodynamiques a priori indiquent que le Pu(V) est stable en milieu carbonate concentré à faible pression partielle de gaz carbonique. Si on mesure le potentiel du couple An(VI)/An(V) en milieu carbonate, on pourra déduire (cf § V.5.1) la stabilité du complexe limite de Pu(V) de celle de Pu(VI) et du potentiel du couple  $PuO_2^{2+} / PuO_2^+$  (cf § III).

Nous détaillons dans cette partie les expériences menées en milieu carbonate afin de mesurer les potentiels rédox des deux couples  $AnO_2(CO_3)_3^{4-} / AnO_2(CO_3)_3^{5-}$  pour l'uranium d'abord, puis le plutonium ainsi que l'étude couplée des deux paramètres température et force ionique comme nous l'avons déjà réalisée sur les systèmes de l'uranium et du plutonium en milieu acide.

En milieu bicarbonate la mesure est difficilement réalisable à cause de la dismutation de U(V) [64 CAJ] [74 VUK] [83 FER a]. En milieu carbonate, le complexe  $UO_2(CO_3)_3^{5-}$  est stabilisé [70 CAS]. Cependant, de nombreux auteurs ont constaté que le système de l'uranium était irréversible. En polarographie ceci se traduit par la dépendance du potentiel mesuré avec le temps de goutte [80 WES] [70 CAS] [82 MAY a], et par conséquent complique le traitement des résultats [89 RIG a]. Cette dernière étude [89 RIG a] semble donner des résultats concordants avec les mesures réalisées par potentiométrie par Ferri [83 FER] et Caja [69 CAJ]. Toutefois ce genre de méthode expérimentale se heurte au problème de la lenteur des réactions. Nous testerons donc sur ce système la voltammétrie cyclique qui a comme avantage la rapidité et la simplicité d'exécution.

Pour le plutonium la réduction de Pu(VI) en Pu(V) semble s'effectuer selon un processus proche de la réversibilité [81 WES] [83 WES] [84 VAR]. De plus les complexes limites de Pu(VI) et U(VI) [78 WOO] [88 ULL] ont même structure. Une étude bibliographique [89 RIG a] montre qu'il existe un bon accord entre les valeurs de potentiels obtenues pour le plutonium par voltamétrie cyclique [83 WES] et coulométrie [74 SIM]. Il existe cependant une incertitude sur le potentiel de jonction et par ailleurs il s'agit de mesures effectuées sans étude systématique de l'influence de la force ionique.

## V.2 Méthodologie

Les théories employées pour interpréter les résultats des mesures de potentiels en milieu carbonate sont les mêmes que celles utilisées en milieu acide : il s'agit de la loi de l'interaction spécifique pour extrapoler à force ionique nulle et de la relation de Gibbs Helmholtz pour déduire de l'influence de la température sur le potentiel, l'entropie du système étudié.

Les équations sont similaires à ceci près que les solutions de travail et celle dans laquelle plonge l'électrode de référence sont de compositions assez différentes. En milieu acide (resp. en milieu carbonate), on substitue  $HClO_4$  présent dans la solution de travail (resp.  $Na_2CO_3$ ) par  $NaClO_4$  dans la solution de l'électrode de référence. La similitude entre les solutions de part et d'autre de la jonction est beaucoup plus approximative. Ceci est d'autant plus vrai pour l'étude sur le plutonium où seuls les carbonates fixent la force ionique de la solution de travail alors que pour l'uranium  $Na_2CO_3$  n'est présent qu'en concentration égale à 0,2M. Nous avons choisi dans ce cas là de préparer des solutions de perchlorate de sodium de même force ionique en mol/l que la solution de carbonate correspondante. Soit, par exemple une solution de référence de composition  $[Na^+] = 4,5M$ ,  $[ClO_4^-] = 4,48 M$  et  $[Cl^-] = 0,02 m$  pour une solution de travail  $[Na^+] = 3M$ ,  $[CO_3^{2-}] = 1,5 M$ . Dans l'établissement des formules exprimant les potentiels en fonction de la force ionique on distinguera la solution de travail et celle de référence. Il sera nécessaire de pratiquer certaines approximations afin de pouvoir mener à bien les calculs d'extrapolation à force ionique nulle.

Pour chacune des conditions expérimentales nous avons mesuré le potentiel de jonction entre la solution de travail et l'allonge contenant la référence. Cette détermination est réalisée en mesurant le potentiel existant entre deux électrodes d'Ag/AgCl plongeant dans chacune des deux solutions. Ces électrodes sont précédemment testées et vérifiées dans une solution  $HClO_4$ ,  $NaCl$ . La mesure du potentiel de jonction doit être faite assez rapidement afin de ne pas détériorer l'électrode au contact de la solution de carbonate. On constate que les potentiels de jonction sont assez faibles et ne dépassent pas l'incertitude avec laquelle sont mesurés les potentiels.

### V.2.1 Influence de la force ionique

*Remarque : Dans les équations suivantes, les grandeurs thermodynamiques sont indicées s quand il s'agit de valeurs se reportant à la solution de travail et r pour la solution dans laquelle plonge l'allonge de l'électrode de référence. De plus, tous les complexes carbonates des actinides étudiés étant anioniques, les seuls ions de charge opposée présents en concentration importante sont les ions  $Na^+$ . Les molalités  $m$  indicées s ou r sont par conséquent des molalités en ions sodium et les coefficients d'interaction spécifique qui ne sont pas explicités dans les équations correspondent à  $\epsilon(Ox, Na^+)$ ,  $\epsilon(Red, Na^+)$  et  $\epsilon(Na^+, Cl^-)$  où  $Ox = AnO_2(CO_3)_3^{4-}$  et  $Red = AnO_2(CO_3)_3^{5-}$  avec  $An = U$  ou  $Pu$ .*

Le potentiel du couple  $AnO_2(CO_3)_3^{4-}/AnO_2(CO_3)_3^{5-}$  s'exprime de la façon suivante :

$$E_{O/R}(T,I) = E_{O/R}(T,0) + A(T) [ 9 D(T,I_s) + \Delta\epsilon(T) m_s ] \quad (V.1)$$

et celui de l'électrode de référence selon :

$$E_{Ref}(T,I) = E_{Ag/AgCl}(T,0) - A(T) \lg m_{Cl^-} + A(T) [ D(T,I_r) - \epsilon(T) m_r ] \quad (V.2)$$

Le potentiel mesuré  $E_{1/2}(T,I)$ , est donc égal à la différence des deux équations précédentes :

$$E_{1/2}(T,I) = E_{O/R}(T,0) - E_{Ag/AgCl}(T,0) + A(T) \lg m_{Cl^-} + A(T) [ 9 D(T,I_s) - D(T,I_r) + \Delta\epsilon(T) m_s + \epsilon(T) m_r ] \quad (V.3)$$

On notera :

$$\Delta m = m_r - m_s \quad (V.4)$$

En reportant (V.4) dans (V.3) on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{E_{1/2}(T,I)}{A(T)} - 9 D(T,I_s) + D(T,I_r) &= \\ \frac{E_{O/R}(T,0) - E_{Ag/AgCl}(T,0)}{A(T)} + \lg m_{Cl^-} &+ \\ + (\Delta\epsilon(T) + \epsilon(T)) m_s + \epsilon(T) \Delta m &\quad (V.5) \end{aligned}$$

En adoptant des notations similaires à celles employées en milieu acide l'équation devient :

$$Y_{1/2}(T,I) = Y_{1/2}(T,0) + (\Delta\epsilon(T) + \epsilon(T)) m_s + \epsilon(T) \Delta m \quad (V.6)$$

où :

$$Y_{1/2}(T,I) = \frac{E_{1/2}(T,I)}{A(T)} - 9 D(T,I_s) + D(T,I_r) \quad (V.7)$$

$$Y_{1/2}(T,0) = \frac{E_{O/R}(T,0) - E_{Ag/AgCl}(T,0)}{A(T)} + \lg m_{Cl^-} \quad (V.8)$$

Sous cette forme (V.6) il n'est pas encore possible de réaliser une régression linéaire selon une grandeur fonction de la force ionique. Par contre, si nous connaissons la composition

exacte de chacune des solutions et donc la valeur de  $\Delta m$  ainsi que celle de  $\varepsilon(T)$ , on peut calculer pour chaque point expérimental :

$$\begin{aligned} Y'_{1/2}(T,I) &= Y_{1/2}(T,I) - \varepsilon(T)\Delta m \\ &= Y_{1/2}(T,0) + (\Delta\varepsilon(T) + \varepsilon(T)) m_s \quad (V.9) \end{aligned}$$

Après régression linéaire sur les valeurs  $Y'_{1/2}(T,I)$  en fonction de  $m_s$  on obtient une ordonnée à l'origine,  $Y_{1/2}(T,0)$ , permettant de calculer le potentiel standard du couple,  $E_{O/R}(T,0)$ , et une pente,  $(\Delta\varepsilon(T) + \varepsilon(T))$ , combinaison linéaire de coefficients d'interaction spécifique.

## V.2.2 Influence de la température

L'expression (V.9) n'est réellement utilisable qu'à 25°C, température à laquelle est connue la valeur du coefficient d'interaction spécifique  $\varepsilon(25^\circ C) = \varepsilon(Na^+, Cl^-)$ . Aux autres températures nous faisons la même approximation que lors de l'étude du couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  qui consiste à faire un développement limité au 1<sup>er</sup> ordre autour de  $T = 25^\circ C$  :

$$\varepsilon(T) = \varepsilon(25^\circ C) + \frac{\partial\varepsilon}{\partial T}(T - 25) \quad (V.10)$$

En négligeant le terme de 2<sup>ème</sup> ordre  $\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial T^2}(T - 25) \Delta m$  et reportant (V.10) dans (V.9) on obtient :

$$\begin{aligned} Y''_{1/2}(T,I) &= Y_{1/2}(T,I) - \varepsilon(25^\circ C)\Delta m \\ &= Y_{1/2}(T,0) + (\Delta\varepsilon(T) + \varepsilon(T)) m_s \quad (V.11) \end{aligned}$$

Comme en milieu acide, les courbes représentatives des variations des potentiels calculés à force ionique nulle,  $E_{O/R}(T,0)$  (resp. mesurés  $E_{1/2}(T,I)$ ) en fonction de la température, permettent d'évaluer les différences d'entropies  $\Delta S_{O/R}(T,0)$  (resp.  $\Delta S_{1/2}(T,I)$ ).

## V.3 Partie expérimentale

### V.3.1 Appareillage

Le principe de la méthode expérimentale employée, à savoir la voltamétrie cyclique, a été décrit précédemment lors de l'étude des couples réversibles en milieu acide. Le montage expérimental est identique et la seule différence entre l'étude sur le plutonium et celle sur l'uranium reste l'électrode de travail qui, comme lors de l'étude en milieu acide est une électrode à goutte de mercure pendante pour l'uranium et un fil de platine pour le plutonium.

### V.3.2 Préparation des solutions

#### V.3.2.1 Solutions carbonatées

Nous réalisons pour l'étude sur l'uranium des solutions de concentrations 0,2 M en  $CO_3^{2-}$ , x M en  $ClO_4^-$  et (x+0,4)M en  $Na^+$ . Ces dernières sont réalisées à partir d'hydrogénocarbonate de sodium ( $NaHCO_3$ ), de soude 1N préparée au préalable et de  $NaClO_4$ . On prépare des solutions où x = 2,6 M ; 1,4 M ; 0,6 M et 0 M. Les solutions de soude et de bicarbonate de sodium sont dosées par des solutions de HCl préparées à partir de Titrisol Prolabo et conservées à l'abri de l'air.

Pour l'étude sur le plutonium la force ionique est imposée uniquement par les carbonates. Nous préparons des solutions 1,5 ; 1 ; 0,5 et 0,3 M en  $Na_2CO_3$ . Les solubilités du carbonate et bicarbonate de sodium sont à 20°C respectivement 2,0 M et 1,1 M. Par conséquent nous préparons la solution la plus concentrée directement à partir de  $Na_2CO_3$  solide mais toutes les autres solutions de la série à partir d'un mélange quantitatif de  $NaHCO_3$  et de soude 1 ou 0,1 M.

#### V.3.2.2 Solutions de travail

Les solutions de travail d'uranium sont obtenues par dilution de 50  $\mu$ l de la solution mère (cf IV.3.1.2) dans 10 ml de solution aqueuse carbonatée.

Les solutions de plutonium sont des solutions environ  $10^{-3}$  M obtenues par dilution directe d'une fraction de la solution mère de Pu(VI) en milieu carbonate (§ III.4.2.1) dans la solution désirée. Le volume du prélèvement de la solution mère est calculé en fonction du dosage fait au préalable. En effet (§ III.4.2.1) la solution de Pu(VI) en milieu carbonate ayant tendance à précipiter il est nécessaire de vérifier sa concentration au cours du temps.

#### V.3.2.3 Solutions des électrodes de référence

En milieu carbonate, on évite de plonger l'électrode Ag/AgCl directement dans la solution de travail, à cause des risques de détérioration en présence de carbonate. Elle est donc placée dans un compartiment séparé rempli d'une solution ( $NaClO_4$ , NaCl). La jonction est assurée par un verre fritté. Ces solutions ont une concentration en perchlorate de sodium qui fixe une force ionique sensiblement identique à celle de la solution de travail.

Pour l'étude de l'uranium nous avons préparé une série de solutions dont la concentration en chlorure de sodium est fixée à 0,02 mol/kg et celle en perchlorate de sodium pouvant être égale à 3 M, 2 M, 1 M ou 0,6 M.

Pour l'étude sur le plutonium nous avons choisi de prendre des solutions ayant la même force ionique en mol/l que les solutions de travail. Nous préparons donc à partir de chlorure et de perchlorate de sodium les solutions de compositions suivantes :

$$[ClO_4^-] = 4,48 \text{ M et } [Cl^-] = 0,02 \text{ m}$$

$$[ClO_4^-] = 2,98 \text{ M et } [Cl^-] = 0,02 \text{ m}$$

$$[ClO_4^-] = 1,48 \text{ M et } [Cl^-] = 0,02 \text{ m}$$

$$[ClO_4^-] = 0,88 \text{ M et } [Cl^-] = 0,02 \text{ m}$$

### V.3.3 Mesures expérimentales

Le mode opératoire consistant à enregistrer un voltammogramme est identique à celui décrit précédemment § IV.3.1.3.

## V.4 Résultats

Tous les résultats numériques, valeurs expérimentales ou déduites du calcul sont répertoriés dans les Annexes N° 8 et 9 pour l'uranium et N° 10 et 11 pour le plutonium.

### V.4.1 Uranium

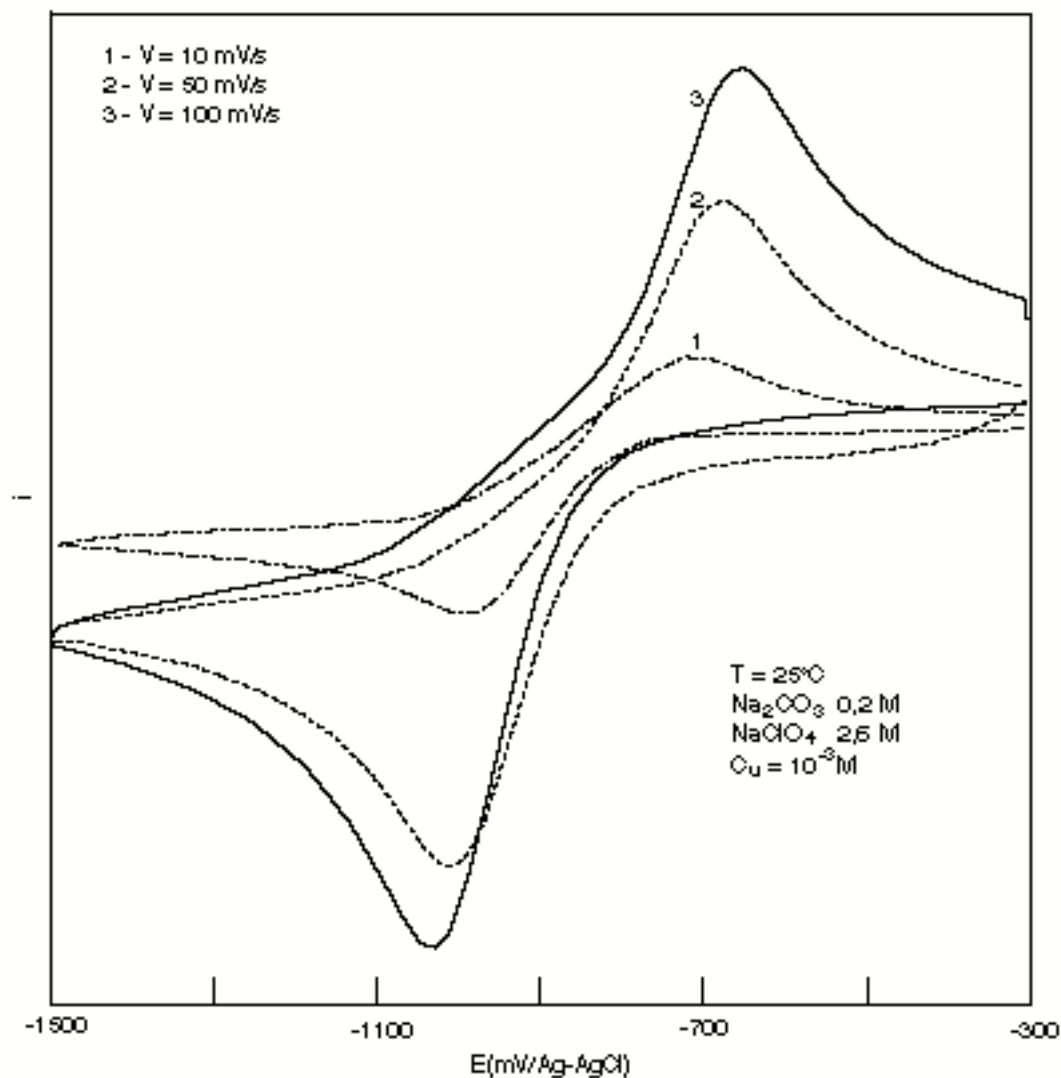
On travaille en concentration en carbonate 0,2 M : à cette concentration, U(VI) et U(V) se présentent majoritairement sous la forme de complexes à 3 carbonates, appelés complexes limites car l'uranium n'accepte pas plus d'anion carbonate dans sa sphère de coordination même en solution très concentrée en carbonate.

#### V.4.1.1 Influence de la vitesse de balayage

L'étude de ce paramètre permet de vérifier si le système étudié est réversible c'est à dire si le transfert d'électron entre les deux espèces du couple est suffisamment rapide pour que les conditions opératoires n'influent pas sur la mesure.

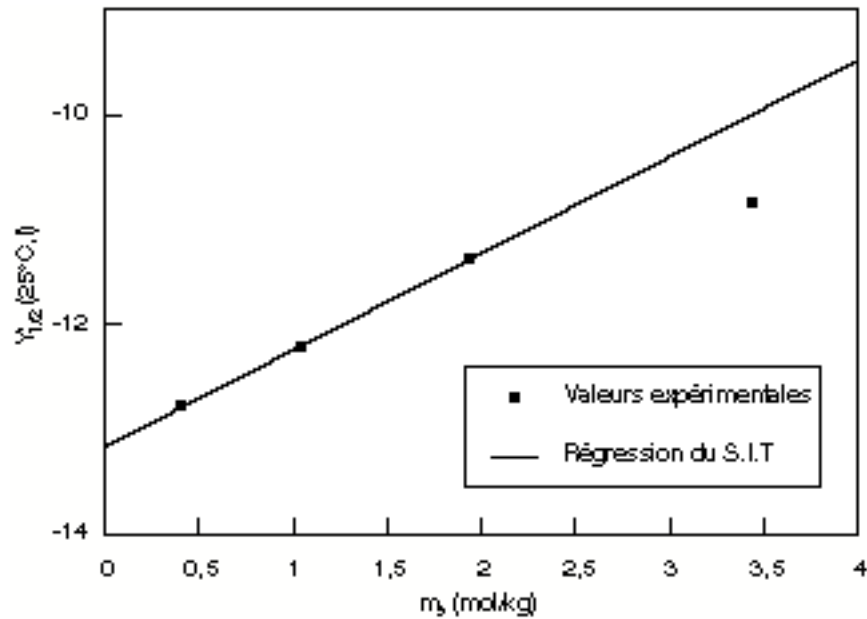
Nous avons fait varier la vitesse de 5 mV/s à 800 mV/s ; au-delà, nous sommes limités par la réponse de la table traçante. On constate que les pics d'oxydation et de réduction s'écartent quand la vitesse augmente. Quand la vitesse de balayage augmente, le système devient de plus en plus irréversible. Cependant, la demi-somme des potentiels des pics anodique et cathodique, considérée comme le potentiel apparent pour un couple réversible, reste constante. On en conclut que la méthode reste valable pour ce système irréversible. La vitesse retenue pour l'ensemble des enregistrements est  $v = 300$  mV/s qui permet de décrire les pics avec suffisamment de précision. Nous visualisons ce phénomène en superposant (figure V.1) trois voltammogrammes enregistrés à partir de la solution de force ionique  $I = 3M$ , à trois vitesses de balayage différentes. Par ailleurs, nous avons constaté que l'influence de la vitesse de balayage est indépendante de la force ionique.

**Figure V.1**  
Influence de la vitesse de balayage sur le voltampérogramme  
d'une solution d' $UO_2(CO_3)_3^{4-}$



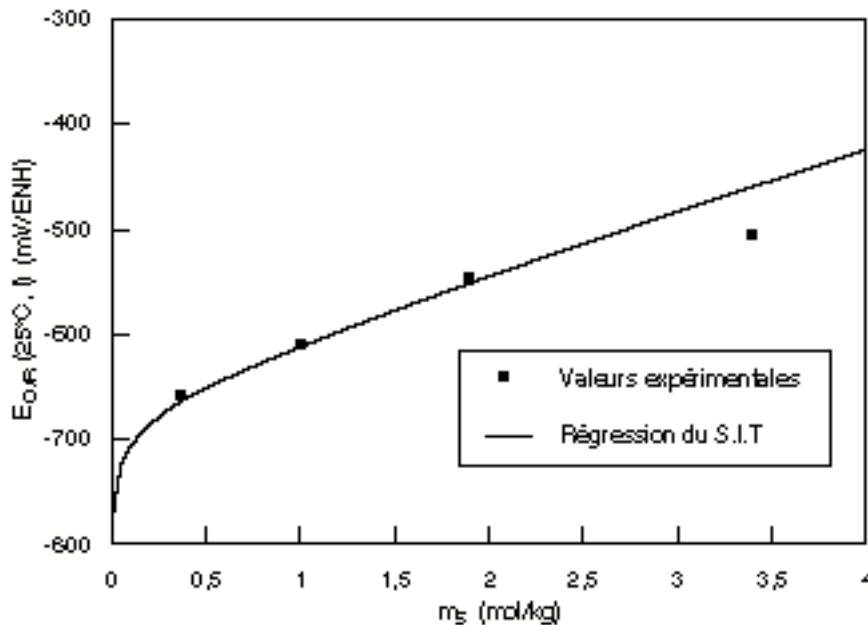
Le voltampérogramme est enregistré de -300 à -1500 mV/Ag-AgCl sens dans lequel on observe la vague de réduction  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  en  $UO_2(CO_3)_3^{5-}$  puis de -1500 à -300 mV où l'on observe la réoxydation.

**Figure V.2** : Détermination du potentiel standard du couple  $UO_2(CO_3)_3^{4-} / UO_2(CO_3)_3^{5-}$   
 Régression linéaire déduite de la Théorie de l'Interaction Spécifique



**Figure V.3**

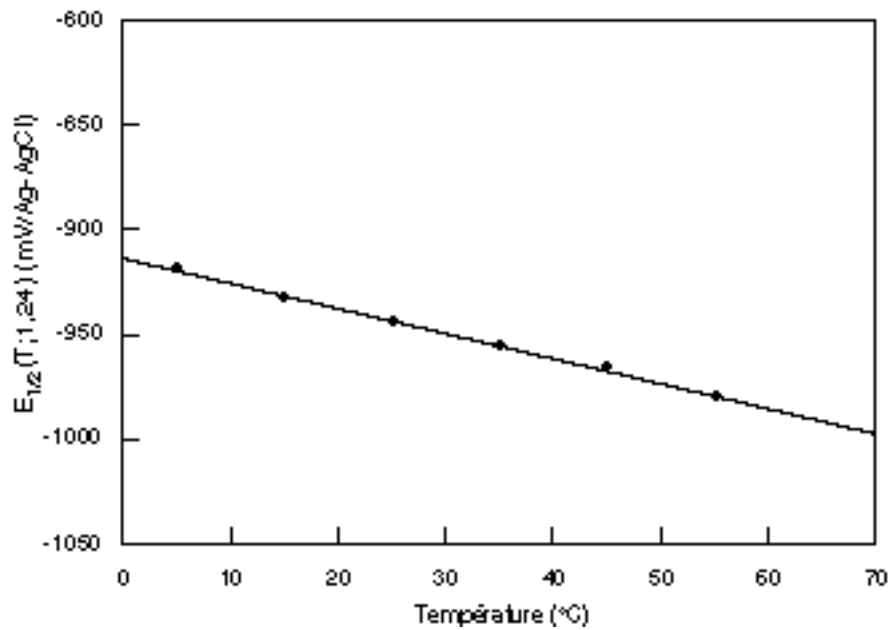
Mesures du potentiel du couple  $UO_2(CO_3)_3^{4-} / UO_2(CO_3)_3^{5-}$  à différentes forces ioniques



$m_{\pm}$  : molalité en  $Na^+$  dans la solution d'uranium.

$Y'_{1/2}(25^{\circ}C, I)$  est défini par eq.V.6 V.7 et V.9. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de régression de la Fig V.2 permettent de calculer  $E_{O/R}(25^{\circ}C, 0)$  et  $\Delta\epsilon(25^{\circ}C)$  (eq V.8 et V.9), valeurs à partir desquelles la S.I.T permet de calculer la courbe en trait plein de la Fig V.3.

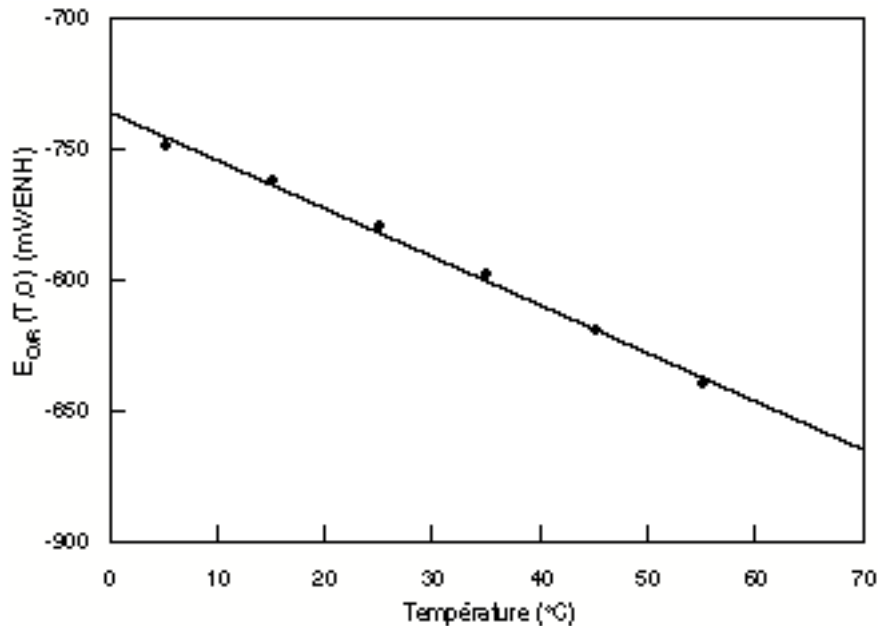
**Figure V.4**  
Influence de la température sur le potentiel du couple  
 $UO_2(CO_3)_3^{4-} / UO_2(CO_3)_3^{5-}$



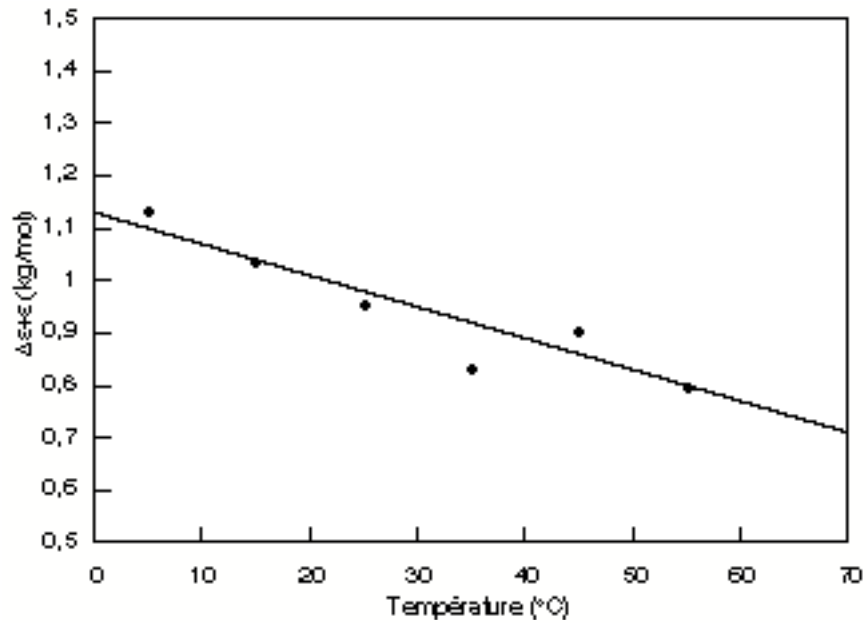
$E_{1/2}(T; 1,2)$  : potentiel du couple  $UO_2(CO_3)_3^{4-} / UO_2(CO_3)_3^{5-}$  mesuré par voltamétrie cyclique à la température T et dans ( $Na^+$  1M,  $CO_3^{2-}$  0,2M et  $ClO_4^-$  0,6M). Des études similaires sont réalisées dans différents milieux (Chapitre VIII et Annexes N°8 et 9).

$$\left(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}\right)_p(T; I) = \frac{\Delta S_{1/2}}{F}(T, I) = -1,2 \pm 0,3 \text{ mV/}^\circ\text{C pour } I = 1,2M$$

**Figure V.5 :** Influence de la température sur le potentiel à force ionique nulle du couple  $UO_2(CO_3)_3^{4-} / UO_2(CO_3)_3^{5-}$



**Figure V.6 :** Influence de la température sur les coefficients d'interaction spécifique Couple  $UO_2(CO_3)_3^{4-} / UO_2(CO_3)_3^{5-}$



$E_{O/R}(T,0)$  est calculé à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression (Fig V.2 à 25°C).

$$\left(\frac{\partial E_{O/R}}{\partial T}\right)_p(T, 0) = \frac{\Delta S_{O/R}}{F}(T,0) = -1,84 \pm 0,5 \text{ mV/}^\circ\text{C (eq V.13 et Tableau V.1).$$

$(\Delta\epsilon + \epsilon)(T) = (\epsilon(UO_2(CO_3)_3^{4-}, Na^+) - \epsilon(UO_2(CO_3)_3^{5-}, Na^+) + \epsilon(Na^+, Cl^-))(T)$  : correspond à la

penne de la droite de régression.  $\frac{\partial(\Delta\epsilon + \epsilon)}{\partial T} = 0,006 \text{ (kg/mol } ^\circ\text{C)}$

#### V.4.1.2 Influence de la force ionique et de la température

Par rapport au milieu acide, le potentiel du couple  $U(VI) / U(V)$  en milieu carbonate est fortement déplacé vers les potentiels négatifs, ce qui signifie que  $U(VI)$  est largement stabilisé par la complexation. On effectue des balayages entre -300 mV et -1500 mV pour tout enregistrement .

Les résultats qualitatifs sont très similaires à ceux obtenus en milieu acide. Nous avons utilisé la loi de l'interaction spécifique et les équations établies dans le paragraphe méthodologie, pour extrapoler à force ionique nulle les résultats obtenus. On constate que quelle que soit la température de l'expérience, les points expérimentaux de coordonnées  $(Y'_{1/2}(T,I) ; m_s)$  s'alignent sur une droite, sauf celui correspondant à  $I = 3,66$  mol/kg (figure V.2). La théorie de l'interaction spécifique semble modéliser correctement les résultats jusqu'à  $I = 2$  M en perchlorate de sodium. Ce résultat sera discuté plus loin. Les coefficients d'interaction spécifique  $(\Delta\varepsilon + \varepsilon)(T)$  et les potentiels à force ionique nulle  $E_{O/R}(T,0)$  sont par conséquent calculés par "régression linéaire" selon l'équation (V.11) sur les trois premiers points.

Dans le couple  $U(VI) / U(V)$  en milieu carbonate (et il en sera de même pour le plutonium puisque ces deux actinides se comportent de façon similaire vis à vis de la complexation par les carbonates) l'espèce oxydante est moins chargée que l'espèce réduite correspondante : c'est le contraire en milieu acide. Ainsi, la courbe de variation du potentiel  $E_{1/2}(T,I)$  en fonction de la force ionique n'a plus l'allure caractéristique observée en milieu acide pour différents actinides et degrés d'oxydation. En effet, cette courbe qui présente un minimum vers  $I = 0,5$  mol/kg en milieu acide est en milieu carbonate une fonction monotone croissante (figure V.3).

On constate qu'à toute force ionique, les variations des potentiels mesurés  $E_{1/2}(T,I)$  ainsi que calculés  $E_{O/R}(T,0)$  en fonction de  $T$  sont linéaires (figures V.4 et V.5). En milieu carbonate les potentiels diminuent avec la température : l'espèce oxydée est donc stabilisée par une augmentation de température. C'est le phénomène inverse de celui observé en milieu acide. La comparaison des différentes valeurs de  $\Delta S_{1/2}(T,I)$  déterminées montre que l'influence de la température est d'autant plus sensible que la force ionique est élevée.

L'influence de la température sur les coefficients d'interaction spécifiques est faible et peut être considérée comme linéaire en première approximation (figure V.6).

#### V.4.1.3 Synthèse des résultats et comparaison avec la littérature

Dans les tableaux suivants nous avons regroupé les résultats les plus significatifs de cette étude sur l'influence de la température et de la force ionique sur le potentiel rédox du couple  $UO_2(CO_3)_3^{4-} / UO_2(CO_3)_3^{5-}$ . Les autres résultats et les détails des calculs figurent dans les Annexes N°8 et 9.

On rappelle que la solution de travail est composée d'un mélange ( $[CO_3^{2-}] = 0,2M$ ,  $[ClO_4^-] = xM$  et  $[Na^+] = (x+4)M$  et les notations suivantes :

$$\frac{\Delta S_{1/2}}{F} = \frac{\partial E_{1/2}}{\partial T} \quad (V.12)$$

$$\frac{\Delta S_{O/R}}{F} = \frac{\partial E_{O/R}}{\partial T} \quad (V.13)$$

$$\Delta\varepsilon = [\varepsilon(UO_2(CO_3)_3^{4-}, Na^+) - \varepsilon(UO_2(CO_3)_3^{5-}, Na^+)] (25^\circ C) = 0,92 \pm 0,1 \text{ kg/mol} \quad (V.14)$$

$$\Delta\varepsilon'(T) = \Delta\varepsilon(T) + \varepsilon(Na^+, Cl^-)(T) = 1,13 - 0,006T$$

**Tableau V.1**

**Résultats expérimentaux concernant l'étude du couple  
 $UO_2(CO_3)_3^{4-} / UO_2(CO_3)_3^{5-}$  par voltamétrie cyclique  
 Etude de I et T**

Molalité en $Na^+$ (mol/kg)	$E_{1/2}(25^\circ C, I)$ (mV/Ag-AgCl)	$E_{O/R}(25^\circ C, I)$ (mV/ENH)	$\frac{\Delta S_{1/2}}{F}$ ou $\frac{\Delta S_{O/R}}{F}$ (mV/°C)	$\Delta S_{1/2}$ ou $\Delta S_{O/R}$ (J/(K.mol))
0		$-779 \pm 10$	$-1,84 \pm 0,5$	$-178 \pm 48$
0,4	$-992 \pm 7$	$-659 \pm 7$	$-1,12 \pm 0,3$	$-108 \pm 29$
1,03	$-944 \pm 7$	$-611 \pm 7$	$-1,20 \pm 0,3$	$-116 \pm 29$
1,93	$-882 \pm 7$	$-549 \pm 7$	$-1,30 \pm 0,3$	$-125 \pm 29$
3,43	$-840 \pm 7$	$-508 \pm 7$	$-2,06 \pm 0,3$	$-199 \pm 29$

**Tableau V.2**

**Eude du couple  $UO_2(CO_3)_3^{4-} / UO_2(CO_3)_3^{5-}$   
 par voltamétrie cyclique [89 RIG a]**

$m_{Na^+}$ (mol/kg)	$E_{O/R}(25^\circ C, I)$ (mV/ENH)
0	$-759 \pm 15$
0,51	$-637 \pm 10$
1,05	$-593 \pm 10$
2,21	$-527 \pm 10$
3,5	$-508 \pm 10$

Les résultats expérimentaux obtenus (Tableau V.1) sont en accord avec ceux de la littérature et notamment ceux de Riglet [89 RIG a] qui a mené une étude en fonction de la force ionique par polarographie en milieu  $CO_3^{2-}$  0,1M de force ionique variable fixée par  $NaClO_4$  (Tableau V.2)

et  $\Delta\varepsilon(25^\circ C) = 0,78 \pm 0,1 \text{ kg/mol}$  (V.15)

Nos résultats (V.17) sont aussi tout à fait comparables à ceux de Ferri [83 FER] (V.16) qui a étudié l'équilibre entre U(VI) et U(V) par voie potentiométrique statique et mesuré le potentiel de ce couple en milieu carbonate - perchlorate à force ionique  $I = 3M$ .

$523,6 \pm 0,3 \text{ mV}$

$E_{O/R}(25^\circ C, 3M) = -$   
[83 FER] (V.16)

508  $\pm$  7 mV/ENH (-840 mV / Ag/AgCl)

$E_{O/R}(25^\circ C, 3M) = -$   
(ce travail)  
(V.17)

Le coefficient d'interaction spécifique que nous avons mesuré,  $\Delta\epsilon = 0,92$  kg/mol, est plus élevé que celui déterminé par Riglet  $\Delta\epsilon = 0,78$ . Cependant, cet écart reste compatible avec l'incertitude sur la détermination de ce paramètre qui est estimée à 0,1. D'autre part, dans le travail de Riglet la régression linéaire est faite sur trois points d'abscisse maximum 2,21 mol/kg tandis que dans notre travail nous ne dépassons pas 1,93 mol/kg. Etant donné que nous avons mis en évidence que la S.I.T. ne décrit plus les résultats expérimentaux au delà de cette valeur, l'infléchissement pourrait avoir lieu à 2 mol/kg et la prise en compte de ce dernier point sous estimer la valeur de  $\Delta\epsilon$ , qui est selon la S.I.T. la pente de la droite de régression.

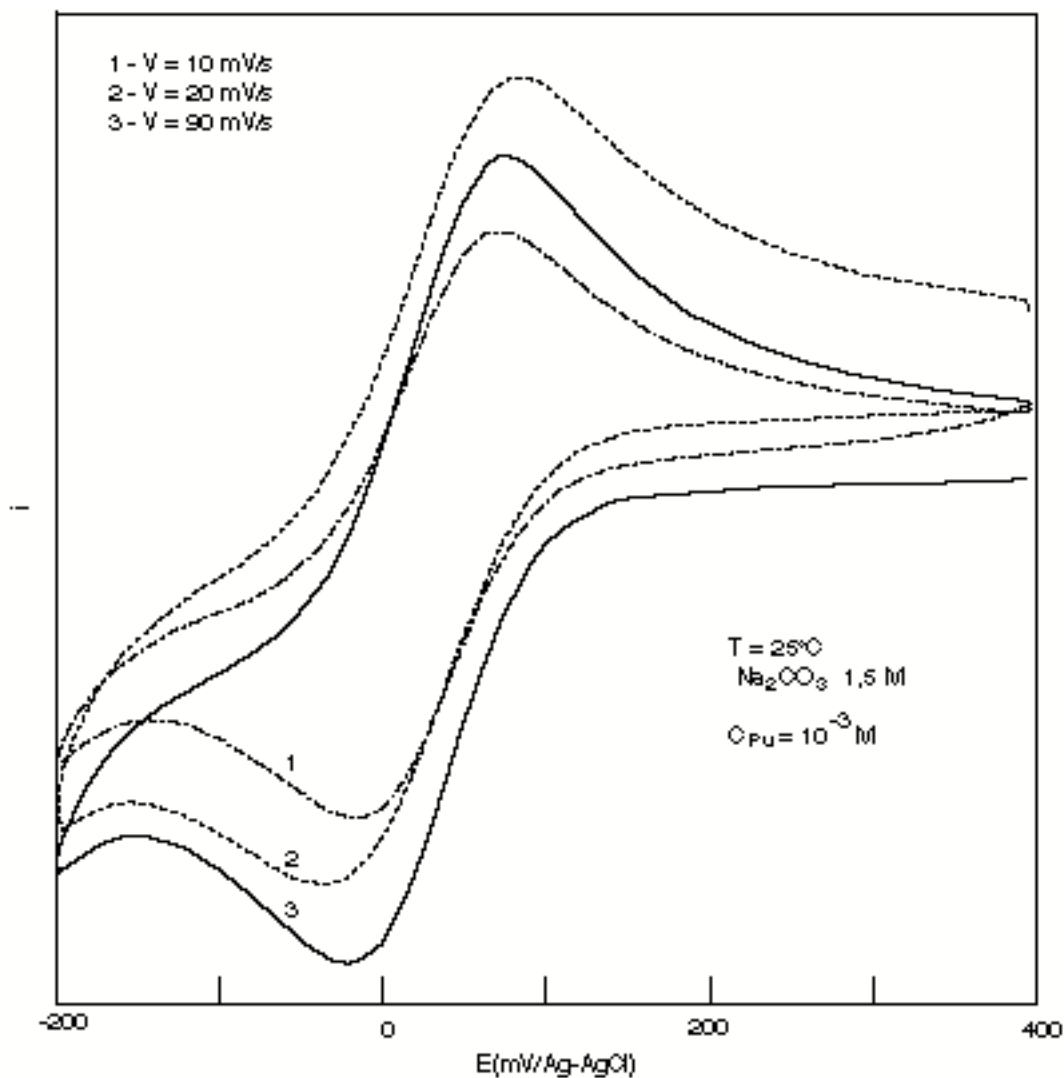
#### V.4.2 Plutonium

Plusieurs études [87 ROB] menées sur Pu(VI) permettent de conclure que la structure et la stœchiométrie du complexe limite est similaire à celle de l'uranium, à savoir  $AnO_2(CO_3)_3^{4-}$ . Pour le degré d'oxydation 5 les connaissances sont moins sûres, mais on peut supposer au vu des résultats de Simakina [74 SIM] qui observe que le potentiel du couple (VI)/(V) est indépendant de la concentration en carbonate, que la stœchiométrie du complexe limite de l'espèce réduite est identique à celle de l'oxydant et par conséquent que celle de U(V) :  $AnO_2(CO_3)_3^{5-}$ . L'analogie entre le Np(V) et le Pu(V) conduit à la même conclusion.

Certaines études montrent que le caractère d'irréversibilité du couple Pu(VI)/Pu(V) est beaucoup moins important que pour l'uranium. La voltamétrie cyclique a déjà été testée et donne des résultats concluants [83 WES] puisque les valeurs sont en accord avec celles obtenues par coulométrie [74 SIM]. Cependant, il n'existe pas d'étude systématique de l'influence de la force ionique sur les potentiels apparents, qui permettrait de calculer le potentiel standard. Nous menons donc une étude sur le plutonium, comparable à la précédente sur l'uranium.

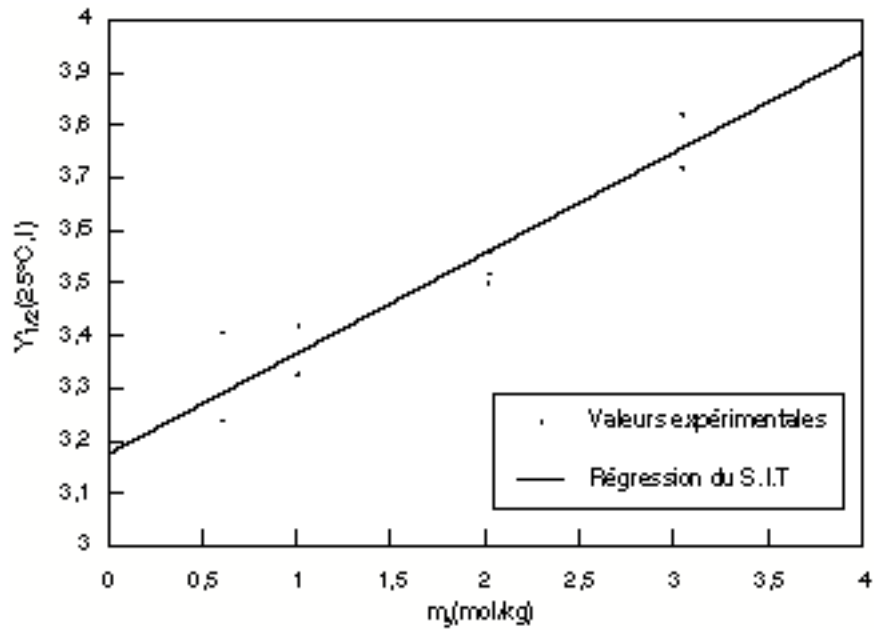
Par ailleurs, cette étude électrochimique pourrait être un moyen d'investigation pour la complexation de Pu(V). En effet, si on raisonne par analogie avec l'uranium on peut supposer que

**Figure V.7**  
Influence de la vitesse de balayage sur le voltapérogramme  
d'une solution de  $PuO_2(CO_3)_3^{4-}$



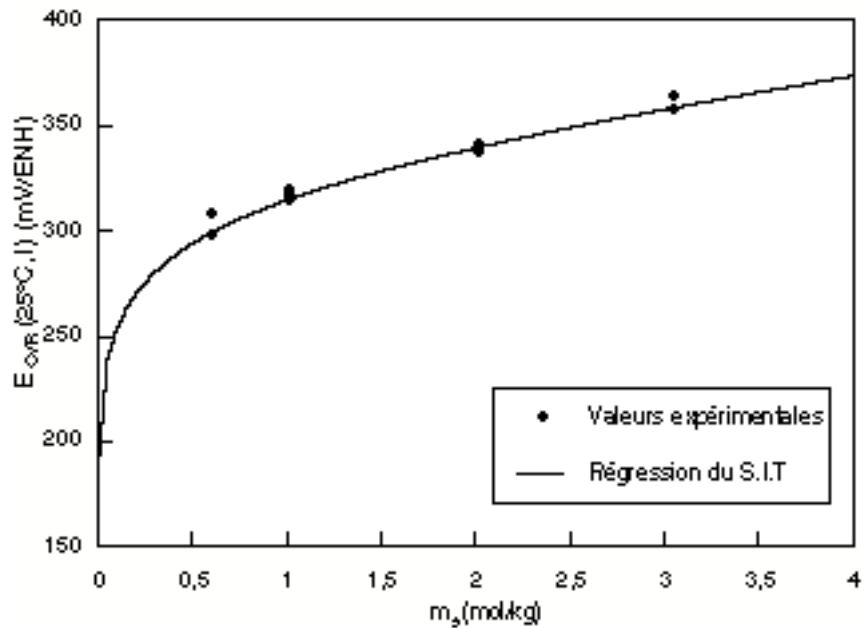
Le voltapérogramme est enregistré de 400 à -200 mV/Ag-AgCl sens dans lequel on observe la vague de réduction  $PuO_2(CO_3)_3^{4-}$  en  $PuO_2(CO_3)_3^{5-}$  puis de -200 à +400 mV où l'on observe la réoxydation.

**Figure V.8 :** Détermination du potentiel standard du couple  $PuO_2(CO_3)_3^{4-} / PuO_2(CO_3)_3^{5-}$   
Régression linéaire déduite de la Théorie de l'Interaction Spécifique



**Figure V.9**

Mesures du potentiel du couple  $PuO_2(CO_3)_3^{4-} / PuO_2(CO_3)_3^{5-}$  à différentes forces ioniques



$m_s$  : molalité en  $Na^+$  dans la solution de plutonium.

$Y'_{1/2}(25^\circ C, I)$  est défini par eq.V.6 V.7 et V.9. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de régression de la Fig V.8 permettent de calculer  $E_{O/R}(25^\circ C, 0)$  et  $\Delta\epsilon(25^\circ C)$  (eq V.8 et V.9), valeurs à partir desquelles la S.I.T permet de calculer la courbe en trait plein de la Fig V.9.

le complexe limite de Pu(VI) est plus stable que celui de Pu(V). Par conséquent, quand on passe d'un milieu carbonate concentré où les complexes limites sont majoritaires à un milieu bicarbonate, la diminution de  $[CO_3^{2-}]$  pourrait se traduire par un changement de l'allure du voltammogramme due à la dissociation du complexe limite de Pu(V) en complexe ne comportant que deux ligands,  $PuO_2(CO_3)_2^{3-}$ .

#### V.4.2.1 Influence de la vitesse de balayage

Nous avons étudié l'influence de la vitesse de balayage de 10 à 400mV/s. Les résultats sont identiques à ceux observés pour l'uranium : les pics d'oxydation et de réduction s'écartent avec l'augmentation de la vitesse, mais sans autre modification d'allure (figure V.7). Toutefois pour des vitesses supérieures à 150 mV/s, les pics deviennent mal définis, notamment la vague de réduction de Pu(VI) en Pu(V), et la mesure du potentiel correspondant est difficile. Ces observations sont valables quelle que soit la force ionique : cette étude ayant été menée pour les deux solutions ayant initialement des concentrations de 1,5 M et 0,5 M en carbonate de sodium. La demi-somme des potentiels de pics reste cependant constante compte tenu de l'incertitude sur la mesure et ceci nous permet de conclure que malgré le caractère irréversible de ce couple, la méthode permet de mesurer le potentiel normal apparent. Nous utilisons une vitesse d'enregistrement de 40 mV/s.

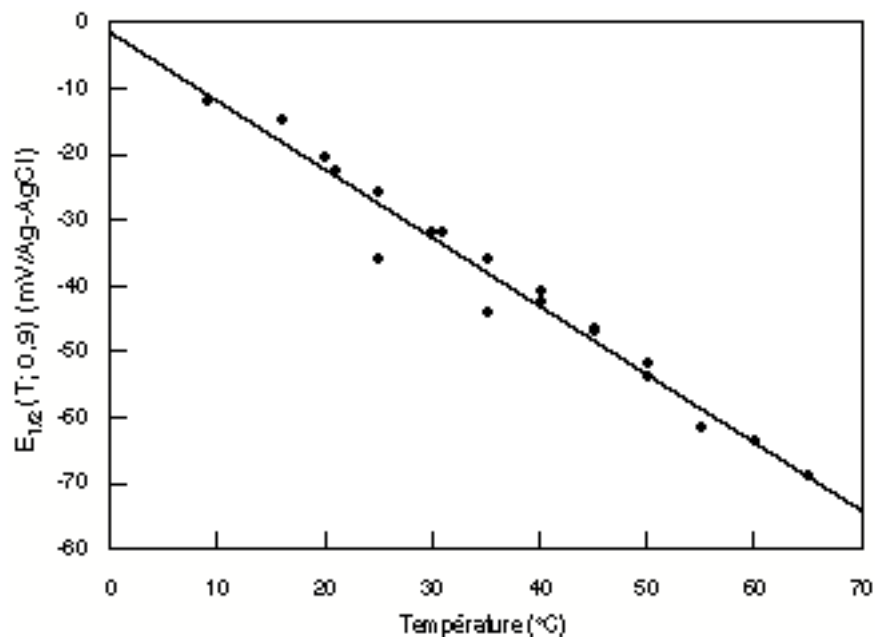
#### V.4.2.2 Influence de la force ionique et de la température

Les voltammogrammes sont enregistrés sur le domaine +400 mV à -200 mV ou 300 mV à -300 mV selon les conditions de température et de force ionique. En effet, l'influence de la température ayant pour conséquence, comme pour l'uranium, de diminuer le potentiel, il est parfois préférable de décaler le domaine d'étude. Les différents résultats sont rassemblés sur les figures V.8 à V.12.

Il semble que la corrélation entre les points expérimentaux et la droite de régression linéaire de la S.I.T soit moins bonne que pour le système de l'uranium. Nous avons donc réalisé plus de mesures expérimentales. Toutefois l'écart entre  $Y'_{1/2}(T,I)$  calculé par régression et à partir des données expérimentales est au plus de 7 mV ce qui est encore compatible avec l'incertitude due à la méthode.

Contrairement à ce qui a été observé pour l'uranium, la théorie de l'interaction spécifique modélise correctement les résultats obtenus à différentes forces ioniques même aux valeurs les plus élevées utilisées dans cette étude. On effectue donc une régression linéaire sur l'ensemble des points expérimentaux ( $Y'_{1/2}(T,I)$ , I) sans avoir de points aberrants, c'est à dire dont l'écart avec la courbe calculée est supérieur à l'erreur expérimentale. Il n'y a pas comme pour l'uranium cet infléchissement systématique des mesures par rapport aux droites de régression, à partir de  $m = 2\text{mol/kg}$ .

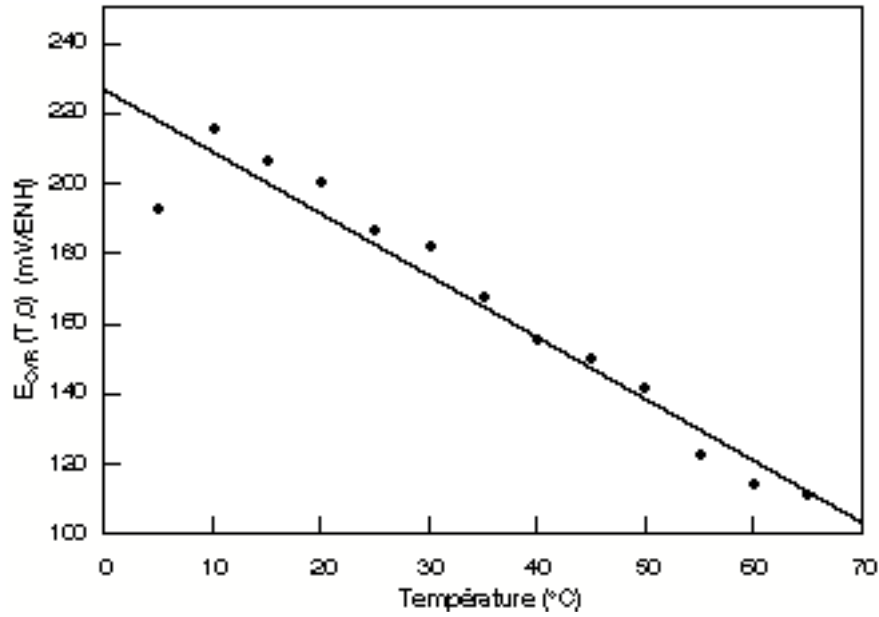
**Figure V.10**  
Influence de la température sur le potentiel du couple  
 $PuO_2(CO_3)_3^{4-} / PuO_2(CO_3)_3^{5-}$



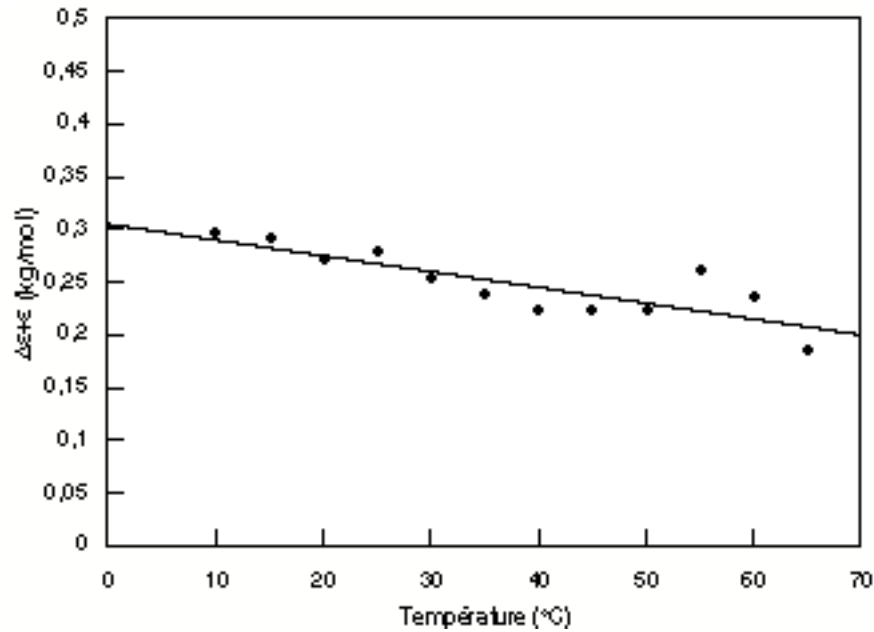
$E_{1/2}(T; 0,9)$  : potentiel du couple  $PuO_2(CO_3)_3^{4-} / PuO_2(CO_3)_3^{5-}$  mesuré à température T et à force ionique  $I = 0,9M$  ( $Na^+$  0,6 M  $CO_3^{2-}$  0,3 M). Des études similaires sont réalisées dans différents milieux (Chapitre VIII et Annexes N°10 et 11).

$$\left(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}\right)_p(T; I) = \frac{\Delta S_{1/2}}{F}(T, I) = -1,04 \pm 0,3 \text{ mV/}^\circ\text{C pour } I = 0,9 \text{ M}$$

**Figure V.11 :** Influence de la température sur le potentiel à force ionique nulle du couple  $PuO_2(CO_3)_3^{4-} / PuO_2(CO_3)_3^{5-}$



**Figure V.12 :** Influence de la température sur les coefficients d'interaction spécifique Couple  $PuO_2(CO_3)_3^{4-} / PuO_2(CO_3)_3^{5-}$



$E_{O/R}(T,0)$  est calculé à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression (Fig V.8 à 25°C).

$$\left(\frac{\partial E_{O/R}}{\partial T}\right)_p(T,0) = \frac{\Delta S_{O/R}}{F}(T,0) = -1,76 \pm 0,5 \text{ mV/}^\circ\text{C (eq V.13 et Tableau V.3)}$$

$(\Delta\epsilon + \epsilon)(T) = \epsilon(PuO_2(CO_3)_3^{4-}, Na^+) - \epsilon(PuO_2(CO_3)_3^{5-}, Na^+) + \epsilon(Na^+, Cl^-)$  : correspond à la pente

de la droite de régression.  $\frac{\partial(\Delta\epsilon + \epsilon)}{\partial T} = 0,0015 \text{ (kg/mol } ^\circ\text{C)}$

Nous avons fait un essai sur une solution  $C_{Na_2CO_3} = 0,1M$  mais à cette concentration le voltammogramme enregistré est quasiment plat et inexploitable. On peut interpréter ce phénomène de la façon suivante : le complexe limite de Pu(V) ne serait pas stable dans ces conditions.

On constate qu'à  $T = 5^\circ C$ , la valeur du coefficient d'interaction spécifique est étonnamment élevée et celle du potentiel à force ionique nulle trop basse. A cette température nous n'avons que deux points de force ionique différente : les "régressions linéaires" sont alors très approximatives. Il est également possible qu'à cette température la cinétique soit trop lente et que cela induise une erreur systématique.

#### V.4.2.3 Etude en fonction du pH

L'étude en fonction du pH est réalisée sur chaque solution. L'acidification est faite par bullage de  $CO_2$  : un carbonate réagit avec une molécule de  $CO_2$  pour former deux bicarbonates. Il s'agit de la même méthode que celle que nous avons adoptée pour étudier la complexation de Pu(IV) (chapitre VI). La valeur de la pression partielle de  $CO_2$  à l'équilibre est déduite de la mesure du pH. Lorsque l'acidification est considérée suffisante, on arrête le bullage et on attend que le pH se stabilise. Nous effectuons alors un balayage de potentiel et enregistrons le voltammogramme correspondant. L'acidification est limitée par la précipitation du bicarbonate de sodium pour les solutions dont la concentration initiale en carbonate est supérieure à la moitié de la solubilité du bicarbonate de sodium ( il s'agit de  $C_{Na_2CO_3} = 1,5M$  et  $1M$ ). Pour ces solutions là, nous n'avons pas pu descendre au delà de  $pH = 11$  et  $10$ . Les solutions  $C_{Na_2CO_3} = 0,5$  et  $0,3 M$  ont été acidifiées au delà du  $pK_a$  du couple acido-basique bicarbonate-carbonate de sodium. Nous n'avons pas vu de déformation du voltammogramme exploitable. Nous n'avons pas vu apparaître de nouveau pic, ni de décalage du potentiel  $E_{1/2}$  mesuré. Au fur et à mesure de l'acidification, les pics s'aplatissent jusqu'à l'obtention d'un voltammogramme inexploitable. Ceci traduit soit la très grande stabilité du complexe limite de Pu(V), soit un phénomène cinétique à l'électrode. En effet, il est possible que l'on ne voit électrochimiquement que la réaction d'oxydo-réduction entre les complexes limites de Pu(VI) et Pu(V) même si ce dernier n'est plus thermodynamiquement stable, à condition que la réaction de dissociation ( $PuO_2(CO_3)_3^{5-} \rightleftharpoons PuO_2(CO_3)_2^{3-} + CO_3^{2-}$ ) ou de dismutation qui est la cause éventuelles de disparition de cette espèce, soit trop lente.

#### V.4.2.4 Synthèse des résultats et comparaison avec la littérature

Comme au chapitre IV on reporte ici les principaux résultats obtenus lors de cette étude. L'ensemble des résultats et les calculs permettant l'exploitation et notamment l'extrapolation à force ionique nulle sont en Annexe N°11.

Tableau V.3

**Résultats expérimentaux concernant l'étude du couple  
 $PuO_2(CO_3)_3^{4-} / PuO_2(CO_3)_3^{5-}$  par voltammétrie cyclique  
 Etude de I et T**

Molalité de $Na^+$ (mol/kg)	$E_{1/2}(25^\circ C, I)$ (mV/Ag-AgCl)	$E_{O/R}(25^\circ C, I)$ (mV/ENH)	$\frac{\Delta S_{1/2}}{F}$ ou $\frac{\Delta S_{O/R}}{F}$ (mV/°C)	$\Delta S_{1/2}$ ou $\Delta S_{O/R}$ (J/(K.mol))
0		$186 \pm 10$	$-1,76 \pm 0,5$	$-170 \pm 48$
0,6	$-31 \pm 7$	$308 \pm 7$	$-1,04 \pm 0,3$	$-100 \pm 29$
1,0	$-17 \pm 7$	$316 \pm 7$	$-1,26 \pm 0,3$	$-122 \pm 29$
2,0	$-6,5 \pm 7$	$339 \pm 7$	$-1,00 \pm 0,3$	$-96 \pm 29$
3,0	$33 \pm 7$	$362 \pm 7$	$-1,07 \pm 0,3$	$-103 \pm 29$

$$\Delta \varepsilon(T) = \varepsilon(PuO_2(CO_3)_3^{4-}, Na^+) - \varepsilon(PuO_2(CO_3)_3^{5-}, Na^+)(25^\circ C) = 0,25 \pm 0,1 \text{ kg/mol} \quad (V.18)$$

$$[\Delta \varepsilon + \varepsilon(Na^+, Cl^-)](T) = 0,305 - 0,0015T \quad (V.19)$$

Les valeurs de potentiels du couple Pu(VI)/Pu(V) relevées dans la littérature sont concordantes. Il s'agit essentiellement de deux déterminations faites par deux voies différentes : coulométrie à potentiel contrôlé [74 SIM] et voltampérométrie cyclique [83 WES]. Notre détermination du potentiel apparent :

$$E_{O/R}(25^\circ C, I) = 332 \pm 5 \text{ mV en milieu } 1M Na_2CO_3$$

est en bon accord avec la littérature ;

$$E_{O/R}(25^\circ C, I) = 320 \pm 10 \text{ mV en milieu } 1M K_2CO_3 \text{ [74 SIM]}$$

$$E_{O/R}(25^\circ C, I) = 330 \pm 10 \text{ mV en milieu } 1M Na_2CO_3 \quad [83 WES]$$

La valeur du coefficient d'interaction spécifique ( $\Delta \varepsilon(25^\circ C) = 0,25$ ) est significativement plus basse que celle que nous avons trouvée pour le couple (analogue) de l'uranium ( $\Delta \varepsilon(25^\circ C) = 0,92$ ),

et ce dans des conditions expérimentales très voisines. La différence est encore importante par rapport à la détermination de Riglet toujours sur l'uranium  $\Delta \varepsilon = 0,78$ , alors que les complexes limites d'actinides semblent avoir un comportement identique vis à vis de la complexation des carbonates et que la structure des espèces en présence est identique. Cependant, les résultats de Simakin ne semblent pas en contradiction avec ce résultat. En effet, l'auteur a réalisé la détermination citée précédemment, mais aussi une mesure ( $E_{O/R}(25^\circ C, I) = 300 \pm 10 \text{ mV}$ ) en milieu de force ionique plus faible,  $K_2CO_3 = 0,1M$ . On constate que la différence de 20 mV entre les deux valeurs, qui décrivent pourtant un domaine de force ionique assez important, est faible et du même ordre de grandeur que les incertitudes de mesures. Ce fait expérimental est en accord avec nos résultats.

Les formes oxydantes et réductrices des couples étudiés sont des espèces très chargées (5- pour le réducteur et 4- pour l'oxydant). Nous avons vu que pour l'uranium la modélisation des résultats par la S.I.T. à force ionique élevée ( $I > 2\text{mol/kg}$ ) posait problème. On peut supposer qu'à partir d'une certaine concentration en ion sodium, les anions actinides et en particulier l'espèce réductrice, qui est la plus chargée, s'associe avec

un cation  $Na^+$  pour former une paire d'ion ( $AnO_2(CO_3)_3^{5-}$ ,  $Na^+$ ). La charge globale de cette espèce est -4 et donc égale à celle de l'oxydant. Selon cette hypothèse, la contribution du terme de Debye et Hückel dans l'expression du potentiel selon la S.I.T. s'annule, et l'expression de  $Y_{1/2}$  devient alors :

$$Y_{1/2}(T,I) = \frac{E_{1/2}(T,I)}{A(T)} + D(I_r, T) \quad (V.20)$$

de valeur numérique supérieure à celle calculée en supposant que les espèces majoritaires en solution étaient les anions  $AnO_2(CO_3)_3^{5-}$  et  $AnO_2(CO_3)_3^{4-}$  uniquement. Cette explication diminue l'écart entre les points expérimentaux et la théorie.

Pour le plutonium, nous n'observons pas de variation importante de pente dans le domaine de force ionique étudié mais une valeur de  $\Delta\varepsilon$  déterminée sur tout le domaine expérimental, particulièrement faible. Pour expliquer ce phénomène avec la même hypothèse, il faudrait donc considérer qu'il existe une paire d'ions entre  $PuO_2(CO_3)_3^{5-}$  et  $Na^+$  dès le deuxième point expérimental à savoir une solution de concentration  $C_{Na_2CO_3} = 0,5M$  ce qui correspond à  $[Na^+] = 1M$ . Ce résultat est un peu différent du comportement de l'uranium pour lequel la paire d'ions se formerait pour une valeur de  $[Na^+] = 2M$  environ. Cependant, si on compare les valeurs de force ionique et non plus de concentration en ion sodium ( $I = 1,5M$  pour Pu et  $I = 2M$  pour U) cette différence devient moins importante puisque les milieux d'étude sont respectivement  $Na_2CO_3$  et  $NaClO_4$ .

## V.5 Discussion

### V.5.1 Evaluation de la constante de complexation $\beta_3(V)$

A partir des valeurs des potentiels  $E_{O/R}(T,I)$  des couples  $AnO_2(CO_3)_3^{4-} / AnO_2(CO_3)_3^{5-}$  et de celles des couples  $AnO_2^{2+} / AnO_2^+$  en milieu acide (chapitre IV), ainsi que des constantes de complexation  $\beta_3(VI)$  de la réaction (V.21) données dans la littérature [87 ROB], [92 GRE] :



on peut déterminer la constante  $\beta_3(V)$  de l'équilibre (V.22) :



En effet en utilisant la loi d'action de masse pour les deux équilibres précédents on peut écrire les relations suivantes :

$$\beta_3(VI) = \frac{[AnO_2(CO_3)_3^{4-}]}{[AnO_2^{2+}][CO_3^{2-}]^3} \quad (V.23)$$

$$\beta_3(V) = \frac{[AnO_2(CO_3)_3^{5-}]}{[AnO_2^+][CO_3^{2-}]^3} \quad (V.24)$$

De plus, pour l'équilibre d'oxydo-réduction du couple  $AnO_2(CO_3)_3^{4-} / AnO_2(CO_3)_3^{5-}$  l'équation de Nernst, s'écrit :

$$E = E_c(0) + A \lg \frac{AnO_2(CO_3)_3^{4-}}{AnO_2(CO_3)_3^{5-}} \quad (V.25)$$

Remarque : On notera  $E_c(0)$  le potentiel normal du couple VI / V en milieu carbonate et  $E_a(0)$  en milieu acide.

En reportant (V.23) et (V.24) dans (V.25) on aboutit à l'équation (V.26):

$$E = E_c(0) + A \lg \frac{\beta_3(VI)}{\beta_3(V)} + \lg \frac{[AnO_2^{2+}]}{[AnO_2^+]} \quad (V.26)$$

où  $A = \frac{RT \ln 10}{F}$

**Tableau V.4**  
**Constantes de complexation et potentiels rédox des actinides,**  
**mesurés en milieu carbonate concentré**

Constante	U	Np	Pu	Am
$\beta_3(V)$		5,52 ± 0,09 I = 0 (e)		
$\beta_3(VI)$	21,63 ± 0,04 I = 0 (c)		18,2 ± 0,4 I = 3 (b)	
$E_c$ (mV)	-779 ± 10 I = 0	496 ± 30 I = 3 (a)	186 ± 10 I = 0	964 ± 40 3 < I < 6 (d)

(a) [89 RIG] milieu  $NaClO_4$ , (b) [87 ROB] milieu  $NaClO_4$ , (c) [92GRE],  
(d) [87 ROB] milieu  $Na_2CO_3 + NaHCO_3 = 2M$  (e) [91 VIT].

**Tableau V.5**

**Constantes de complexation et potentiels rédox standard d'actinides**

	U	Np	Pu	Am
$\Delta E / A$	14,7 ± 0,6	15,2 ± 1,0	12,7 ± 0,6	(11,5 ± 1,5)
$\lg \beta_3(V)$	6,9 ± 0,6	5,52 ± 0,09	4,9 ± 0,8	(4,2 ± 1,2)

$\lg\beta_3(VI)$	$21,63 \pm 0,04$	<b><math>20,4 \pm 1,0</math></b>	$17,6 \pm 0,5$	$(16,2 \pm 1,9)$
------------------	------------------	----------------------------------	----------------	------------------

**En gras** sont inscrites les valeurs issues de calculs thermodynamiques, (entre parenthèses) les valeurs obtenues par extrapolation, en typographie normale les valeurs correspondant à des mesures expérimentales (Tableau V.4) extrapolées à l'aide des coefficients d'interaction spécifiques mesurés ou publiés [92 GRE][91 VIT]

On en déduit l'expression (V.27) qui permet, à partir de la différence entre les potentiels du couple VI / V en milieux acide et carbonate, de calculer le rapport des constantes de complexation et donc d'en déduire l'une connaissant l'autre.

$$\frac{\Delta E}{A} = \frac{E_a(0) - E_c(0)}{A} = \lg \frac{\beta_3(VI)}{\beta_3(V)} \quad (V.27)$$

Nous reportons (Tableau V.4) les valeurs de constantes de complexation et de potentiels des actinides en milieu carbonate que nous avons sélectionnées parmi celles publiées dans la littérature.

Pour l'uranium comme pour le plutonium nous réalisons le même genre de calcul qui consiste à calculer la constante de complexation  $\beta_3(V)$  connaissant les valeurs des potentiels en milieux acide et carbonate (déterminations dans ce travail), et les constantes  $\beta_3(VI)$  (Tableau V.4). Nous calculons ensuite les valeurs à force ionique nulle (tableau V.5).

Pour le neptunium nous connaissons les valeurs des potentiels en milieux acide et carbonate ainsi que la constante  $\beta_3(V)$  et nous calculons donc  $\beta_3(VI)$ . Dans le cas de l'américium c'est la valeur du potentiel en milieu acide, difficilement accessible par voie expérimentale car en milieu aqueux l'américium oxyde l'eau, que l'on calcule :

$$E_{O/R}(AmO_2^{2+}/AmO_2^+) = 1140 \pm 130 \quad \text{mV} \quad [\text{ce travail}] \quad (V.28)$$

Robouch [87 ROB] avait déjà proposé ce calcul : notre valeur est en accord avec la sienne, et donc moins élevée que celle retenue par Bard [85 BAR] :

$$E_{O/R}(AmO_2^{2+}/AmO_2^+) = 1400 \pm 200 \quad \text{mV} \quad [87 \text{ ROB}]$$

$$1590 \pm 60 \quad \text{mV} \quad [85 \text{ BAR}]$$

Dans la série des actinides U, Np, Pu, Am on constate que la différence de potentiel entre les milieux carbonate et acide varie peu d'un élément à l'autre. Pour tous les actinides le complexe limite de l'oxydant est beaucoup plus stable que celui du réducteur. Les constantes  $\beta_3(V)$  et  $\beta_3(VI)$  diminuent quand le numéro atomique Z c'est à dire quand la taille du cation diminue : il pourrait donc s'agir d'un effet d'encombrement stérique. Ces valeurs sont connues uniquement jusqu'à l'élément plutonium, pour l'américium nous extrapolons linéairement les variations de  $\beta_3(V)$  et  $\beta_3(VI)$  en fonction de Z.

### V.5.2 Influence de la température

Les résultats en fonction de la température obtenus en milieu carbonate montrent que les potentiels des couples An(VI)/An(V) de l'uranium et du plutonium diminuent quand la température augmente : les valeurs  $\frac{\Delta S_{O/R}}{F}$  sont négatives dans les deux cas et presque identiques. Cependant, alors qu'il semble y avoir une variation systématique sur les valeurs  $\frac{\Delta S_{1/2}}{F}$  en fonction de la force ionique pour l'uranium (Annexe N°8), ce n'est pas le cas pour le plutonium (Annexe N°10). En fait ce dernier résultat est cohérent avec l'observation précédente (§ V.4.2.4), à savoir que le potentiel du plutonium est beaucoup moins sensible que celui de l'uranium à la variation de la force ionique.

Ainsi, Pu(V) est stabilisé par une augmentation de la force ionique ( $\Delta\varepsilon + \varepsilon > 0$ ) ou une diminution de la température ( $\Delta S < 0$ ). De plus, la stabilisation par effet de force ionique est moins importante quand augmente la température  $\frac{\partial(\Delta\varepsilon + \varepsilon)}{\partial T} < 0$ . Ces deux observations sont cohérentes avec l'existence d'interactions entre  $Na^+$  et  $AnO_2(CO_3)_3^{5-}$  plus faibles que de véritables liaisons chimiques et donc plus facilement détruites par le mouvement brownien.



## VI Etude spectrophotométrique de la dissociation de $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$

### VI.1 Introduction

Le complexe limite de Pu(IV),  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ , et celui de Pu(V),  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ , de charges très élevées, sont peu stables à faible force ionique, ce qui correspond souvent aux conditions du milieu naturel. Nous venons de mesurer (§ V.1) la constante de stabilité du complexe limite de Pu(V) ; mais il est difficile, voire impossible, d'étudier la dissociation du complexe limite en son complexe précurseur,  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ , car elle s'accompagne de la dismutation de Pu(V) lorsque le pH diminue. On peut, par contre, étudier directement la dissociation du complexe limite de Pu(IV) : c'est ce que nous faisons maintenant.

### VI.2 Mode opératoire

#### VI.2.1 Préparation de $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$

La première étape consiste à fabriquer une solution de Pu(IV) en milieu carbonate / bicarbonate. Nous avons choisi de réduire par électrolyse une solution de Pu(VI) en milieu carbonate ( où le Pu existe sous la forme du complexe limite ) dont la préparation a été décrite précédemment (III.4.2). La solution à électrolyser a en général une concentration en carbonate comprise entre 0,3M et 0,5M. Le complexe limite de Pu(IV) est stable en milieu bicarbonate ; nous faisons buller du  $\text{CO}_2$  dans la solution à électrolyser pendant toute la durée de la réduction. Sans bullage de  $\text{CO}_2$  la réduction risquerait de conduire à la formation de Pu(V) qui est stable en milieu carbonate à faible pression partielle de  $\text{CO}_2$  (§VII.2).

L'électrolyse est réalisée dans une cellule d'électrolyse contenant 20ml ou moins de solution. L'électrode de travail est une plaque de platine, l'électrode de référence un fil d'Ag/AgCl et l'électrode auxiliaire un fil de platine. Le fil d'Ag/AgCl est plongé dans un compartiment séparé rempli d'une solution de  $\text{NaClO}_4$  de même force ionique que la solution à électrolyser dont la concentration en NaCl est imposée à 0,02M pour fixer le potentiel de référence. Cette précaution empêche la formation de carbonate d'argent et par conséquent l'altération de l'électrode de référence. La contre-électrode est elle aussi placée dans un compartiment séparé rempli d'une solution de carbonate identique à la solution d'étude mais sans plutonium.

Le potentiel imposé est de -700mV au départ, puis -900mV par rapport à Ag/AgCl. Pour une solution de concentration voisine de 0,01M en plutonium le courant mesuré au

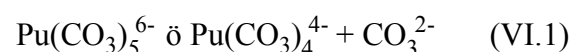
départ est de l'ordre du milliampère et en fin de réduction du dixième de milliampère. L'avancement de l'électrolyse est suivi par spectrophotométrie. Une réduction quantitative dans les conditions expérimentales mentionnées dure environ 40 heures.

La solution de Pu(VI) au départ est vert foncé : il s'agit de la couleur caractéristique du complexe limite. En fin de réduction la solution est devenue marron alors que la couleur du complexe limite de Pu(IV) est vert clair. En effet la réduction effectuée avec un bullage continu de  $\text{CO}_2$  ne conduit pas au complexe limite comme nous le verrons par la suite (§ VI.3).

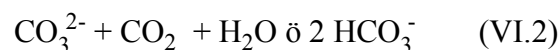
L'électrolyse terminée, la solution est diluée dans une solution de carbonate, bicarbonate et perchlorate de sodium de composition connue afin d'obtenir une concentration en plutonium comprise entre  $10^{-4}\text{M}$  et  $3 \cdot 10^{-3}\text{M}$  ce qui correspond à une gamme exploitable par spectrophotométrie. Après dilution (et donc arrêt du bullage de  $\text{CO}_2$ ) la solution devient vert clair, le spectre d'absorption confirme qu'il s'agit bien du complexe limite de Pu(IV).

### VI.2.2 Suivi de l'équilibre de dissociation de $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$

Après avoir préparé une solution de départ (caractérisée par la concentration en carbonate total et la concentration en plutonium) on enregistre les variations spectrales de la solution en fonction du pH. Il s'agit d'étudier la complexation de Pu(IV) par les carbonates. Par analogie avec l'uranium [89 BRU] nous savons que nous sommes dans les conditions d'étude de l'équilibre :



Nous partons d'une solution riche en carbonate pour former le complexe limite dont le spectre est bien connu. On acidifie cette solution par bullage de  $\text{CO}_2$ . L'équilibre qui impose le pH est le suivant :

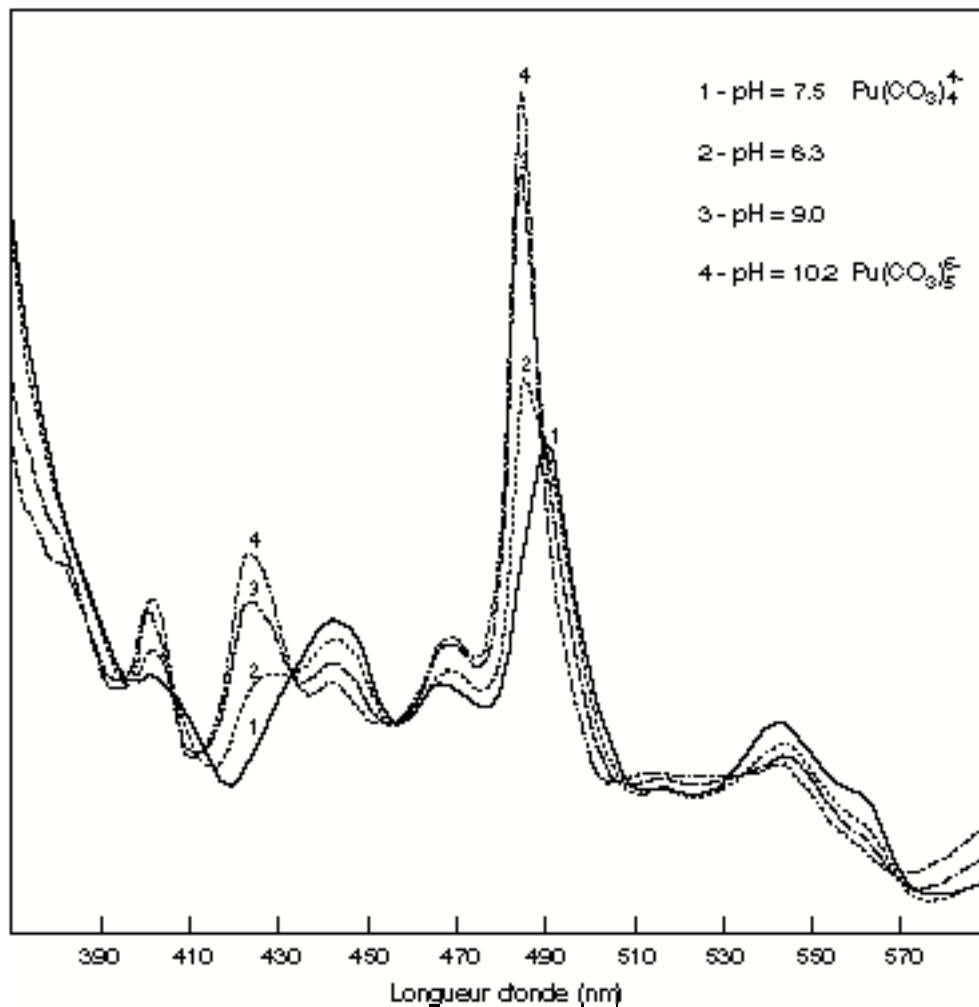


L'avancement de la réaction est suivi par mesure du pH. Nous partons d'une solution de pH voisin de 11, le barbotage de  $\text{CO}_2$  est maintenu jusqu'à ce qu'une baisse d'environ 0,2 unité soit mesurée. Nous arrêtons le bullage et laissons la solution s'équilibrer. Lorsque la mesure de pH est stable, nous effectuons un prélèvement de la cellule électrochimique vers la cellule spectrophotométrique. Le spectre d'absorption est enregistré avec comme référence la solution carbonate initiale ; nous conserverons tout au long de l'expérience la même solution de référence. Le prélèvement est alors mélangé à la solution restante pour réaliser un nouveau cycle : bullage  $\text{CO}_2$  - stabilisation du pH - enregistrement du spectre.

Nous avons balayé de cette façon la gamme de pH 11 à 7. La zone spectrale d'intérêt que nous avons choisie se situe autour du pic caractéristique le plus fin du complexe limite, à savoir 486 nm. Nous enregistrons donc le spectre de 590 nm à 350 nm (figure VI.1).

**Figure VI.1**

Evolution du spectre d'absorption d'une solution de  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  au cours de son acidification par bullage de  $\text{CO}_2$



La solution initiale est 0,3M en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $1,4 \cdot 10^{-3}\text{M}$  en plutonium. Le premier spectre enregistré (N°4 sur la figure) à pH = 10,2 est celui du complexe à 5 carbonates de Pu(IV). La solution est acidifiée par bullage de  $\text{CO}_2$  et les spectres correspondant enregistrés (spectres N° 3, 2 et 1). A partir d'une certaine valeur de pH, le spectre de la solution reste inchangé. Il s'agit du spectre de l'espèce à 4 carbonates de Pu(IV) (spectre N°1).

*Remarque : La méthode de contrôle du milieu  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$  décrite ci-dessus est très simple, spécialement adaptée à l'équilibre que nous souhaitons étudier et permet, à partir de la mesure de pH, de calculer  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  et  $p\text{CO}_2$ ; mais contrairement à des méthodes de titrage plus classiques [BRU 89], on ne recoupe pas le résultat de la mesure de pH par un bilan de matière.*

### VI.2.3 Mesure du pH

Nous étalonnons l'électrode de verre en concentration en  $\text{H}^+$  et non en pH des solutions. Le pH-mètre est étalonné avec des tampons de force ionique I, identique à celle de la solution carbonate de départ :

$$[\text{H}^+] = 0,01\text{M}, [\text{Na}^+] = (I-0,01)\text{M}, [\text{ClO}_4^-] = I\text{M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] = y, [\text{Na}^+] = I-3y \text{ où } [\text{H}^+] = 1 / K_1$$

Le balayage de la gamme de pH décrit précédemment dure environ une journée.

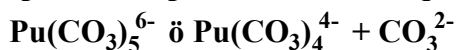
L'étalonnage de l'électrode est par conséquent vérifié au moins deux fois, au début et en fin d'expérience.

### VI.2.4 Mesures expérimentales

Nous avons toujours enregistré les spectres sur spectrophotomètre Cary 17D. Les cuves utilisées sont cylindriques de faible volume, de trajet optique 5cm. La vitesse d'enregistrement est de 0,2nm/s pour les zones de grand intérêt, c'est à dire où les pics sont très fins, et 0,5nm/s pour les

**Tableau VI.1**

#### Conditions opératoires pour l'étude de l'équilibre



N° expérience	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ (mol/l)	$C_{\text{Pu}}$ ( $10^{-3}$ mol/l)	Zone de pH
1	1,5	1,35	10,9 - 9,6
2	1	0,93	11,0 - 9,3
3	0,7	1,27	10,3 - 7,85
4	0,5	1,4	10,5 - 7,0
5	0,3	0,88	9,9 - 7,4

5bis	0,3	0,165	9,8 - 7,3
6	0,1	0,27	10 - 6,8

zones d'un intérêt moindre. Nous avons réalisé plusieurs expériences du même type à différentes concentrations initiales en carbonate ( donc de force ionique différente puisque seuls les carbonates la fixe) et différentes concentrations en plutonium total. Dans le tableau VI.1, sont répertoriées toutes les expériences entreprises et les conditions opératoires correspondantes.

### VI.3 Résultats

Quelle que soit la concentration initiale en carbonate de sodium,  $\text{Pu}(\text{IV})$  se trouve sous la forme du complexe limite à 5 carbonates  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  dont le spectre est assez bien connu. Nous n'avons jamais décelé de variation spectrale significative en début d'expérience, à savoir à pH élevé, qui aurait pu signaler la formation d'un complexe mixte  $\text{OH}^- / \text{CO}_3^{2-}$ .

Lors des expériences réalisées aux concentrations en carbonate les plus élevées (1,5M et 1M) nous n'avons pas mis en évidence la formation d'un complexe autre que  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ . En effet, lors de l'acidification les anions carbonates sont substitués par des bicarbonates de solubilité plus faible : à 20°C la solubilité du carbonate de sodium est de 215g/l ou 2mole/l tandis que celle du bicarbonate ne dépasse pas 93g/l soit 1,14mole/l. Or, lors du dosage des carbonates par le gaz carbonique selon la réaction (VI.2), la concentration finale en bicarbonate peut donc être jusqu'à deux fois plus élevée que la concentration initiale en carbonate. Nous avons effectivement été gêné par la précipitation de  $\text{NaHCO}_3$  pour les expériences N° 1, 2 et 3. Pour les deux premières la précipitation est intervenue avant que n'apparaisse une quelconque modification spectrale, par contre pour l'expérience N°3 nous n'avons pas pu poursuivre l'acidification au delà de pH = 6, mais nous avons déjà mis en évidence une diminution de l'absorption à 486nm qui est la longueur d'onde caractéristique de  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ .

Les autres expériences faites à concentration initiale en carbonate et par voie de conséquence à force ionique plus faible, ont permis de suivre l'évolution complète du spectre depuis celui du complexe limite à 5 carbonates jusqu'à celui du complexe précédent pur à plus de 90%. Le seul paramètre dont la variation induise des changements significatifs du spectre de la solution, est  $[\text{CO}_3^{2-}]$  ;  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  est donc en équilibre avec un complexe monomère dont les seuls ligands sont des anions carbonates. Le traitement numérique des résultats (§ VI.4) montrera qu'il s'agit de  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ .

On constate que plus la force ionique est faible, plus ce nouveau complexe se forme facilement. Ainsi, lors de l'expérience menée avec une concentration initiale en carbonate égale à 0,5M, l'acidification par bullage de  $\text{CO}_2$  n'a pas été suffisante pour réaliser une transformation quantitative. Par contre pour l'expérience réalisée avec une concentration initiale en carbonate égale à 0,1M, l'étude du spectre initial montre que les 2 espèces complexées de Pu(IV) coexistent déjà avec un rapport de concentration  $\frac{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4+}]}{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}$  au moins égal à 30%.

On constate que l'espèce formée est stable : en effet, lorsque la solution en cours d'acidification est laissée à l'abri de l'air pendant une nuit, le pH ne bouge presque pas (au plus 0,1 unité pH) et le spectre de la solution est alors identique à celui enregistré la veille au même pH. A pH fixé, la proportion entre les deux espèces est donc bien constante en fonction du temps.

Nous avons enregistré des spectres complets allant du proche I.R (1200nm) au proche U.V (350nm) pour les deux complexes de Pu(IV), mais lors de l'étude de complexation nous avons limité la zone spectrale de 590nm à 350nm environ. Cette zone comprend en effet les pics caractéristiques des espèces étudiées (figure VI.1 spectre N°2). La modification spectrale apportée par la complexation est surtout sensible sur le pic le plus fin à 486 nm qui subit un effet hyperchrome de 6 nanomètres. L'espèce à 4 carbonates absorbe en effet à 492 nm avec une absorbance molaire environ quatre fois plus faible (figure VI.1 spectre N°1). Le pic se déplace donc, diminue d'intensité et s'élargit. La complexation est également visible dans la zone 590 nm-500 nm où se dessine un pic vers 570 nm alors que pour le complexe limite cette zone correspond à une absorbance constante et voisine de 0.

Pour observer une modification spectrale dans les zones les moins sensibles il faut atteindre un rapport de concentrations d'au moins 40%, pour un taux de conversion inférieur, le pic à 486 nm est le seul témoin de la réaction qui a lieu en solution.

L'électrolyse de préparation de la solution initiale est réalisée sous bullage de  $\text{CO}_2$  ce qui a pour effet de conduire au complexe à 4 carbonates et non au complexe limite. En effet la concentration en carbonate de la solution de Pu(VI) est de l'ordre de 0,3M et le bullage dure autant que l'électrolyse soit pas moins de 40 heures. Lors de l'électrolyse nous n'avons pas réalisé de suivi spectrophotométrique mais il est raisonnable de penser que la solution finale soit en milieu bicarbonate et soit par conséquent comparable aux expériences N°5 et 5bis. La solution électrolysée est toujours plus concentrée que les solutions d'étude d'au moins un facteur 20, ce qui permet d'obtenir le complexe limite par simple dilution en milieu carbonate, et qui explique que le pH initial des solutions 1 à 6 soit toujours inférieur à celui des solutions de carbonate dans lesquelles sont réalisées les dilutions. Considérons

en effet une solution électrolysée de concentration initiale en carbonate libre égale à 0,3M ayant donc une concentration égale à 0,6M en bicarbonate en fin d'électrolyse, dont on réalise une dilution au 1/20 dans un mélange 0,3M de  $HCO_3^- / CO_3^{2-}$  ne comprenant pas plus de 1% de bicarbonate. Dans cet exemple le pH de la solution de carbonate initiale est

$$pH_i = pK + 2,$$

celui de la solution de travail après dilution se calcule selon

$$pH_f = pK + \lg \frac{CO_3^{2-}}{HCO_3^-} = pK + \lg \left[ \frac{0,3 \cdot 19}{20} * \frac{1}{\frac{0,3}{100} * \frac{19}{20} + \frac{0,6}{20}} \right] = pK + 0,94$$

Le premier spectre qui est enregistré correspond donc à une solution contenant déjà 10% environ de bicarbonate, et dont le pH est donc inférieur d'une unité à la solution correspondante de carbonate.

## VI.4 Traitement des données

### VI.4.1 Mise en équation

Sur chaque spectre nous avons relevé la densité optique à 486 nm en prenant comme ligne de base la droite entre les points à 515 et 490 nm (Annexe N°12). Connaissant la concentration totale en plutonium, on peut calculer facilement l'absorbance molaire et porter sur un graphe ces valeurs en fonction de  $\lg[CO_3^{2-}]$  (Annexe N°13). Cette procédure est justifiée : la relation entre concentration et absorbance étant linéaire (loi de Beer Lambert) toute combinaison linéaire de cette relation reste encore une relation linéaire.

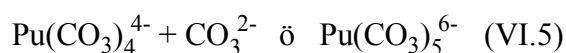
Il est possible de décrire ces points expérimentaux par un modèle mathématique. En supposant que dans le milieu étudié Pu(IV) existe uniquement sous deux espèces complexées qui sont  $Pu(CO_3)_5^{6-}$  (espèce N°1) et  $Pu(CO_3)_4^{4-}$  (espèce N°2), l'absorbance mesurée  $A_\lambda$  à une longueur d'onde  $\lambda$  correspond à la contribution de l'absorbance individuelle de chacune des deux espèces coexistant dans la solution aux concentrations  $C_1$  et  $C_2$  et ayant une absorption molaire égale à  $A_1$  et  $A_2$ . Ainsi on écrit:

$$A_\lambda = A_1 C_1 + A_2 C_2 \quad (VI.3)$$

il vient pour l'absorbance molaire:

$$\frac{A_\lambda}{C_t} = \frac{A_1 C_1 + A_2 C_2}{C_1 + C_2} \quad (VI.4)$$

Or, il existe un équilibre entre ces deux espèces carbonatées:



dont la constante est  $k_5 = \frac{C_1}{C_2 * C}$  où C est la concentration en carbonate libre.

On en déduit donc l'expression de l'absorbance molaire suivante:

$$\frac{A_\lambda}{C_t} = \frac{A_1 k_5 C + A_2}{k_5 C + 1} \quad (\text{VI.6})$$

Pour chacun des spectres enregistrés nous mesurons  $-\lg[\text{H}^+]$ . Grâce à cette grandeur expérimentale, l'équation d'électroneutralité de la solution, et des équilibres régissant le système carbonate/bicarbonate, nous pouvons calculer les concentrations des espèces CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad \text{électroneutralité (VI.7)}$$

où [Na<sup>+</sup>] est la concentration en sodium qui reste constante tout au long de la manipulation et égale à 2C<sub>0</sub> où C<sub>0</sub> est la concentration en carbonate initiale. En utilisant le produit ionique de l'eau, K<sub>e</sub>, et la constante, K<sub>1</sub>, du couple acido basique bicarbonate carbonate, l'équation devient :

$$2C_0 + [\text{H}^+] = 2C + K_1 C [\text{H}^+] + \frac{K_e}{[\text{H}^+]} \quad (\text{VI.8})$$

$$C = \frac{2C_0 + [\text{H}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}^+]}}{2 + K_1 [\text{H}^+]}} \quad (\text{VI.9})$$

Plusieurs méthodes de calcul sont possibles (cf § VI.4.2) pour résoudre le système d'équations (VI.6 et VI.9) et ainsi déterminer la constante, k<sub>5</sub>, de l'équilibre.

## VI.4.2 Méthodes de détermination de la constante de complexation k<sub>5</sub>

### VI.4.2.1 Détermination analytique

Pour chaque mesure expérimentale ( $\frac{A_\lambda}{C_{\text{Pu}}}$ , C) on peut calculer k<sub>5</sub> selon l'expression:

$$k_5 = \frac{A_2 - \frac{A_\lambda}{C_{\text{Pu}}}}{\frac{A_\lambda}{C_{\text{Pu}}} - A_1} \cdot \frac{1}{C} \quad (\text{VI.10})$$

les valeurs des absorbances molaires A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> étant connues par ailleurs. La moyenne des x valeurs de k<sub>5</sub>, obtenues pour les x spectres enregistrés à des pH différents au cours d'une

même expérience peut être considérée comme une première approximation de la constante thermodynamique recherchée. Il est à noter que la force ionique est imposée uniquement par les ions carbonates. Par conséquent, au cours de l'acidification où deux anions monovalents bicarbonates se substituent à un anion divalent carbonate, la force ionique I est variable. L'expression de I étant :

$$I = 1/2 \sum m_i z_i^2 \quad (\text{VI.11})$$

la force ionique  $I_0$  du milieu carbonate initial est égale à  $3C_0$ , elle vaut  $I_1 = 2C_0$  en milieu bicarbonate de concentration  $2C_0$ .

On conçoit donc que la méthode décrite précédemment pour calculer  $k_5$ , est simpliste ; la moyenne étant faite sur des valeurs qui ont une signification thermodynamique différente.

#### VI.4.2.2 Méthode graphique

Les points expérimentaux portés sur un graphe  $\frac{A_\lambda}{C_{\text{Pu}}} = f(\lg C)$  (Annexe N°13) décrivent une sigmoïde dont l'asymptote pour C tendant vers  $\infty$  est  $A_1$  et pour C tendant vers 0 est  $A_2$ . Si l'expérience permet de décrire toute la courbe, c'est à dire si au départ la solution est constituée à 80% au moins, du complexe limite  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  et en fin d'expérience d'au moins 80% de  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$  il est possible de déterminer graphiquement le point de 1/2 réaction, c'est à dire le point où les 2 espèces de Pu(IV) sont à concentration égale et par conséquent où le logarithme de la concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$  correspondante, est directement égale à  $\text{pk}_5$ . En effet :

$$k_5 = \frac{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}] [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (\text{VI.12})$$

par conséquent si  $[\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}] = [\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}]$  alors

$$\text{pk}_5 = \lg[\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{VI.13})$$

Cette méthode de détermination de  $k_5$  est adaptée pour les expériences N°4, 5, 5bis et 6. Par cette méthode graphique on détermine l'ordonnée du point équivalent (c'est à dire la valeur de la constante  $k_5$ ) et son abscisse (c'est à dire la concentration en carbonate libre) qui permet de calculer la concentration en bicarbonate. Connaissant ces deux concentrations et celle en sodium qui est fixée au départ on peut calculer la force ionique correspondante.

Il s'agit d'une méthode approximative mais de mise en oeuvre très simple. Par contre, il est difficile d'évaluer l'erreur commise sur la détermination de la constante. D'autre part, le calcul de la concentration en carbonate est fait à partir de la valeur mesurée de  $-\lg[\text{H}^+]$  et

de la valeur de  $K^1$  prise à force ionique  $I = 3C_0$ . Or cette force ionique est égale à celle de la solution uniquement au tout début de l'expérience. Il existe donc une erreur intrinsèque à la méthode sur la détermination de la force ionique, mais on verra par la suite que celle-ci n'a que peu d'influence sur la constante que l'on détermine.

### VI.4.2.3 Ajustement multiparamétrique

#### VI.4.2.3.1 Principe

Cette méthode consiste à utiliser un programme informatique d'ajustement multiparamétrique qui calcule les valeurs numériques de certains paramètres (constante de complexation, absorbance molaire ou coefficient d'interaction spécifique par exemple) intervenant dans le modèle mathématique afin que ce dernier rende compte du mieux possible des points expérimentaux. L'algorithme du programme choisi a été publié [89 CAC], nous ne le décrirons pas dans le détail. Il est écrit en Pascal et permet suivant le choix de l'utilisateur d'ajuster selon la méthode du Simplex, Jacknife ou Bootstrap.

L'utilisateur doit :

- créer un fichier d'extension .DAT avec les points expérimentaux,
- créer un fichier .CST qui correspond à l'initialisation des paramètres à ajuster et qui fixe le degré de précision demandé au calcul,
- écrire le modèle mathématique selon une fonction de la forme  $y = f(\text{dat}[i], \text{par}[j])$  où  $y$  est l'absorbance normalisée mesurée dans les conditions fixées par les données  $\text{dat}[i]$ , et  $\text{par}[j]$  le ou les paramètres que l'on désire ajuster.

Nous avons testé plusieurs types d'ajustement, en utilisant différentes séries de points expérimentaux, différentes fonctions et en calculant un nombre variable (de 1 à 4 suivant les cas) de paramètres. Ainsi nous avons utilisé dans l'ordre le Simplex, le Jacknife puis le Bootstrap sur chacune des expériences indépendantes pour ajuster soit la constante  $\lg k_5$  de l'équilibre de complexation (1 paramètre), soit  $\lg k_5$  et les absorbances molaires  $A_1$  et  $A_2$  (3 paramètres). Nous avons aussi réalisé une série d'ajustements en considérant comme points expérimentaux la totalité des expériences réalisées (soit un ensemble de 81 points correspondants chacun à un enregistrement de spectre différent). Dans ce cas, nous avons pris en compte l'influence de la force ionique en ajustant la valeur de la constante à force ionique nulle et le coefficient d'interaction spécifique.

*Remarque: Pour décrire la variation des constantes thermodynamiques avec la force ionique nous utilisons comme dans tout ce travail la théorie de l'interaction spécifique (ou S.I.T. en abrégé). Nous avons donc été obligés d'introduire dans la formule de la fonction d'ajustement la conversion molarité-molalité pour toutes les constantes et concentrations utilisées. En effet, en toute rigueur, les constantes*

*thermodynamiques doivent être exprimées en unité molale qui ne dépend pas des variations de volume induites par les variations de milieu ionique, autrement dit, le système thermodynamique est défini pour une quantité d'eau (1kg) donnée et non pour 1 volume fixé. (Par contre la loi de Beer Lambert fait essentiellement intervenir l'unité molaire de concentration)*

Nous avons créé dans un ordre de complexité croissante 5 fonctions (notées  $f_1$  à  $f_5$ ) qui ont pour but d'ajuster respectivement les paramètres suivants :

$\lg k_5$  (avec  $f_1$ )

$\lg k_5, A_1$  et  $A_2$  (avec  $f_2$ )

$\lg k_5(0)$  (avec  $f_3$ )

$\lg k_5(0)$  et  $\Delta\varepsilon$  (avec  $f_4$ )

$\lg k_5(0), \Delta\varepsilon, A_1$  et  $A_2$  (avec  $f_5$ )

Lors d'un calcul les paramètres non ajustés sont pris égaux à des valeurs déterminées par ailleurs. Pour les absorbances molaires il s'agit de déterminations expérimentales sur des solutions contenant presque exclusivement une des deux espèces en question. En ce qui concerne la valeur du coefficient d'interaction spécifique, cette constante a fait l'objet d'un ajustement particulier que l'on explicitera plus tard (cf § VI.4.2.3.2)

### VI.4.2.3.2 Résultats

#### 1- Ajustement sur chacune des expériences indépendantes

Dans ce cas, le fichier d'extension .DAT est limité, et comprend au plus 16 points. D'autre part, la variation de la force ionique qui n'est due qu'à la modification du sel de fond par acidification n'est pas très importante (33% au plus). Cette valeur correspond pour l'expérience réalisée avec une concentration en carbonate de 0,7M à une diminution de la force ionique de 0,7 unité. Cette concentration en carbonate est la plus élevée que l'on ait pu employer sans être gêné par la précipitation de bicarbonate de sodium.

Ne disposant pas d'un grand nombre de points expérimentaux nous avons préféré limiter le nombre de paramètres à ajuster afin de garder une précision convenable sur les résultats. D'autre part la variation de la force ionique intrinsèque à chaque expérience étant faible, nous n'ajusterons pas le coefficient d'interaction spécifique.

Les ajustements réalisés sans tenir compte de la force ionique (c'est à dire où l'on ajuste  $lgk_5$ ) et en fixant les absorbances molaires  $A_1$  et  $A_2$  à 91 et 17 rejoignent la méthode graphique précédemment décrite. On constate que les résultats obtenus sont très proches. L'avantage est que le programme calcule une incertitude qui ne pouvait être déterminée que visuellement.

Les ajustements réalisés avec la fonction  $f_2$  confirment qu'il est indispensable de traiter une expérience qui débute d'une solution contenant majoritairement le complexe limite et qui permet d'atteindre un taux de conversion au delà de 60% pour obtenir des résultats cohérents. Le nombre de points expérimentaux semble être le deuxième paramètre qui influence fortement l'incertitude sur les divers paramètres. Ainsi, l'expérience qui permet d'obtenir les meilleurs résultats est celle réalisée avec une concentration initiale en carbonate égale à 0,3M et comportant 16 points expérimentaux. La deuxième expérience réalisée à 0,3M présente un nombre de points expérimentaux plus faible et a été menée avec une concentration en plutonium différente. Les résultats de l'ajustement à partir de deux expériences balayant le même domaine expérimental montre que les incertitudes sur  $lgk_5$  comme sur les absorbances molaires sont sensibles au passage de 16 à 11 points expérimentaux. Le calcul sur l'expérience à 0,1M ajuste finement l'absorbance molaire  $A_2$  correspondant au complexe à 4 carbonates car dans ce cas l'intervalle de pH décrit est décalé vers le milieu bicarbonate. C'est rigoureusement le contraire pour l'expérience menée à 0,5M en carbonate initial: l'incertitude sur  $A_1$  est deux fois moins grande que sur  $A_2$ .

Si on compare les résultats précédents entre eux, on constate que lorsque 3 paramètres sont ajustés, les erreurs sont minimales quand les valeurs trouvées se rapprochent de celles de

l'ajustement fait uniquement sur  $lgk_5$  avec les absorbances molaires fixées. On accordera donc plus de crédit à ces derniers.

## 2- Ajustement du coefficient d'interaction spécifique

Le calcul du coefficient d'interaction spécifique  $\Delta\varepsilon$  a fait l'objet d'un traitement à part. En effet, les deux paramètres  $\lg k_5(0)$  et  $\Delta\varepsilon$  sont corrélés ce qui peut engendrer quelque problèmes lors d'un ajustement simultané. Nous avons donc fait une série de calculs où seul  $\lg k_5(0)$  est ajusté par le Simplex en fixant des valeurs de  $\Delta\varepsilon$  de -1 à 2. On reporte ensuite les valeurs de la déviation standard calculée par le programme en fonction de la valeur de  $\Delta\varepsilon$  choisie. La courbe résultante présente un minimum très prononcé et unique. On détermine ainsi la valeur  $\Delta\varepsilon = 0,787$ . Lorsque dans les ajustements on considèrera la correction de force ionique on comparera toujours les résultats où le couple  $(\lg k_5(0), \Delta\varepsilon)$  est ajusté et ceux où seul  $\lg k_5(0)$  est ajusté avec  $\Delta\varepsilon$  fixé à 0,787.

## 3- Ajustement avec correction de force ionique

Nous avons fait un premier essai d'ajustement de  $\lg k_5(0)$  sur les expériences individuelles. Dans ce cas, seule la constante à force ionique nulle est considérée comme paramètre, le coefficient d'interaction spécifique et les absorbances molaires sont fixées. On constate que seules les expériences réalisées avec une concentration initiale en carbonate égale à 0,5 ou 0,3M semblent donner des résultats concordants.

En considérant l'ensemble des points expérimentaux obtenus par dosage spectrophotométrique (à savoir 81 points) un domaine de force ionique beaucoup plus étendu est décrit : la force ionique maximale  $I = 4,5M$  est atteinte au départ de l'expérience réalisée avec une concentration initiale en carbonate de 1,5M et la force ionique minimale  $I = 0,2M$  à la fin de l'expérience réalisée avec une concentration initiale en carbonate égale à 0,1M. Cette diversité de milieux expérimentaux justifie donc l'ajustement de la constante de complexation en tenant compte de la correction de force ionique.

Les résultats entre les ajustements réalisés sur  $\lg k_5(0)$  ou sur le couple  $(\lg k_5(0)$  et  $\Delta\varepsilon)$  sont identiques. Les incertitudes calculées par le deuxième ajustement sont plus grandes. De plus, les valeurs des constantes et des incertitudes sont identiques quelque soit la méthode d'ajustement Jackknife ou Bootstrap. Ceci confirme la qualité des résultats. En effet, dans le cas contraire on pourrait supposer que le modèle mathématique choisi ne convient pas pour décrire les points expérimentaux ou que l'ajustement donne les résultats d'un minimum local.

On constate que malgré le nombre de points importants l'ajustement des absorbances molaires n'est pas satisfaisant. La détermination expérimentale ayant permis de déterminer ces valeurs avec une précision acceptable on conservera dorénavant ces dernières et on ne tiendra pas compte des résultats des ajustements faits sur plus de 2 paramètres.

Les résultats retenus :

$$\lg k_5(0) = -1,081 \quad \pm \quad 0,051 \quad (\text{VI.14})$$

$$\Delta\varepsilon = 0,787 \quad \pm \quad 0,043 \quad (\text{VI.15})$$

$$A_1 = 91 \quad (\text{VI.16})$$

$$A_2 = 17 \quad (\text{VI.17})$$

sont à comparer avec les valeurs que l'on peut obtenir en réalisant une régression linéaire selon la S.I.T. sur les différentes valeurs de  $\lg k_5$  correspondant à une expérience donnée.

#### 4- Extrapolation à force ionique nulle par régression linéaire

Nous considérons les 5 valeurs de  $\lg k_5$  calculées pour les expériences de 0,1 à 0,7M en carbonate initial. Pour chacune d'entre elles, nous déterminons graphiquement la valeur de la force ionique correspondante ou plus exactement de  $\lg[CO_3^{2-}]$  au point équivalent. Il est alors possible de calculer les valeurs ( $\lg k_5 - 16D$ ) et d'effectuer une régression linéaire en fonction de la force ionique.

Nous avons en fait déterminé un intervalle de force ionique ( $I_{\min} < I < I_{\max}$ ) dont les valeurs extrêmes permettent de calculer le terme de Debye et Hückel  $D_{\max}$  et  $D_{\min}$ . En considérant cette cause d'incertitude et celle donnée par le programme sur chacune des valeurs de  $\lg k_5$ , on peut estimer l'erreur globale sur  $\lg k_5 - 16D$ . La régression linéaire sur l'ensemble des points permet selon la S.I.T. d'évaluer la constante à force ionique nulle  $\lg k_5(0)$  par l'ordonnée à l'origine et le coefficient d'interaction spécifique  $\Delta\epsilon$  par l'opposé de la pente. On obtient les valeurs suivantes:

$$\lg k_5(0) = -0,88 \quad (\text{VI.18})$$

$$\Delta\epsilon = 0,91 \quad (\text{VI.19})$$

Nous avons effectué une autre régression linéaire en utilisant les valeurs de  $\lg k_5(0)$  obtenues pour chaque expérience en fixant le coefficient d'interaction spécifique. On calcule ensuite pour chaque valeur de  $m_{Na^+}$  l'expression:

$$\lg k_5 - 16D = \lg k_5(0) - \Delta\epsilon m_{Na^+} \quad (\text{VI.20})$$

On considérera pour ces points l'erreur calculée par le Bootstrap pour  $\lg k_5(0)$ . On réalise ensuite la régression linéaire sur ces valeurs de ( $\lg k_5 - 16D$ ) en fonction de  $m_{Na^+}$ . On obtient

$$\lg k_5(0) = -0,80 \quad (\text{VI.21})$$

$$\Delta\epsilon = 1,17 \quad (\text{VI.22})$$

### VI.5 Discussion

Les méthodes de calcul précédentes (§ VI.4.2.3.2) produisent des valeurs numériques du même ordre de grandeur ; mais les incertitudes déduites des écarts types ne se recouvrent pas toujours. Ceci est dû aux erreurs systématiques implicites : chacune de ces méthodes est adaptée pour minimiser ce type d'erreur (approximation sur  $I$ ,  $E_j$ ...) ou pour pallier au manque de points expérimentaux (il y en a pourtant 81) accessibles dans des conditions chimiques significativement différentes pour chaque paramètre ajusté. On déduit ainsi la valeur suivante du coefficient d'interaction spécifique :

$$\Delta\varepsilon = 0,9 \pm 0,1 \quad (\text{VI.23})$$

L'expression de  $\Delta\varepsilon$  s'écrivant:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon (\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}, \text{Na}^+) - \varepsilon (\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}, \text{Na}^+) - \varepsilon (\text{CO}_3^{2-}, \text{Na}^+) \quad (\text{VI.24})$$

et connaissant la valeur de  $\varepsilon (\text{CO}_3^{2-}, \text{Na}^+) = -0,05 \pm 0,03$  on calcule

$$\varepsilon (\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}, \text{Na}^+) - \varepsilon (\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}, \text{Na}^+) = 0,85 \pm 0,13 \quad (\text{VI.25})$$

Les courbes théoriques (Annexes 12 et 13) rendent compte des résultats expérimentaux ce qui confirme la validité des stoechiométries choisies et des valeurs ajustées des paramètres (équations VI.5). Ainsi, comme les absorbances molaires,  $A_1$  et  $A_2$ , sont directement mesurables, la pente des courbes représentatives des variations de  $A/C_{\text{Pu}}$  en fonction de  $\lg C$  (§ VI.4.2.2), sont suffisamment sensibles au nombre de carbonates échangées [RIG 89 a] lors de la dissociation de  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  pour pouvoir affirmer que c'est  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$  qui se forme et non, par exemple,  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ .

Une étude similaire a été menée sur l'uranium [89 BRU], mais les résultats des auteurs sont différents en ce qui concerne les coefficients d'activité. En effet la valeur correspondante du coefficient d'interaction spécifique (obtenue par la même théorie, S. I.T.) est égale à  $-0,13 \pm 0,11$ . Il ne semble pas exister une analogie de comportement entre les coefficients d'interaction spécifique des complexes pentacarbonates (resp. tétracarbonates) de l'uranium et du plutonium. Alors que la valeur de la constante  $\lg k_5$  diminue en fonction de la force ionique pour l'uranium, elle reste quasiment constante pour le plutonium. Nous obtenons en effet une variation de moins de 15% sur cette valeur dans le domaine étudié. En fait le problème réside peut-être dans l'étendue du domaine d'expérimentation. En effet, on constate que si l'on réduit le domaine étudié sur l'uranium à celui que nous avons balayé pour le plutonium, les valeurs de  $(\lg k_5 - 16D)$  pour l'uranium constituent un ensemble beaucoup moins cohérent et la pente de la régression linéaire serait plutôt de signe inverse. Dans notre cas, la force ionique étant imposée uniquement par les carbonates, nous avons été limité par la précipitation du bicarbonate de sodium.

On constate, en comparant toujours avec les résultats sur l'uranium, que les valeurs de  $k_5$  que nous obtenons dans ce travail sont inférieures. La différence varie de 0,5 unité  $\lg$  (pour  $I = 0,5$ ) à 1 unité (pour  $I = 1,5$ ). Le complexe limite ( ou complexe pentacarbonate) du plutonium serait donc moins stable que celui de l'uranium, et cette différence de stabilité augmenterait avec la force ionique. En effet, les valeurs  $\lg k_5(0)$  correspondant aux extrapolations à force ionique nulle sont tout à fait comparables.

$$\lg k_5(0) = \quad \quad \quad -1,12 \quad \pm \quad 0,25 \quad \text{pour l'uranium} \quad (\text{VI.26})$$

$$\lg k_5(0) = -1 \pm 0,2 \quad \text{pour le plutonium} \quad (\text{VI.27})$$

Par ailleurs il est assez remarquable de constater que la théorie (S.I.T.) utilisée pour prendre en compte l'influence du milieu ionique donne des résultats satisfaisants pour des espèces aussi chargées (-6 et -4) alors que la plupart des théories (y compris la S.I.T.) sont réputées se limiter aux espèces de charge 1, au maximum 2. La différence de valeurs numériques trouvée expérimentalement pour les coefficients d'interaction spécifique a très vraisemblablement une réalité chimique. En effet, le complexe limite du Pu(IV) est moins stable que celui de l'U(IV), c'est un fait expérimental direct que l'on peut interpréter en remarquant que l'ion  $\text{Pu}^{4+}$  est plus petit que l'ion  $\text{U}^{4+}$ , la moindre stabilité de  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  est probablement d'origine stérique par répulsion entre les 5  $\text{CO}_3^{2-}$  qui se repoussent mutuellement d'autant plus que la sphère de coordination est plus petite. Il est ainsi possible que tous les  $\text{CO}_3^{2-}$  ne soient pas bidentates ou qu'un équilibre (rapide en solution) existe entre plusieurs formes ce qui pourrait se traduire sur la valeur numérique des coefficients d'interaction spécifique, ces derniers rendant compte des interactions entre  $\text{Na}^+$  et ces complexes.



## VII Résultats complémentaires sur le comportement du plutonium en milieu carbonate

### VII.1 Potentiel du couple $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$

Certaines expériences ont été réalisées au laboratoire [85 POU] afin de mesurer le potentiel du couple carbonate est suffisante pour que l'espèce majoritaire de chaque valence du plutonium soit son complexe limite, l'équilibre mis en jeu peut s'écrire :



Si il est imposé par le système du plutonium, le potentiel de la solution s'exprime de la façon suivante :

$$E = E'_c + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}] p\text{CO}_2^2}{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}]} \quad (\text{VII.1})$$

Cette expérience a été menée pour différents rapports de concentration  $\frac{[\text{Pu(VI)}]}{[\text{Pu(IV)}]}$  et différentes pressions spectrophotométrie - et de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  imposée expérimentalement.

La détermination du potentiel en milieu carbonate et la connaissance, par ailleurs de celui en milieu ac

$$\beta_3 \text{Pu(VI)} = \frac{[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[\text{PuO}_2^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]^3} \quad (\text{VII.2})$$

et

$$\beta_5 \text{Pu(IV)} = \frac{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}{[\text{Pu}^{4+}] [\text{CO}_3^{2-}]^5} \quad (\text{VII.3})$$

Dans cette étude il n'y a pas eu de vérification systématique sur la nature des espèces en solution. Les  $\text{CO}_2$  donnée, en fonction du rapport  $\frac{[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}$  est linéaire et que la pente de cette courbe est voisine de  $\frac{RT}{2F}$ . Ceci semble confirmer que l'équilibre qui fixe le potentiel de la solution est bien celui entre les complexes limites de Pu(VI) et Pu(IV). Ceci est moins bien vérifié pour les résultats de l'expérience menée à pression partielle de  $\text{CO}_2$  de 10%. Le temps de mise à l'équilibre n'a probablement pas été respecté.

La valeur du potentiel formel reporté dans cette étude est la suivante :

$$\begin{aligned} E'_c &= 285 \pm 10 \text{ mV} / \text{Ag/AgCl} && \text{dans NaClO}_4\text{3M} \\ &= 616 \pm 10 \text{ mV} / \text{ENH} && \text{dans NaClO}_4\text{3M} \end{aligned} \quad (\text{VII.4})$$

Nous utiliserons la valeur du potentiel du couple correspondant en milieu acide déterminée dans ce travail (cf § III.6, formule III.3, les valeurs numériques sont celles des § VIII.2, § VIII.3 et § VIII.6) :

$$E'_a{}^0 = 1056 \pm 29 \text{ mV / ENH} \quad \text{dans NaClO}_4\text{3M} \quad (\text{VII.5})$$

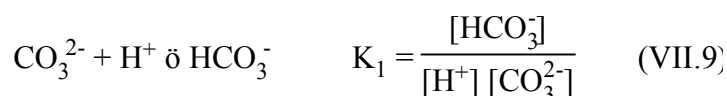
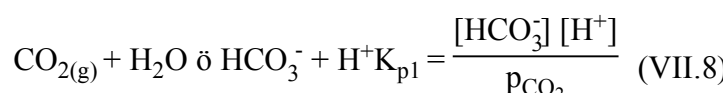
En comparant (VII.1) et l'équation ci-dessous (VII.6) :

$$E = E'_a{}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{PuO}_2^{2+}] [\text{H}^+]^4}{[\text{Pu}^{4+}]} \quad (\text{VII.6})$$

on en déduit l'égalité suivante entre les potentiels formels en milieux acide et carbonate :

$$E'_c{}^0 = E'_a{}^0 + \frac{RT}{2F} \lg \frac{\beta_5^{\text{IV}}}{\beta_3^{\text{VI}}} + A \lg \frac{K_{p1}}{K_1} \quad (\text{VII.7})$$

où  $K_{p1}$  et  $K_1$  sont les constantes du système carbonate correspondant aux équilibres suivants :



Pour calculer  $E'_a{}^0$  à force ionique 3M nous utiliserons les valeurs de ce potentiel déterminées à force ionique nulle et 1M (Tableau III.6) ainsi que la loi de l'interaction spécifique :

$$E'_a{}^0 - E'_c{}^0 = 440 \pm 39 \text{ mV} \quad (\text{équations VI.4 et VII.5}) \quad (\text{VII.10})$$

A partir des constantes suivantes :

$$\lg \frac{K_{p1}}{K_1} = -17,63 \quad (\text{VII.11})$$

$$\lg \beta_3^{\text{VI}} = 18,2 \pm 0,2 \quad [87 \text{ ROB}] \quad (\text{VII.12})$$

ainsi, à  $I = 3\text{M}$  :

$$\lg \beta_5^{\text{Pu(IV)}} = 32,5 \pm 1,5 \quad (\text{VII.13})$$

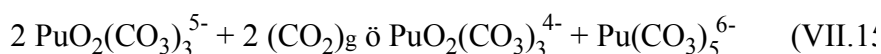
$$\lg \beta_5^{\text{U(IV)}} = 36,86 \pm 0,55 \quad [92 \text{ GRE}] \quad (\text{VII.14})$$

Le complexe limite de Pu(IV) serait donc moins stable que celui de U(IV) comme nous l'avions déjà proposé (§VI.5). Il n'est toutefois pas démontré que l'équilibre ait été atteint lors de ces mesures. Ce résultat semble montrer que les mesures faites sur le plutonium sont cohérentes et d'une précision raisonnable.

## VII.2 Dismutation de $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$

Nous avons réalisé une étude permettant de déterminer le domaine de stabilité de Pu(V) en milieu acid trois ligands, et existant pour des concentrations en  $\text{CO}_3^{2-}$  inférieures sont mal connus. Une tentative de mise en évidence a été faite par voltammétrie cyclique dans ce travail (cf §V.4.2.3) mais aucune variation du potentiel de demi-vague n'a été observée sur un domaine de pH assez important allant de pH = 12 à 7.

Au laboratoire une étude sur l'équilibre entre les complexes limites de Pu(VI), Pu(IV) et Pu(V) a été réalisée donc que le principe et les conclusions. Si la concentration en carbonate est suffisante pour que le plutonium existe majoritairement sous la forme de complexes limites, l'équilibre de dismutation de Pu(V) peut s'écrire uniquement en fonction de l'espèce  $\text{CO}_2$  du système carbonate :



Le but de cette expérience a été de déterminer la pression partielle de  $\text{CO}_2$  au delà de laquelle Pu(V) est l'espèce prédominante vis à vis de Pu(VI) et Pu(IV). On constate donc que l'augmentation de  $p\text{CO}_2$  favorise la dismutation de Pu(V). La technique employée par l'auteur consistait à faire varier la pression partielle de  $\text{CO}_2$  d'une solution de Pu(V) au départ en milieu carbonate concentré (1M), fabriquée par électroréduction d'une solution de Pu(VI). L'avancement de la réaction (VII.14) a été suivie par dosage spectrophotométrique de chacune des espèces, et la pression de  $\text{CO}_2$  calculée à partir de la mesure de pH réalisée après mise à l'équilibre. Cette expérience en fonction du pH a permis de définir un domaine de  $p\text{CO}_2$  où les espèces sont en concentration équivalente :  $10^{-2}$  à  $10^{-2,5}$  atm. Cependant, le rapport  $Q_{Vc}$  défini ci-dessous

$$Q_{Vc} = \frac{[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}][\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}{[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}]^2 p\text{CO}_2^2} \quad (\text{VII.15})$$

qui a été mesuré pour chaque nouvelle mesure de pH ne semblait pas se stabiliser à une valeur qui aurait pu permettre d'estimer  $K_{Vc}$ , la constante thermodynamique de dismutation de Pu(V). Pour élucider ce problème l'auteur a utilisé un autre mode opératoire où cette fois-ci la pression partielle de  $\text{CO}_2$  était fixée par un mélange dosé de carbonate-bicarbonate qui avait pour but de tamponner la solution initiale de Pu(V) initialement toujours en milieu carbonate concentré. La dismutation selon l'équilibre (VII.14) a alors été suivie en fonction du temps par dosage spectrophotométrique et mise en évidence par l'évolution de la constante apparente  $K_{Vc}$ . Pour la valeur de  $p\text{CO}_2 = 10^{-2,47}$  atm, la constante

sans se stabiliser complètement est passée par un palier durant 2 jours environ. Ce qui a permis de mesurer :

$$\lg K_{Vc}(I = 3M) = 5,5 \pm 0,3 \quad (\text{VII.17})$$

L'auteur interprète le fait qu'il y ait évolution de la valeur de  $K_{Vc}$  au cours du temps, par la formation d'espèces en solution autres que les complexes limites.

Si on compare cette valeur de  $K_{Vc}$  avec celle que l'on peut calculer à partir des données de la littérature

$$\begin{aligned} \lg K_{Vc} &= 2 [E(\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}, \text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}) - E(\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}, \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-})] / A \\ &= 8,3 \quad (\text{VII.18}) \end{aligned}$$

on constate que Giffaut trouve un domaine de stabilité pour Pu(V) plus grand, et donc un point de dismutation (défini par l'égalité  $C_{\text{Pu(VI)}} = C_{\text{Pu(V)}} = C_{\text{Pu(IV)}}$ ) décalé de 1,4 unité de  $\lg p_{\text{CO}_2}$  vers le milieu acide.



## VIII Synthèse des résultats

Nous rassemblons dans ce chapitre les constantes d'équilibre, potentiels d'oxydoréduction et entropies directement déduits de nos résultats expérimentaux. On peut utiliser ces données, éventuellement avec d'autres publiées, pour en calculer de nouvelles, par exemple (§V.5.1) les constantes de formation des complexes limites de U(V) et Pu(V), ou pour comparer les actinides entre eux (Tableaux IV.6, V.4 et V.5). Les incertitudes tiennent compte de l'estimation des erreurs systématiques, elles sont donc généralement supérieures aux écarts types qu'on peut calculer à partir des résultats rassemblés dans ce chapitre ou dans les annexes.

### VIII.1 Etude des couples $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ et $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$

#### Potentiels (mV/Ag-AgCl) mesurés par voltammétrie cyclique ( $\text{HClO}_4$ 1 M, NaCl 0,02 m)

Température (°C)	$\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$	$\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$
5	-268	-990
15	-269	-974
25	-268	-960
35	-268	-944
45	-267	-928
55	-266	-912

Dans ce milieu, la valeur du potentiel de la référence Ag-AgCl dont l'expression est détaillée au §VIII.2 est à 25°C :  $E_{\text{Ag-AgCl}} = 328 \text{ mV/ENH}$

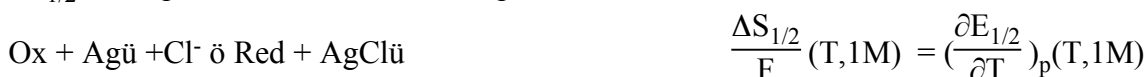
Cette valeur permet de déduire du tableau précédent les valeurs de potentiels suivantes :

$E(25^\circ\text{C}, 1\text{M})(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$	$60 \pm 4 \text{ mV/ENH}$
$E(25^\circ\text{C}, 1\text{M})(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$	$-632 \pm 4 \text{ mV/ENH}$

#### Entropies après régression linéaire en fonction de la température

Ox/Red	$\frac{\Delta S_{1/2}}{F}(T, 1\text{M})$	$\Delta S_{1/2}(T, 1\text{M})$
$(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$	$0,0 \pm 0,1 \text{ mV/}^\circ\text{C}$	$0 \pm 10 \text{ J/(K.mol)}$
$(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$	$1,5 \pm 0,1 \text{ mV/}^\circ\text{C}$	$145 \pm 10 \text{ J/(K.mol)}$

$\Delta S_{1/2}$  correspond à la variation d'entropie de la réaction :



### VIII.2 Etude du couple $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$

L'électrolyte support est constitué d'un mélange acide perchlorique 1M, de NaCl 0,02 mol/kg et de perchlorate de sodium.

L'électrode de référence plonge directement dans la solution de travail. Son potentiel à 25°C est calculé selon la S.I.T. et s'écrit selon l'expression :

$$E_{\text{Ag-AgCl}} = 222,6 - 59,16 [\lg m_{\text{Cl}^-} - D(25^\circ\text{C}, I) + 0,03 m_{\text{Na}^+} + 0,12 m_{\text{H}^+}]$$

$$\text{avec } D(25^\circ\text{C}, I) = \frac{0,5091 \sqrt{I}}{1 + 1,5 \sqrt{I}}$$

$$\varepsilon(\text{Na}^+, \text{Cl}^-) (25^\circ\text{C}) = 0,03 \text{ kg/mol} ; \varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) (25^\circ\text{C}) = 0,12 \text{ kg/mol}$$

**Potentiels du couple Pu<sup>4+</sup>/Pu<sup>3+</sup> (mV/Ag-AgCl)  
mesurés par voltammétrie cyclique en milieu perchlorique  
à différentes forces ioniques et températures**

Température (°C)	E <sub>1/2</sub> (Pu <sup>4+</sup> /Pu <sup>3+</sup> ) (mV/Ag-AgCl)		
	[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] = 1 M	[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] = 2 M	[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] = 3 M
5	619,5	639	650
10	627,5	645	655,5
15	637	653	666
20	642,5		670,5
25	650	670	685,3
30	660		697
35	667,5	688,2	705
40	686	703	725
45	688,2	704	736,5
50	700		747,3
55	710	725,5	754
60	717	741	
65	730		765

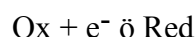
**Potentiels du couple Pu<sup>4+</sup>/Pu<sup>3+</sup> (mV/ENH) à 25°C**

[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] (mol/l)	E (Ag-AgCl) (mV/ENH)	E (Pu <sup>4+</sup> /Pu <sup>3+</sup> ) (mV/ENH)	$\left(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}\right)_p(T, I)$ (mV/°C)	$\Delta S_{1/2}(T, I)$ (J/(K.mol))
1	329	978 ± 7	1,84 ± 0,10	178 ± 10
2	327	997 ± 7	1,86 ± 0,10	179 ± 10
3	326	1011 ± 7	2,19 ± 0,10	211 ± 10

**Résultats après régression linéaire en fonction de la température  
et extrapolation à force ionique nulle**

E (25°C,0)	1044 ± 10 (mV/ENH)
$\frac{\Delta S}{F}$ (T,0) ou $\Delta S$ (T,0)	1,68 ± 0,30 (mV/°C) 162 ± 29 (J/(K.mol))
$[\varepsilon(\text{Ox, ClO}_4^-) - \varepsilon(\text{Red, ClO}_4^-) + \varepsilon(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)](\text{T}^\circ\text{C})$	0,341 + 0,002 T (kg/mol)
$\varepsilon(\text{Ox, ClO}_4^-) - \varepsilon(\text{Red, ClO}_4^-)$ (25°C)	0,35 ± 0,10 (kg/mol)

$$\frac{\Delta S}{F} (T,0) = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p (T,0) \quad \Delta S(T,0) \text{ correspond à la variation d'entropie de la réaction :}$$



### VIII.3 Etude du couple $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$

L'électrolyte support est constitué d'acide perchlorique 0,5M ou d'un mélange d'acide perchlorique 1M et de perchlorate de sodium tel que  $[\text{ClO}_4^-] = x\text{M}$ .

L'électrode de référence plonge dans un compartiment séparé rempli d'un mélange d'une solution de NaCl 0,02 mol/kg et d'une solution de perchlorate de sodium de composition telle que

$[\text{Na}^+]_{\text{Ref}} = x\text{M}$ . Son potentiel à 25°C est calculé selon la S.I.T. :

$$E_{\text{Ag-AgCl}} = 222,6 - 59,16 [\lg m_{\text{Cl}^-} - D(25^\circ\text{C}, I) + 0,03 m_{\text{Na}^+}]$$

où  $m_{\text{Cl}^-}$ ,  $m_{\text{Na}^+}$  et I correspondent à la solution dans laquelle plonge la référence.

**Potentils du couple  $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$  (mV/Ag-AgCl)  
mesurés par voltammétrie cyclique en milieu perchlorique**

Température (°C)	E(PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) (mV/Ag-AgCl)			
	x = 0,5 M	x = 1 M	x = 2 M	x = 3 M
5	544,5	540	562	585,8
10	547,2	545,2	565,5	589,8
15	551	548,8	567	590,5
20	553,2	550,2	568,3	593
25	554,9	551,1	570,8	594
30	555,5	555	573,8	595,5
35	558,5	557	575	597,3
40	560	558,5	576	599,8
45	561,8	560	578,5	600
50	565	561,2	580,5	601,3
55	567	562,5	581	602,5
60	567,8	563,8	581,5	603,5
65	569	565,8	583	605
E <sub>j</sub> (mV)	31	28	16	18

Le potentiel de jonction E<sub>j</sub> est à ajouter aux valeurs mesurées ; il est indépendant de la température. Voir la remarque du Tableau § IV.1.

### Potentiels du couple $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ (mV/ENH) à 25°C

Force ionique (mol/l)	E (Ag-AgCl) (mV/ENH)	E ( $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ ) (mV/ENH)	$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}$ ) <sub>p</sub> (T,I) (mV/°C)	$\Delta S_{1/2}$ (T,I) (J/(K.mol))
0,5	333	918 ± 7	0,40 ± 0,10	39 ± 10
1	333	912 ± 7	0,39 ± 0,10	38 ± 10
2	333	920 ± 7	0,35 ± 0,10	34 ± 10
3	332	944 ± 7	0,30 ± 0,10	29 ± 10

### Résultats après régression linéaire en fonction de la température et extrapolation à force ionique nulle

E (25°C,0)	938 ± 10 (mV/ENH)
$\frac{\Delta S}{F}(T,0)$ ou $\Delta S(T,0)$	0,19 ± 0,3 (mV/°C) 18 ± 29 (J/(K.mol))
$[\varepsilon(\text{Ox}, \text{ClO}_4^-) - \varepsilon(\text{Red}, \text{ClO}_4^-) + \varepsilon(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)](T^\circ\text{C})$	0,278 - 0,001 T (kg/mol)
$\varepsilon(\text{Ox}, \text{ClO}_4^-) - \varepsilon(\text{Red}, \text{ClO}_4^-) (25^\circ\text{C})$	0,22 ± 0,10 (kg/mol)

cf § VIII.2

### VIII.4 Etude du couple $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$

L'électrolyte support est constitué d'un mélange de carbonate de sodium 0,2M et de perchlorate de sodium.

L'électrode de référence plonge dans un compartiment séparé rempli d'une solution de perchlorate de sodium de force ionique,  $I_r$ , où l'on fixe la concentration en chlorures avec NaCl 0,02 mol/kg (la molalité en ion sodium est notée  $m_r$ ). Son potentiel à 25°C est calculé selon la S.I.T. :

$$E_{\text{Ag-AgCl}} = 222,6 - 59,16 [\lg m_{\text{Cl}^-} - D(25^\circ\text{C}, I_r) - 0,03 m_r]$$

### Composition des solutions

Electrolyte support		Solution de référence
I	$[\text{ClO}_4^-]_s$	$[\text{ClO}_4^-]_r$
(M)	(M)	(M)
0,6	0	0,58
1,2	0,6	0,98
2,0	1,4	1,98
3,2	2,6	2,98

**Potentiels du couple  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$  (mV/Ag-AgCl)  
mesurés par voltamétrie cyclique en milieu carbonate**

Température (°C)	$E_{1/2}(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-})$ (mV/Ag-AgCl)			
	$[\text{ClO}_4^-]_s$ = 0 M	$[\text{ClO}_4^-]_s$ = 0,6 M	$[\text{ClO}_4^-]_s$ = 1,4 M	$[\text{ClO}_4^-]_s$ = 2,6 M
5	-971	-919	-854	-799
15	-981	-932	-868	-820
25	-992	-944	-882	-840
35	-1003	-956	-895	-861
45	-1015	-966	-902	-882
55	-1027	-980	-921	-902

**Potentiels du couple  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$  (mV/ENH) à 25°C**

$[\text{ClO}_4^-] = x\text{M}$ (mol/l)	E (Ag-AgCl) (mV/ENH)	E ( $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ ) (mV/ENH)	$\left(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}\right)_p(T,I)$ (mV/°C)	$\Delta S_{1/2}(T,I)$ (J/(K.mol))
0	333	$-659 \pm 7$	$-1,12 \pm 0,3$	$-108 \pm 29$
0,6	333	$-611 \pm 7$	$-1,20 \pm 0,3$	$-116 \pm 29$
1,4	333	$-549 \pm 7$	$-1,30 \pm 0,3$	$-125 \pm 29$
2,6	332	$-508 \pm 7$	$-2,06 \pm 0,3$	$-199 \pm 29$

**Résultats après régression linéaire en fonction de la température  
et extrapolation à force ionique nulle**

E (25°C,0)	$-779 \pm 10$ mV/ENH
$\frac{\Delta S}{F}(T,0)$ ou $\Delta S(T,0)$	$-1,84 \pm 0,5$ mV/°C $-178 \pm 48$ J/(K.mol)
$[\varepsilon(\text{Ox}, \text{Na}^+) - \varepsilon(\text{Red}, \text{Na}^+) + \varepsilon(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)](T^\circ\text{C})$	$1,127 - 0,006 T$ kg/mol
$\varepsilon(\text{Ox}, \text{Na}^+) - \varepsilon(\text{Red}, \text{Na}^+)$ (25°C)	$0,92 \pm 0,1$ kg/mol

cf § VIII.2

**VIII.5 Etude du couple  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$**

L'électrolyte support n'est constitué que de carbonate de sodium.

L'électrode de référence plonge dans un compartiment séparé rempli d'une solution de perchlorate de sodium de force ionique,  $I_r$ , où l'on fixe la concentration en chlorure avec du NaCl 0,02 mol/kg (la molalité en ion sodium est notée  $m_r$ ). Son potentiel à 25°C est calculé selon la S.I.T :

$$E_{\text{Ag-AgCl}} = 222,6 - 59,16 [\lg m_{\text{Cl}^-} - D(25^\circ\text{C}, I_r) - 0,03 m_r]$$

## Composition des solutions

Electrolyte support		Solution de référence
I	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$	$C_{\text{NaClO}_4}$
(M)	(M)	(M)
0,9	0,3	0,88
1,5	0,5	1,48
3,0	1	2,98
4,5	1,5	4,48

**Potentiel du couple  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$  (mV/Ag-AgCl)  
mesuré par voltammétrie cyclique en milieu carbonate**

Température (°C)	$E_{1/2}(\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-})$ (mV/Ag-AgCl)			
	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ = 0,3 M	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ = 0,5 M	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ = 1 M	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ = 1,5 M
5			22,5	54,5
10			20,5	49,7
15	-15	-9	16	44,5
20	-20,5	-12	11	39,2
25	-26	-17,5	6,5	32,5
30	-32	-24,5		28
35	-36	-32	-2,5	19,5
40	-42,5	-38	-10	17
45	-47	-45,2	-16	8,5
50	-54		-21	10
55	-61,5	-57	-28	1,5
60	-63,5	-62		-5
65	-69		-36	-9,5

Remarque : cf § VIII.2

**Potentiers du couple  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$  (mV/ENH) à 25°C**

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (mol/l)	E (Ag-AgCl) (mV/ENH)	E ( $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ ) (mV/ENH)	$(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T})_p(T,I)$ (mV/°C)	$\Delta S_{1/2}(T,I)$ (J/(K.mol))
0,3	334	$308 \pm 7$	$-1,04 \pm 0,3$	$-100 \pm 29$
0,5	334	$316 \pm 7$	$-1,26 \pm 0,3$	$-122 \pm 29$
1	333	$339 \pm 7$	$-1,00 \pm 0,3$	$-96 \pm 29$
1,5	330	$362 \pm 7$	$-1,07 \pm 0,3$	$-103 \pm 29$

**Résultats après régression linéaire en fonction de la température  
et extrapolation à force ionique nulle**

E (25°C,0)	$186 \pm 10$ mV/ENH
$\frac{\Delta S}{F}(T,0)$ ou $\Delta S(T,0)$	$-1,76 \pm 0,5$ mV/°C $-170 \pm 48$ J/(K.mol)
$[\varepsilon(\text{Ox}, \text{Na}^+) - \varepsilon(\text{Red}, \text{Na}^+) + \varepsilon(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)](T^\circ\text{C})$	$0,305 - 0,0015 T$ kg/mol
$\varepsilon(\text{Ox}, \text{Na}^+) - \varepsilon(\text{Red}, \text{Na}^+)$ (25°C)	$0,25 \pm 0,1$ kg/mol

Remarque : cf § VIII.2

### VIII.6 Etude de la dismutation de $\text{PuO}_2^+$ en $\text{Pu}^{3+}$ et $\text{PuO}_2^{2+}$ et de la remutation de $\text{Pu}^{4+}$ à partir de $\text{Pu}^{3+}$ et $\text{PuO}_2^{2+}$

#### Détermination des constantes $K_V$ et $K_{IV}$ en milieu perchlorique

Force ionique (mol/l)	$\lg K_V$ $K_V$ en (mol/l) <sup>-4</sup>	$\lg K_{IV}$ $K_{IV}$ en (mol/l) <sup>4</sup>
0,1	$3,42 \pm 0,5$	$-2,09 \pm 0,5$
0,5	$4,36 \pm 0,5$	
1	$4,84 \pm 0,5$	
2	$4,88 \pm 0,5$	
3	$4,92 \pm 0,5$	

La détermination de  $K_V$  est réalisée en milieu  $\text{H}^+$  0,1M ;  $\text{Na}^+$  ;  $\text{ClO}_4^-$

La détermination de  $K_{IV}$  est réalisée en milieu  $\text{HClO}_4$  1M

#### Résultats après extrapolation à force ionique nulle

$\lg K_V^0$	$2,6 \pm 0,5$
$[ \varepsilon(\text{Pu}^{3+}, \text{ClO}_4^-) + 2 \varepsilon(\text{PuO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) - 4 \varepsilon(\text{H}^+ \text{ClO}_4^-) - 3\varepsilon(\text{PuO}_2^+, \text{ClO}_4^-) ]$ (kg/mol)	$0,09 \pm 0,1$

#### Potentiels des couples irréversibles du plutonium calculés à partir de $K_{IV}$ ou $K_V$ et des valeurs des potentiels des couples réversibles

[Référence]	Potentiels des couples irréversibles (mV/ENH) déduits de					
	$K_V$				$K_{IV}$	
	[89 RIG]	[ce travail]	[89 RIG]	[ce travail]	[89 RIG]	[ce travail]
E(Ox/Red)	I = 0	I = 0	I = 1M	I = 1M	I = 1M	I = 1M
$E(\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+})$	$999 \pm 35$	$965 \pm 35$	$1073 \pm 30$	$1022 \pm 35$	$1020 \pm 22$	$1033 \pm 22$
$E(\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{3+})$	$1004 \pm 20$	$988 \pm 20$	$1035 \pm 17$	$1006 \pm 20$	$1000 \pm 17$	$1013 \pm 17$
$E(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+})$	$1044 \pm 60$	$991 \pm 60$	$1205 \pm 50$	$1134 \pm 60$	$1099 \pm 50$	$1154 \pm 50$
$E(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{3+})$	$1030 \pm 25$	$1014 \pm 25$	$1082 \pm 22$	$1053 \pm 22$	$1029 \pm 30$	$1063 \pm 30$

**VIII.7 Etude spectrophotométrique de la stabilité de  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$** **Résultats après extrapolation à force ionique nulle**

$\lg k_5^0$	$-1,0 \pm 0,2$
$[\epsilon(\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}, \text{Na}^+) - \epsilon(\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}, \text{Na}^+) - 4 \epsilon(\text{CO}_3^{2-})]$ (kg/mol)	$0,9 \pm 0,1$

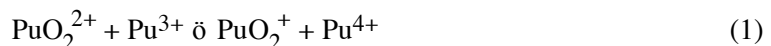


## IX Conclusion

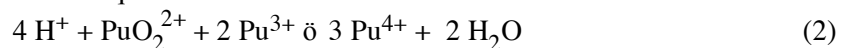
Plusieurs auteurs [78 NEL] [80 BON] concluent à l'existence de Pu(V) dans les eaux naturelles sur lesquelles ils réalisent la "spéciation" du plutonium, en utilisant des méthodes de partage. Or, ce genre d'analyse basée sur la fixation préférentielle du plutonium à un certain degré d'oxydation sur un support solide, risque de déplacer les équilibres et modifier ainsi la solution à caractériser. Ceci est d'autant plus vrai qu'il s'agit d'élément en trace. De plus, l'observation qualitative de Pu(V) est insuffisante pour prévoir quantitativement le comportement du plutonium et calculer sa contribution à la radioactivité pouvant migrer jusqu'à la biosphère. Pour cela, il faut fournir aux codes de migration, une banque de données concernant le plutonium, prenant en compte notamment les potentiels d'oxydoréduction. Nous avons donc cherché à déterminer la stabilité thermodynamique de Pu(V) et à confirmer ou infirmer les observations précédentes.

La bibliographie montre que les potentiels des couples rapides ( $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$  et  $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ ) sont relativement bien connus [87 ROB] [89 RIG] [89 RIGa] même si la sélection de la valeur de ce dernier, en cours au sein de la Banque de Données Thermodynamiques [?? LEM] de l'Agence pour l'Energie Nucléaire (TDB-AEN-OCDE), a mis en évidence des écarts de quelques dizaines de mV entre les différentes publications retenues. Par contre, les publications [49 ORL] [49 KAS] [53 RAB] [56 RAB] [90 TOT] concernant la mesure expérimentale des couples irréversibles (composés de 2 ions ayant des structures différentes c'est-à-dire  $\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+}$  ou  $\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{3+}$ ) sont très peu nombreuses.

Certains auteurs [87 ROB] [89 RIG] [89 RIGa] ont proposé de réinterpréter une publication de Rabideau [56 RAB] où l'auteur mesure le potentiel de la solution résultant du mélange de 2 solutions de  $\text{PuO}_2^{2+}$  et de  $\text{Pu}^{3+}$ , en supposant que l'équilibre mis en jeu en milieu  $\text{HClO}_4$  1M, est :



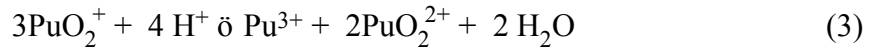
Ceci leur a permis de calculer la stabilité thermodynamique de  $\text{PuO}_2^+$ . Cependant, l'interprétation proposée par les auteurs est en désaccord avec les calculs thermodynamiques et les observations expérimentales que nous avons faites et que nous décrivons plus loin. En effet, en milieu  $\text{HClO}_4$  1M,  $\text{PuO}_2^+$  dismute. Nous avons donc réinterprété ces mêmes mesures expérimentales à l'aide de l'équilibre suivant :



Il existe toutefois, une grande imprécision sur cette détermination de  $E(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+})$  pour des raisons cinétiques.

A notre avis, il n'existe qu'une [49 KAS] ou peut-être deux [53 RAB] déterminations expérimentales où le protocole expérimental est adapté à la cinétique lente des réactions étudiées. Nous avons donc décidé de vérifier ces résultats.

La méthodologie que nous avons choisie consiste à étudier l'équilibre de dismutation de  $\text{PuO}_2^+$  :



En effet, la constante,  $K_V$ , de cet équilibre ainsi que les potentiels des couples réversibles permettent de décrire complètement l'ensemble du système du plutonium puisque tous les potentiels des couples irréversibles sont alors calculables par relations thermodynamiques.

Nous avons mis au point une technique expérimentale basée sur la spectrophotométrie : le plutonium à chaque degré d'oxydation possédant au moins un pic d'absorption caractéristique, on a pu doser chaque espèce indépendamment. Ceci permet de ne pas prendre en compte explicitement les phénomènes d'hydrolyse, de polymérisation et de précipitation qui rendent difficiles l'interprétation des mesures. De plus, cette méthode ne suppose l'existence d'aucun mécanisme a priori.

A partir de calculs thermodynamiques nous avons prévu les meilleures conditions expérimentales et notamment l'acidité, dans lesquelles il faut se placer pour obtenir la dismutation partielle de  $\text{PuO}_2^+$  : nous avons choisi un milieu acide de pH voisin de 1 pour réaliser ces expériences.

Nous avons préparé par électroréduction de  $\text{PuO}_2^{2+}$ , une solution de  $\text{PuO}_2^+$  suffisamment concentrée pour être caractérisée par son spectre d'absorption. Nous avons suivi et contrôlé la solution jusqu'à obtention d'un équilibre entre les espèces  $\text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^+$  et  $\text{Pu}^{3+}$ . Nous avons alors mesuré la constante,  $K_V$ , de dismutation de  $\text{PuO}_2^+$ . Chaque expérience (qui dure environ un mois) est reproduite à différentes forces ioniques allant de 0,1 à 3 M en milieu perchlorique. L'équilibre n'est réalisé qu'au bout de quelques jours seulement, ce qui montre que la plupart des mesures reportées dans la littérature sont imprécises puisqu'elles correspondent vraisemblablement à des conditions hors équilibre.

On a constaté que  $\text{Pu}^{4+}$  reste non détectable ce qui est conforme aux prévisions thermodynamiques. Cependant, le bilan des espèces dosées a révélé une perte de plutonium soluble au cours des expériences : on explique ce phénomène par la précipitation de  $\text{Pu}(\text{OH})_4$ . On a vérifié que la concentration en  $\text{Pu}^{4+}$  calculée à partir du dosage de  $\text{Pu}^{3+}$  et du potentiel de la solution, est réellement en-dessous de la limite de détection par spectrophotométrie. De plus, la valeur du produit de solubilité que l'on en a déduit est cohérente avec celles déjà publiées. Ces résultats confirment nos interprétations qui indiquent que l'hydrolyse de  $\text{Pu}^{4+}$  est couplée à la dismutation de  $\text{PuO}_2^+$ . Ainsi, lorsque l'on augmente le pH d'une solution de  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  peut précipiter alors qu'en solution l'espèce prédominante est  $\text{PuO}_2^+$  et non plus  $\text{Pu}(\text{IV})$  ( $\text{Pu}^{4+}$  ou  $\text{PuOH}^{3+}$ ). Ceci montre qu'une bonne interprétation concernant la détermination de la première hydrolyse de  $\text{Pu}^{4+}$  doit prendre en compte le potentiel d'oxydoréduction de la solution ou bien la "spéciation" du plutonium soluble. Dans le cas contraire, la constante de formation de l'espèce  $\text{PuOH}^{3+}$  est surestimée.

En utilisant la Théorie de l'Interaction Spécifique nous avons extrapolé à force ionique nulle nos mesures expérimentales et déduit la constante standard de dismutation,  $K_V^0$ . Cette théorie modélise correctement les résultats obtenus. Les coefficients d'activité

des ions calculés sont compatibles avec ceux que l'on pouvait estimer par analogie avec les autres actinides.

La valeur de la constante de dismutation que nous avons mesurée est cohérente avec celle publiée par Kasha [49 KAS]. Nous avons tout de même effectué une expérience complémentaire ayant pour but la vérification des résultats précédents. Ainsi, nous avons étudié suivant le même principe que précédemment la "remutation" de  $\text{Pu}^{4+}$  (2) à partir d'un mélange de  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{Pu}^{3+}$  en milieu plus acide ( $\text{HClO}_4$  1M environ). La valeur de  $K_{IV}$  que nous avons mesurée est en parfait accord avec celle de Rabideau [53 RAB] ; mais la réaction chimique étudiée étant identique, il peut exister la même erreur systématique. La similitude entre les valeurs mesurées n'est donc pas suffisante pour valider notre résultat. La détermination de  $K_{IV}$  permet, comme celle de  $K_V$  précédemment, de calculer les potentiels irréversibles. Les équilibres (2) et (3) ne faisant pas intervenir les mêmes espèces, les éventuelles erreurs systématiques sont alors différentes.

Ainsi, nous utilisons la relation thermodynamique suivante :

$$59,16 [\lg K_{IV} + \lg K_V] = 3 [E(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) - E(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)]$$

pour comparer les résultats de mesures de potentiels d'oxydoréduction réalisées par voltamétrie cyclique (2<sup>ème</sup> membre de l'équation) avec ceux des constantes de dismutation  $K_V$  et  $K_{IV}$  obtenues par spectrophotométrie (1<sup>er</sup> membre de l'équation). Cette relation est vérifiée à 20 mV près (ce qui est inférieur à l'estimation des incertitudes). La vérification est d'autant plus valable que les équilibres étudiés et les méthodes d'investigation sont différentes.

Il serait sûrement intéressant de reproduire l'expérience de dismutation de  $\text{PuO}_2^+$  à température élevée. Les cinétiques étant plus rapides, ceci permettrait peut être de mieux atteindre l'équilibre et d'améliorer ainsi la précision.

Afin de lever l'incertitude sur la valeur du potentiel du couple  $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ , nous avons décidé de remesurer les potentiels réversibles du plutonium. Nous avons étudié l'influence couplée de la température et de la force ionique sur ces grandeurs thermodynamiques puisqu'il n'existait aucune étude systématique sur ce sujet. La méthodologie a été testée au préalable sur l'uranium et validée par rapport aux valeurs sélectionnées par la TDB [92 GRE]. Nous avons donc mesuré par voltammétrie cyclique en milieu perchlorique à différentes forces ioniques ( $0,1\text{M} < I < 3\text{M}$ ) et températures ( $5^\circ\text{C} < T < 65^\circ\text{C}$ ) les potentiels des couples  $\text{AnO}_2^{2+}/\text{AnO}_2^+$  et  $\text{An}^{4+}/\text{An}^{3+}$  pour  $\text{An} = \text{U}$  ou  $\text{Pu}$ . Nous avons montré que les variations des potentiels avec la température pouvaient être considérées linéaires en première approximation. Ceci signifie que pour tout actinide et toute force ionique, l'entropie de la réaction d'oxydoréduction correspondante au couple étudié, est constante et indépendante de la température. Par conséquent, la différence des capacités calorifiques des ions mis en jeu est négligeable. Ces résultats sont en accord avec les relations thermodynamiques qui prouvent que la capacité calorifique n'intervient qu'au deuxième ordre dans l'équation exprimant l'enthalpie libre en fonction de T.

Le couple  $\text{An}^{4+}/\text{An}^{3+}$  est plus sensible que  $\text{AnO}_2^{2+}/\text{AnO}_2^+$  à une augmentation de température et le réducteur de chacun de ces couples est stabilisé à haute température :  $E^0$  varie de l'ordre de 0 et 2 mV/°C respectivement pour  $\text{AnO}_2^{2+}/\text{AnO}_2^+$  et  $\text{An}^{4+}/\text{An}^{3+}$ .

L'influence de la force ionique étant modélisée par la Théorie de l'Interaction Spécifique, nous avons calculé les coefficients d'interaction spécifique à différentes températures. Pour rendre compte de nos résultats expérimentaux, nous avons linéarisé les variations de ces coefficients avec T.

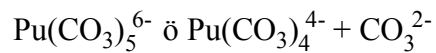
Cette étude en fonction de la température a permis de déceler un problème d'erreur systématique lors de la mesure des potentiels des couples  $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$  et  $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ . En effet, les potentiels du système du plutonium étant très proches les uns des autres, la pollution d'une solution de  $\text{PuO}_2^{2+}$  par  $\text{Pu}^{3+}$  conduit lors de la mesure du potentiel du couple  $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$  par polarographie ou voltamétrie à une déformation des vagues, difficilement décelable à l'œil nu à température ambiante. Ainsi, on surestime le potentiel  $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$  et contrairement on sous-estime le potentiel  $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ . A température plus élevée, la différence entre les deux potentiels devient plus importante et la déformation des enregistrements est alors visible.

En utilisant des solutions pures de  $\text{Pu}^{3+}$  pour mesurer  $E(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})$ , on trouve une valeur qui est en accord avec certaines publications [51 CON] et [51 RAB] et laisse penser que l'écart observé par Riglet [89 RIG] était dû au problème décrit plus haut. Cette explication est d'autant plus vraisemblable que Riglet préparait  $\text{Pu}^{3+}$  par électroréduction de  $\text{PuO}_2^{2+}$ . De plus, nous avons déterminé une valeur de coefficient d'interaction spécifique compatible avec celle mesurée pour U et Np [89 RIG]. En prenant soin d'utiliser des solutions de  $\text{PuO}_2^{2+}$  fraîchement préparée où la radiolyse n'a pas encore produit de  $\text{Pu}^{3+}$  nous obtenons une valeur de potentiel standard pour le couple  $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$  inférieur de 15 mV environ à la valeur communément admise aujourd'hui.

Après ces différentes études en milieu acide, nous avons essayé de combler certaines lacunes existant dans le domaine de la chimie des actinides en milieu carbonate. Ce milieu a l'avantage de permettre d'accéder au milieu fortement basique sans être gêné par les problèmes d'hydrolyse et de précipitation. En effet, en milieu carbonate concentré, le plutonium forme des complexes à 3 ou 5 ligands carbonates suivant son degré d'oxydation. Ces complexes "limites" sont assez bien connus car la complexation augmente la solubilité et par conséquent, rend l'expérimentation plus facile. D'autre part, la connaissance du comportement des actinides en milieux acide et carbonate, permet d'interpoler leur comportement aux conditions du milieu naturel.

La constante de formation du complexe "limite" de Pu(VI) [87 ROB] et celle de Pu(IV) [85 POU] ont été étudiées précédemment au laboratoire. Nous avons donc cherché à étudier la stabilité du complexe "limite" de Pu(V) qui lui, dismute. Dans ce but, nous avons mesuré par voltammétrie cyclique le potentiel du couple An(VI)/An(V) pour U et Pu. En effet, la connaissance des potentiels des couples An(VI)/An(V) en milieux acide et carbonate et de la constante de complexation de An(VI) permet de calculer celle de An(V). De ces mesures en fonction de I et de T on déduit le potentiel standard, les coefficients d'activité et la valeur de l'entropie de la réaction correspondante au couple étudié. Dans ce cas, l'augmentation de T stabilise l'oxydant du couple.

Nous avons ensuite mesuré à différentes forces ioniques, la constante de formation de  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  en suivant par spectrophotométrie l'équilibre suivant :



L'exploitation des résultats permet de déterminer la constante standard de l'équilibre précédent qui est en accord avec les résultats publiés [89 BRU] sur l'uranium. Ceci confirme l'analogie communément admise entre les actinides de même valence.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de comparer les constantes de complexation des actinides pour notamment suggérer une valeur du potentiel d'oxydoréduction du couple  $\text{AmO}_2^{2+}/\text{AmO}_2^+$ , qui est difficilement mesurable directement.

La connaissance de la chimie du plutonium dans les conditions limites d'acidité (milieu  $\text{HClO}_4$  1M et milieu carbonate concentré), ainsi que l'étude de l'influence de la force ionique et de la température permettent d'extrapoler le comportement du plutonium en fonction du potentiel d'oxydoréduction, aux conditions du milieu naturel.

