

Annexe N°1

**Remutation de Pu⁴⁺ à partir de PuO₂²⁺ et Pu³⁺
en milieu perchlorique
Résultats des dosages spectrophotométriques**

Cette annexe est constituée des résultats spectrophotométriques récapitulés dans le tableau suivant et des courbes représentatives de la variation des différentes concentrations ainsi que du rapport Q_{IV}^{-1} en fonction du temps.

On rappelle que les espèces PuO₂²⁺, Pu⁴⁺ et Pu³⁺ sont dosées aux longueurs d'onde 831 nm, 476 nm et 600 nm les uns après les autres, les concentrations sont ensuite interpolées pour calculer Q_{IV} ce qui introduit une erreur quand les concentrations évoluent rapidement (au début) et explique l'imprécision du bilan de Pu.

Nous utilisons les notations suivantes :

$$\begin{aligned}
 & \text{mM pour millimolaire} \\
 & C_{\text{Pu}} = [\text{PuO}_2^{2+}] + [\text{Pu}^{4+}] + [\text{Pu}^{3+}] \\
 & Q_{IV}^{-1} = \frac{[\text{Pu}^{4+}]^3}{[\text{Pu}^{3+}]^2 [\text{PuO}_2^{2+}] [\text{H}^+]^4}
 \end{aligned}$$

$[\text{H}^+] = 1,3\text{M}$ est déduit de mesure potentiométrique, l'électrode de verre est étalonnée en concentration.

Quand Q_{IV} est stable, on considère que l'équilibre est atteint et que la valeur numérique de ce rapport est égal à la constante thermodynamique de l'équilibre.

On mesure :

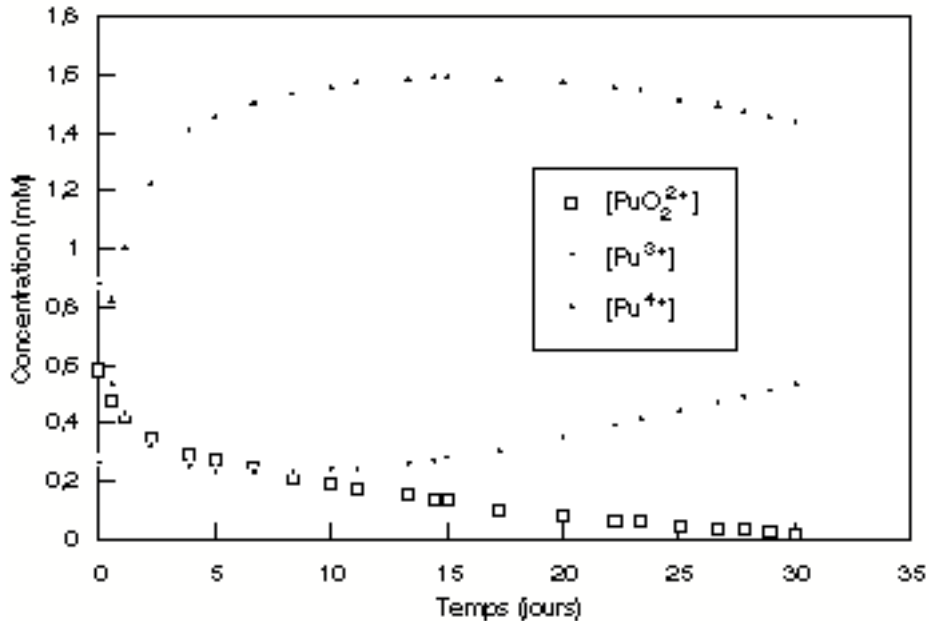
$$\lg K_{IV}(1\text{M}) = -2,09 \pm 0,5$$

L'incertitude tient compte du fait qu'on n'est pas certain d'avoir atteint l'équilibre. L'écart type sur $\lg K_{IV}$ varie de 0,004 à 0,007 suivant le nombre de points pris en compte, c'est-à-dire le temps pendant lequel on considère l'équilibre atteint. Pendant l'expérience le potentiel d'oxydoréduction calculé diminue de 1026 à 1005 mV / ENH, $\lg[\text{PuO}_2^+]$ diminue de -5,5 à -6,5.

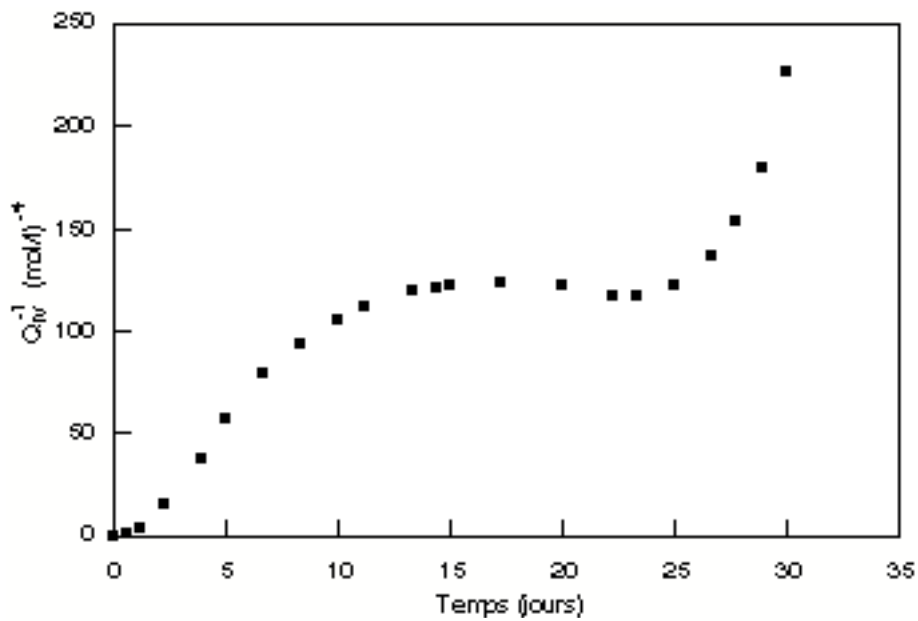
Temps (jours)	[PuO ₂ ²⁺] (mM)	[Pu ³⁺] (mM)	[Pu ⁴⁺] (mM)	C _{Pu} (mM)	Q _{IV} ⁻¹ (mol/l) ⁻⁴
0	0,58	0,88	0,23	1,69	0,01
0,56	0,47	0,53	0,79	1,8	1,17
1,11	0,42	0,43	0,97	1,81	3,88
1,67	0,37	0,37	1,07	1,82	7,77
2,22	0,34	0,32	1,19	1,85	15,39
2,78	0,32	0,28	1,27	1,86	26,17
3,33	0,3	0,26	1,33	1,89	38,49
3,89	0,29	0,25	1,37	1,9	38,49
4,44	0,28	0,24	1,4	1,91	47,58
5	0,27	0,23	1,42	1,91	57,39
5,56	0,26	0,23	1,44	1,93	64,84
6,11	0,24	0,23	1,46	1,93	73,11
6,67	0,24	0,23	1,47	1,93	80,09
7,22	0,23	0,23	1,48	1,93	86,70
7,78	0,22	0,23	1,49	1,93	90,17
8,33	0,21	0,23	1,5	1,94	94,62
8,89	0,2	0,23	1,51	1,94	98,66
9,44	0,19	0,23	1,51	1,94	102,44
10	0,19	0,24	1,52	1,94	105,92
10,56	0,18	0,24	1,53	1,95	109,06
11,11	0,17	0,24	1,54	1,95	111,85
11,67	0,16	0,25	1,54	1,95	114,27
12,22	0,16	0,25	1,55	1,96	116,34
12,78	0,15	0,26	1,55	1,96	118,09
13,33	0,15	0,26	1,55	1,96	119,55
13,89	0,14	0,27	1,55	1,96	120,75
14,44	0,13	0,27	1,56	1,96	121,74
15	0,13	0,28	1,56	1,96	122,56
15,56	0,12	0,28	1,56	1,96	123,22
16,11	0,11	0,29	1,56	1,96	123,71
16,67	0,11	0,3	1,55	1,96	124,02
17,22	0,1	0,3	1,55	1,96	124,15
17,78	0,1	0,31	1,55	1,96	124,11
18,33	0,09	0,32	1,54	1,96	123,89
18,89	0,09	0,33	1,54	1,96	123,5
19,44	0,08	0,34	1,54	1,96	122,93
20	0,08	0,35	1,54	1,96	122,21
20,56	0,08	0,36	1,53	1,96	121,33
21,11	0,07	0,37	1,53	1,97	119,19
21,67	0,07	0,38	1,52	1,97	118,02
22,22	0,06	0,39	1,52	1,97	117,1
22,78	0,06	0,4	1,51	1,97	116,68
23,33	0,06	0,41	1,51	1,97	117,04
23,89	0,05	0,42	1,5	1,97	118,28
24,44	0,05	0,43	1,49	1,97	120,23
25	0,04	0,44	1,48	1,97	122,91
25,56	0,04	0,45	1,48	1,97	126,43
26,11	0,04	0,46	1,47	1,96	130,97
26,67	0,03	0,47	1,46	1,96	136,75
27,22	0,03	0,48	1,45	1,96	144,05
27,78	0,03	0,49	1,44	1,96	153,31
28,33	0,02	0,5	1,43	1,96	165,11
28,89	0,02	0,51	1,42	1,95	180,31

29,44	0,02	0,52	1,41	1,95	200,22
30	0,01	0,53	1,4	1,95	226,87

Remutation de Pu⁴⁺ en milieu perchlorique de pH voisin de 0
Dosage spectrophotométrique des différents degrés d'oxydation
en fonction du temps



Evolution de la constante apparente Q_{IV}⁻¹



Annexe N°2

Dismutation de PuO_2^+

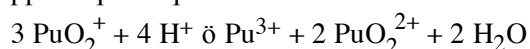
Résultats des dosages spectrophotométriques en milieu perchlorique de pH voisin de 1

Nous récapitulons dans cette annexe les résultats des différentes expériences réalisées à différentes forces ioniques. Pour chacun des milieux étudiés ($[\text{H}^+] = 0,1\text{M}$ et $[\text{ClO}_4^-] = x\text{M}$) l'annexe est constituée :

d'un tableau où l'on trouve tous les dosages spectrophotométriques en fonction du temps

de figures représentant les variations des concentrations et de la constante apparente Q_v^{-1}

On rappelle que l'équilibre étudié est :



et que l'expression de Q_v^{-1} est la suivante :

$$Q_v^{-1} = \frac{[\text{PuO}_2^+]^3 [\text{H}^+]^4}{[\text{Pu}^{3+}] [\text{PuO}_2^{2+}]^2} \quad (\text{mol/l})^4$$

et $C_{\text{Pu}} = [\text{PuO}_2^{2+}] + [\text{PuO}_2^+] + [\text{Pu}^{3+}]$

Quand l'équilibre est atteint la valeur obtenue pour Q_v correspond à K_v , constante de l'équilibre précédemment défini. Les valeurs de $(-\lg[\text{H}^+])$ mesurés au départ pour la solution de PuO_2^+ et en fin d'expérience pour le mélange des 3 espèces sont identiques. Les calculs sont effectués suivant le même principe que pour K_{IV} (Annexe 1). On remarque que la concentration calculée de Pu^{4+} reste constante quand l'équilibre est pratiquement atteint, ce qui est certainement dû à la précipitation de $\text{Pu}(\text{OH})_4$ dont le produit de solubilité ainsi calculé est de l'ordre de $10^{-0,8}$.

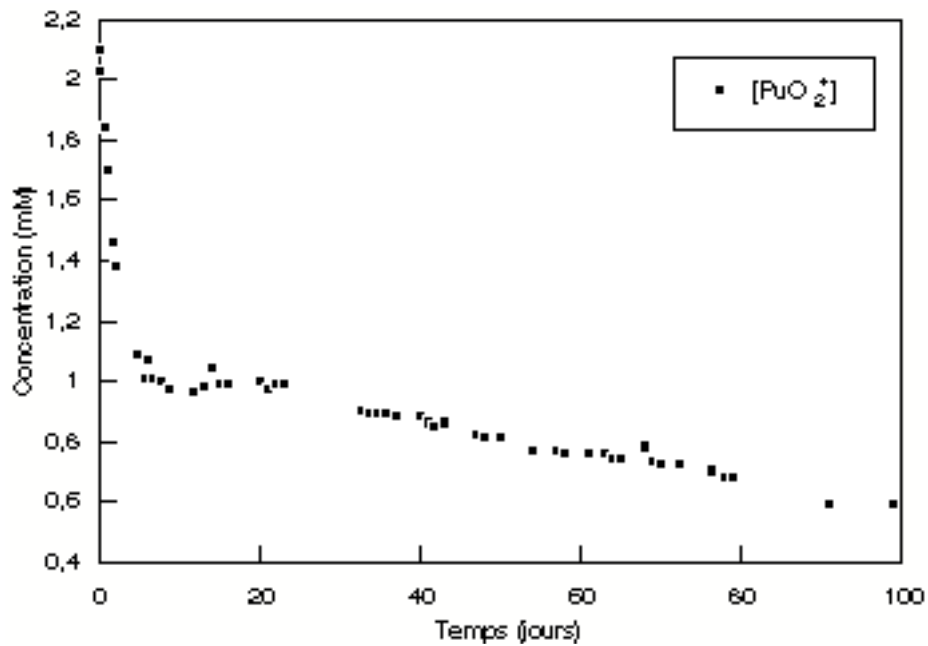
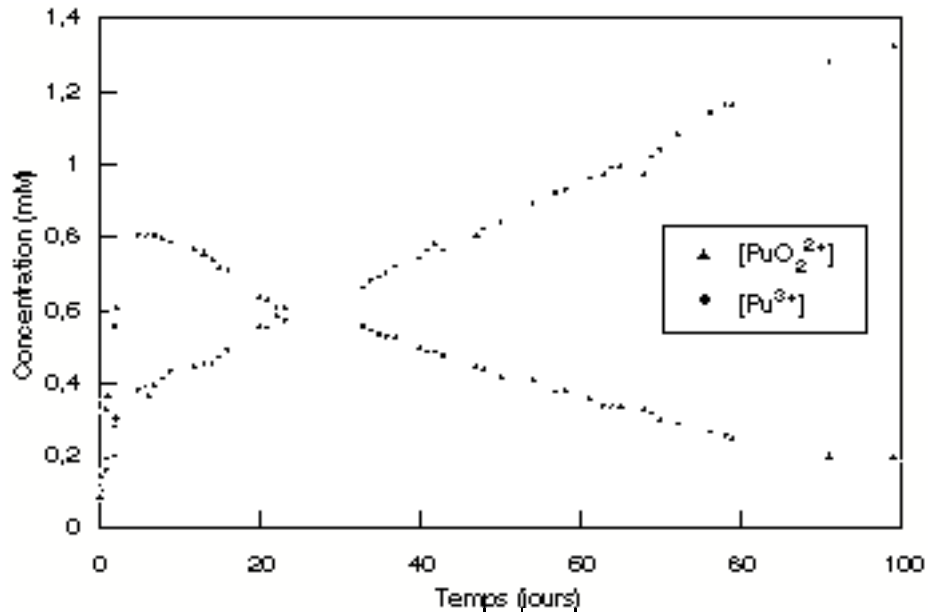
Résultats expérimentaux obtenus pour $\lg K_v(I)$ à différentes forces ioniques en milieux perchloriques

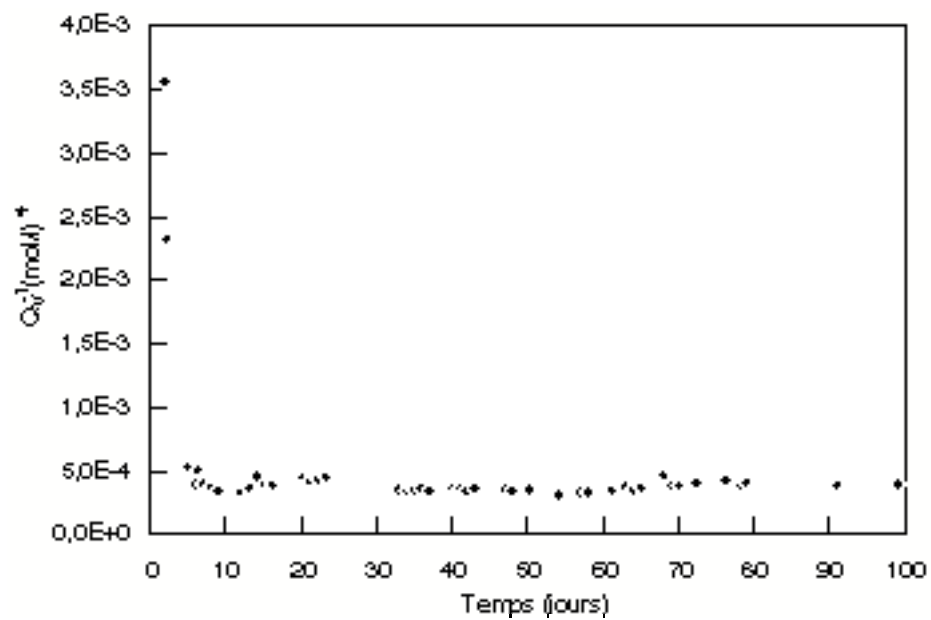
I (M)	0	0,1	0,5	1	2	3
$\lg K_v$ (unité molaire)		$3,42 \pm 0,5$	$4,36 \pm 0,5$	$4,84 \pm 0,5$	$4,88 \pm 0,5$	$4,92 \pm 0,5$
I (m)	0	0,10	0,51	1,05	2,21	3,50
$\lg K_v$ (unité molale)	$2,6 \pm 0,5$	$3,41 \pm 0,5$	$4,31 \pm 0,5$	$4,76 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,5$	$4,66 \pm 55$

Force ionique I = 0,1M -lg[H ⁺] = 1					
Temps (jours)	[PuO ₂ ²⁺] (mM)	[PuO ₂ ⁺] (mM)	[Pu ³⁺] (mM)	C _{Pu} (mM)	Q _v ⁻¹ (mol/l) ⁴
0	0,09	2,1	0,12	2,31	8,65E-1
0,04	0,11	2,03	0,14	2,28	4,82E-1
0,75	0,33	1,84	0,16	2,33	3,47E-2
0,94	0,37	1,7	0,19	2,26	1,88E-2
1,77	0,56	1,46	0,28	2,3	3,57E-3
2,04	0,61	1,38	0,3	2,29	2,33E-3
4,75	0,81	1,09	0,38	2,28	5,30E-4
5,81	0,81	1,01	0,39	2,21	4,00E-4
6,04	0,81	1,07	0,36	2,24	5,05E-4
6,77	0,81	1,01	0,39	2,21	4,00E-4
7,75	0,8	1	0,41	2,21	3,75E-4
8,77	0,79	0,97	0,43	2,19	3,45E-4
11,73	0,77	0,96	0,44	2,17	3,37E-4
12,94	0,76	0,98	0,45	2,19	3,68E-4
14,02	0,74	1,04	0,45	2,23	4,57E-4
14,83	0,72	0,99	0,47	2,18	3,94E-4
15,92	0,71	0,99	0,49	2,19	3,90E-4
19,92	0,64	1	0,55	2,19	4,46E-4
20,9	0,63	0,97	0,55	2,15	4,20E-4
22,02	0,61	0,99	0,58	2,18	4,38E-4
23	0,61	0,99	0,57	2,17	4,55E-4
32,73	0,56	0,9	0,66	2,12	3,47E-4
33,75	0,55	0,89	0,68	2,12	3,41E-4
34,77	0,54	0,89	0,69	2,12	3,49E-4
35,73	0,53	0,89	0,7	2,12	3,63E-4
36,77	0,53	0,88	0,72	2,13	3,42E-4
39,81	0,5	0,88	0,74	2,12	3,65E-4
40,77	0,49	0,86	0,76	2,11	3,52E-4
41,73	0,49	0,85	0,78	2,12	3,34E-4
42,77	0,48	0,86	0,76	2,1	3,66E-4
46,94	0,45	0,82	0,8	2,07	3,53E-4
47,81	0,44	0,81	0,82	2,07	3,41E-4
49,98	0,42	0,81	0,84	2,07	3,51E-4
53,98	0,41	0,77	0,89	2,07	3,10E-4
56,75	0,38	0,77	0,92	2,07	3,37E-4
57,96	0,38	0,76	0,93	2,07	3,30E-4
61	0,36	0,76	0,96	2,32	3,44E-4
62,77	0,34	0,76	0,97	2,07	3,78E-4
63,83	0,34	0,74	0,99	2,07	3,51E-4
64,85	0,34	0,74	0,99	2,07	3,67E-4
67,77	0,33	0,78	0,97	2,08	4,63E-4
68,79	0,32	0,73	1,02	2,07	3,81E-4
69,85	0,3	0,72	1,04	2,06	3,82E-4
72,04	0,29	0,72	1,08	2,09	4,05E-4
76,06	0,27	0,7	1,14	2,11	4,22E-4
78	0,26	0,68	1,16	2,1	3,97E-4
78,83	0,25	0,68	1,16	2,09	4,10E-4
90,85	0,2	0,59	1,28	2,07	3,92E-4
98,88	0,2	0,59	1,32	2,11	3,93E-4

Dismutation de PuO_2^+ **Dosage spectrophotométrique des différents degrés d'oxydation en fonction du temps**

Force ionique I = 0,1M

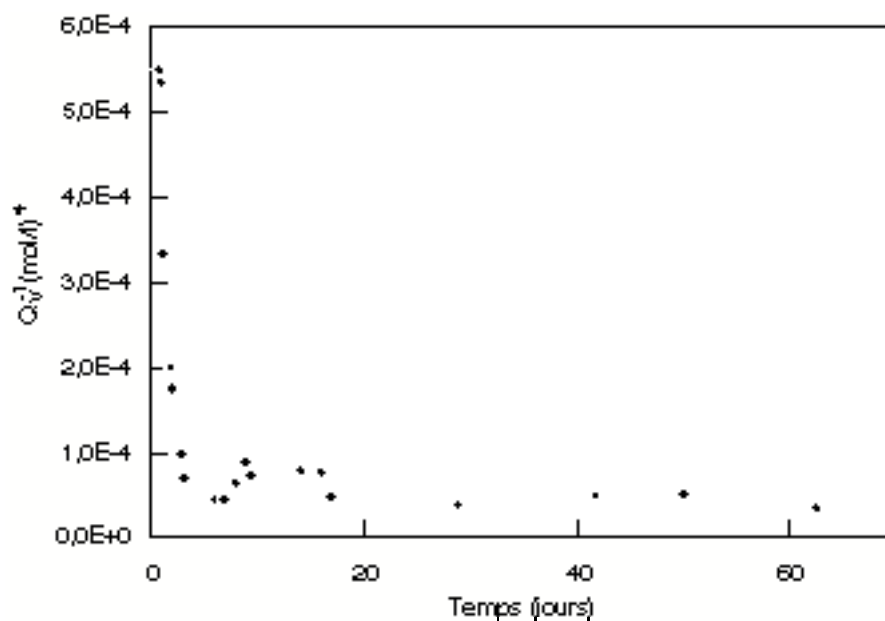


Dismutation de PuO_2^+ **Evolution de la constante apparente Q_v^{-1}** Force ionique $I = 0,1\text{M}$ 

Force ionique I = 0,5M -lg[H ⁺] = 0,88					
Temps (jours)	[PuO ₂ ²⁺] (mM)	[PuO ₂ ⁺] (mM)	[Pu ³⁺] (mM)	C _{Pu} (mM)	Q _v ⁻¹ (mol/l) ⁴
0	0,02	1,65	0	1,67	
0,03	0,02	1,64	0	1,66	
0,14	0,39	1,11	0,16	1,66	1,68E-2
0,25	0,61	0,81	0,24	1,66	1,77E-2
0,35	0,65	0,78	0,23	1,66	1,48E-3
0,46	0,69	0,72	0,25	1,66	8,99E-4
0,57	0,69	0,73	0,24	1,66	9,97E-4
0,68	0,76	0,65	0,26	1,67	5,49E-4
0,75	0,74	0,65	0,27	1,66	5,36E-4
1	0,78	0,59	0,29	1,66	3,33E-4
1,71	0,84	0,51	0,28	1,63	2,00E-4
1,83	0,85	0,51	0,3	1,66	1,74E-4
2,71	0,87	0,42	0,3	1,59	9,71E-5
3	0,88	0,38	0,31	1,57	6,99E-5
5,71	0,87	0,33	0,3	1,5	4,54E-5
6,02	0,87	0,33	0,32	1,52	4,36E-5
6,75	0,87	0,33	0,32	1,52	4,41E-5
7,81	0,87	0,37	0,31	1,55	6,42E-5
8,75	0,86	0,41	0,31	1,58	8,89E-5
9,33	0,85	0,39	0,32	1,56	7,29E-5
13,92	0,82	0,39	0,32	1,53	7,85E-5
15,83	0,8	0,39	0,35	1,54	7,65E-5
16,79	0,81	0,34	0,38	1,53	4,75E-5
28,75	0,7	0,32	0,4	1,42	3,82E-5
41,67	0,65	0,32	0,49	1,46	4,90E-5
50	0,58	0,32	0,57	1,47	4,99E-5
62,5	0,53	0,27	0,6	1,4	3,34E-5

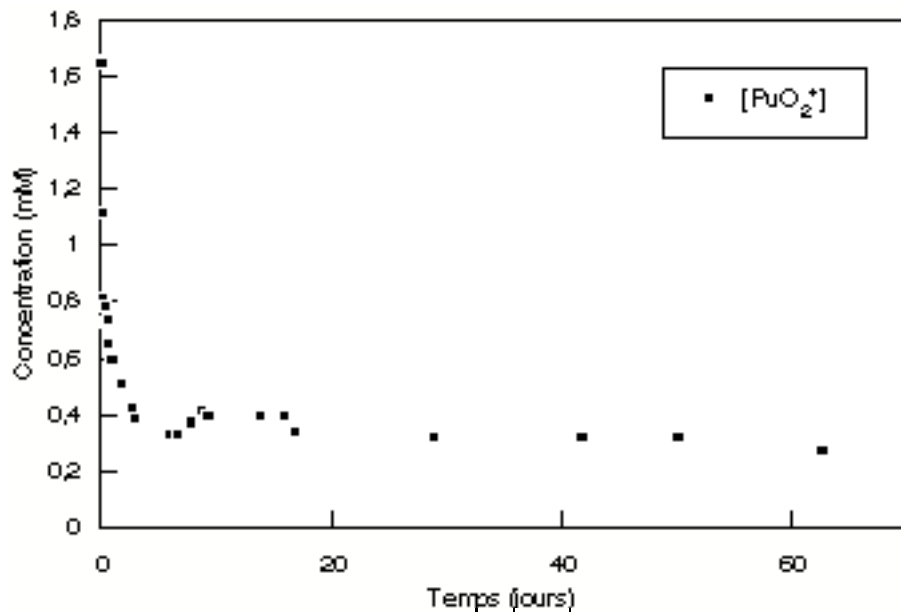
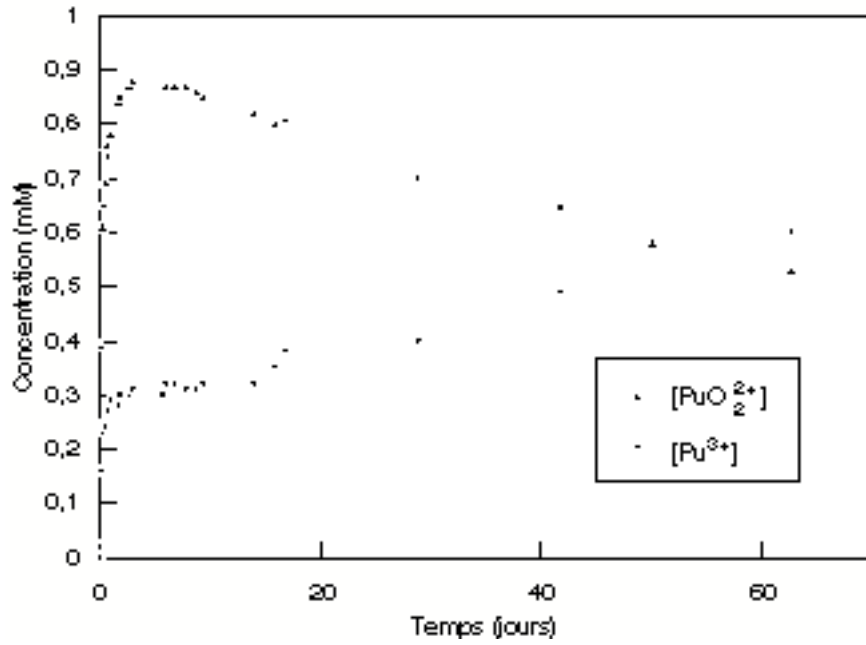
Evolution de la constante apparente Q_v⁻¹

Force ionique I = 0,5M



Dismutation de PuO_2^+ **Dosage spectrophotométrique des différents degrés d'oxydation en fonction du temps**

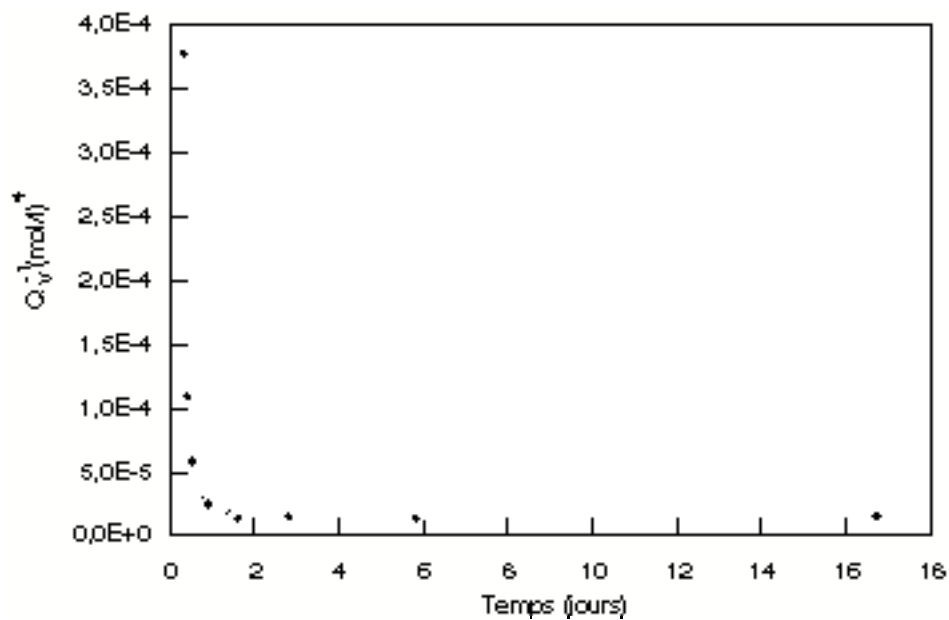
Force ionique I = 0,5M



Force ionique I = 1M -lg[H ⁺] = 1,04					
Temps (jours)	[PuO ₂ ²⁺] (mM)	[PuO ₂ ⁺] (mM)	[Pu ³⁺] (mM)	C _{Pu} (mM)	Q _v ⁻¹ (mol/l) ⁴
0	0,1	2,35	0,33	2,78	2,94E-1
0,1	0,22	2	0,43	2,65	2,59E-2
0,2	0,46	1,59	0,57	2,62	2,28E-3
0,3	0,74	1,26	0,68	2,68	3,78E-4
0,4	0,93	0,99	0,73	2,65	1,09E-4
0,5	1,02	0,86	0,74	2,62	5,80E-5
0,8	1,11	0,73	0,76	2,6	2,86E-5
0,9	1,2	0,73	0,75	2,68	2,48E-5
1	1,24	0,65	0,76	2,65	1,63E-5
1,1	1,25	0,62	0,77	2,64	1,41E-5
1,2	1,25	0,61	0,74	2,6	1,34E-5
1,3	1,25	0,64	0,75	2,64	1,51E-5
1,4	1,25	0,65	0,76	2,66	1,60E-5
1,5	1,25	0,61	0,76	2,62	1,32E-5
1,6	1,25	0,61	0,76	2,62	1,32E-5
2,8	1,26	0,62	0,74	2,62	1,43E-5
5,8	1,25	0,61	0,74	2,6	1,35E-5
16,7	0,87	0,47	0,61	1,95	1,55E-5

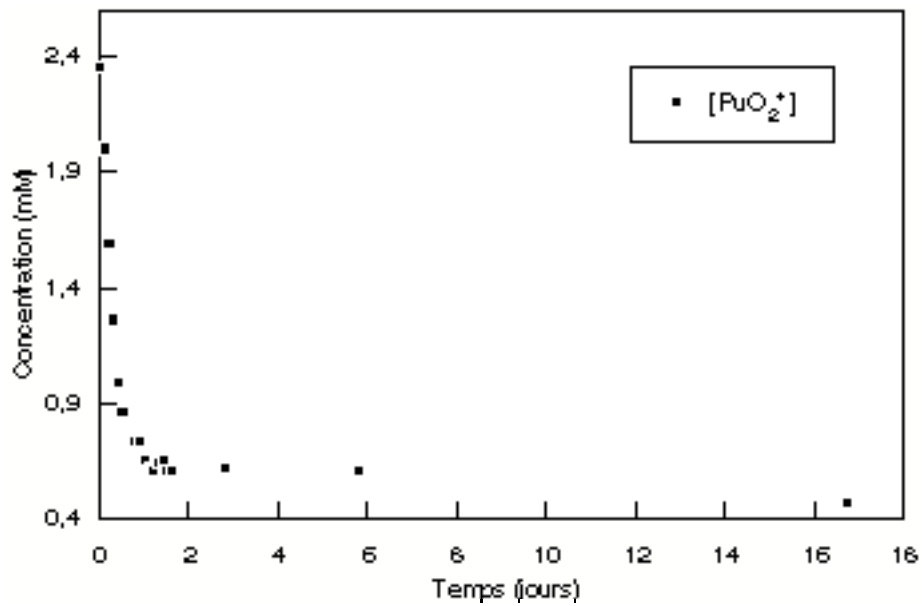
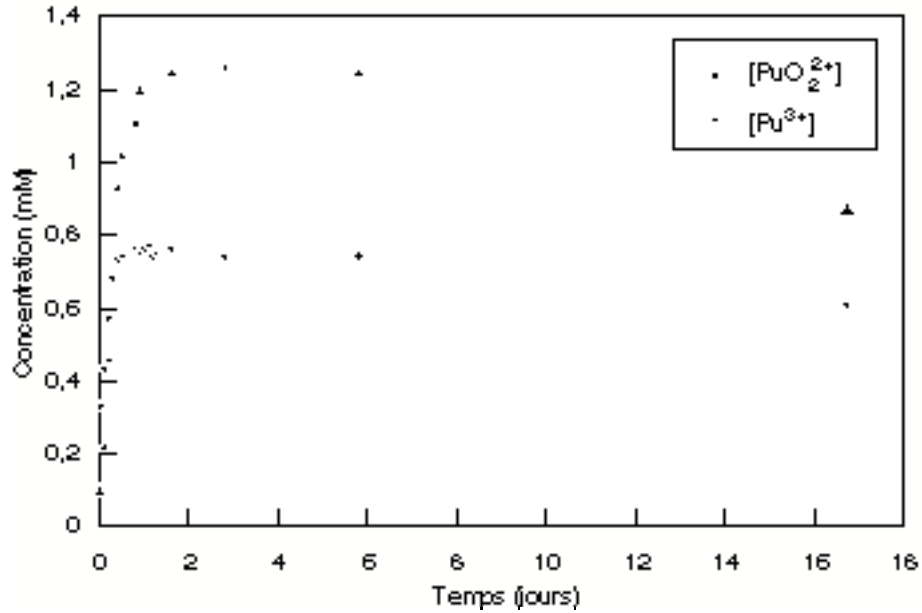
Evolution de la constante apparente Q_v⁻¹

Force ionique I = 1M



Dismutation de PuO_2^+ **Dosage spectrophotométrique des différents degrés d'oxydation en fonction du temps**

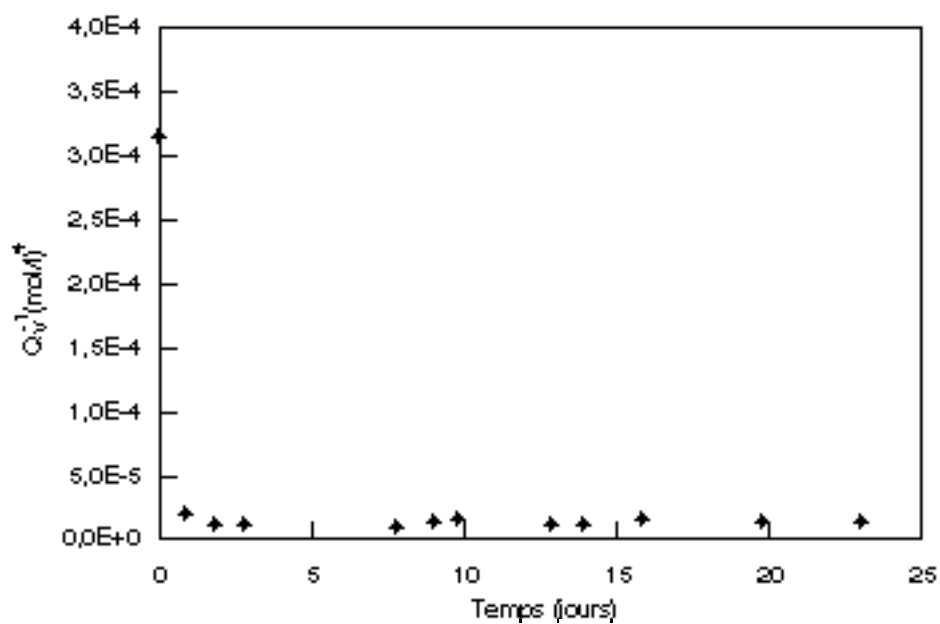
Force ionique I = 1 M



Force ionique I = 2M -lg[H ⁺] = 0,97					
Temps (jours)	[PuO ₂ ²⁺] (mM)	[PuO ₂ ⁺] (mM)	[Pu ³⁺] (mM)	C _{Pu} (mM)	Q _v ⁻¹ (mol/l) ⁴
0	0,83	0,9	0,44	2,17	3,14E-4
0,8	1,17	0,46	0,47	2,1	1,99E-5
1,8	1,19	0,37	0,42	1,98	1,13E-5
2,8	1,2	0,37	0,44	2,01	1,08E-5
7,8	1,14	0,35	0,45	1,94	9,28E-6
9	1,12	0,39	0,47	1,98	1,33E-5
9,8	1,12	0,4	0,49	2,01	1,41E-5
12,9	1,09	0,38	0,52	1,99	1,16E-5
13,9	1,06	0,37	0,52	1,95	1,11E-5
15,8	1,05	0,42	0,56	2,03	1,58E-5
19,8	1	0,38	0,59	1,97	1,22E-5
23	0,95	0,38	0,66	1,99	1,18E-5

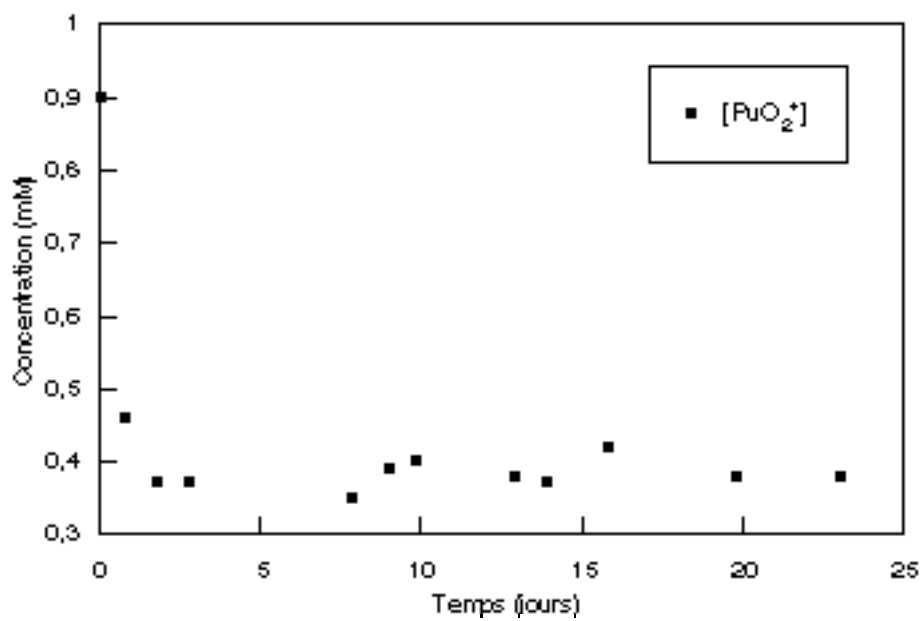
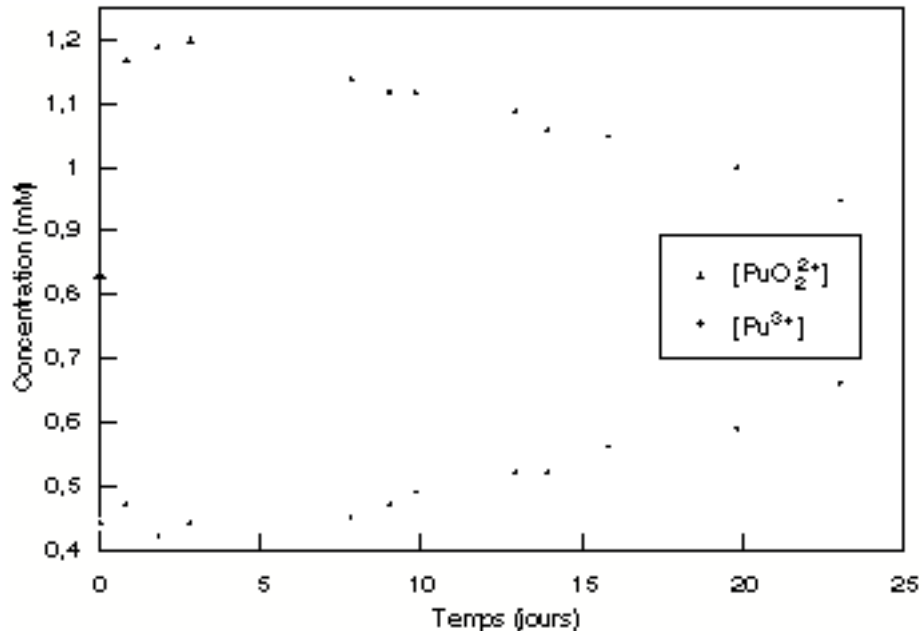
Evolution de la constante apparente Q_v⁻¹

Force ionique I = 2M



Dismutation de PuO_2^+ **Dosage spectrophotométrique des différents degrés d'oxydation en fonction du temps**

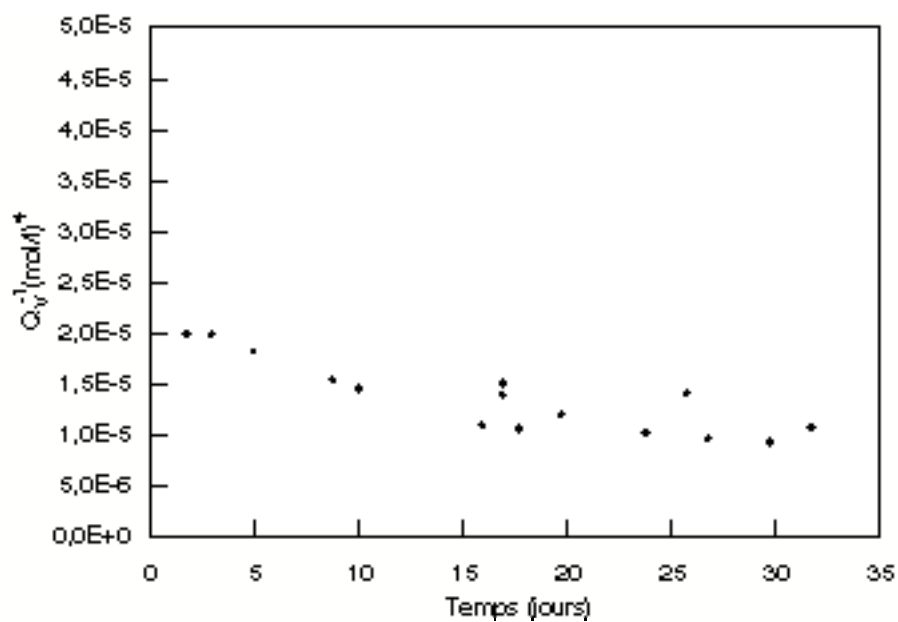
Force ionique I = 2 M



Force ionique I = 3M -lg[H ⁺] = 1,1					
Temps (jours)	[PuO ₂ ²⁺] (mM)	[PuO ₂ ⁺] (mM)	[Pu ³⁺] (mM)	C _{Pu} (mM)	Q _v ⁻¹ (mol/l) ⁴
0	0,03	1,68	0,18	1,89	9,24E-1
1,71	0,82	0,5	0,38	1,7	2,00E-5
2,88	0,82	0,5	0,38	1,7	1,99E-5
4,92	0,81	0,49	0,41	1,71	1,83E-5
8,73	0,76	0,47	0,46	1,69	1,55E-5
9,96	0,75	0,46	0,47	1,68	1,46E-5
15,92	0,67	0,42	0,59	1,68	1,10E-5
16,88	0,68	0,46	0,6	1,74	1,40E-5
16,92	0,68	0,47	0,61	1,76	1,51E-5
17,71	0,68	0,42	0,59	1,69	1,07E-5
19,71	0,67	0,43	0,61	1,71	1,21E-5
23,71	0,65	0,41	0,63	1,69	1,03E-5
25,71	0,59	0,44	0,69	1,72	1,42E-5
26,71	0,59	0,39	0,7	1,68	9,70E-6
29,71	0,57	0,38	0,73	1,68	9,42E-6
31,71	0,58	0,4	0,73	1,71	1,08E-5

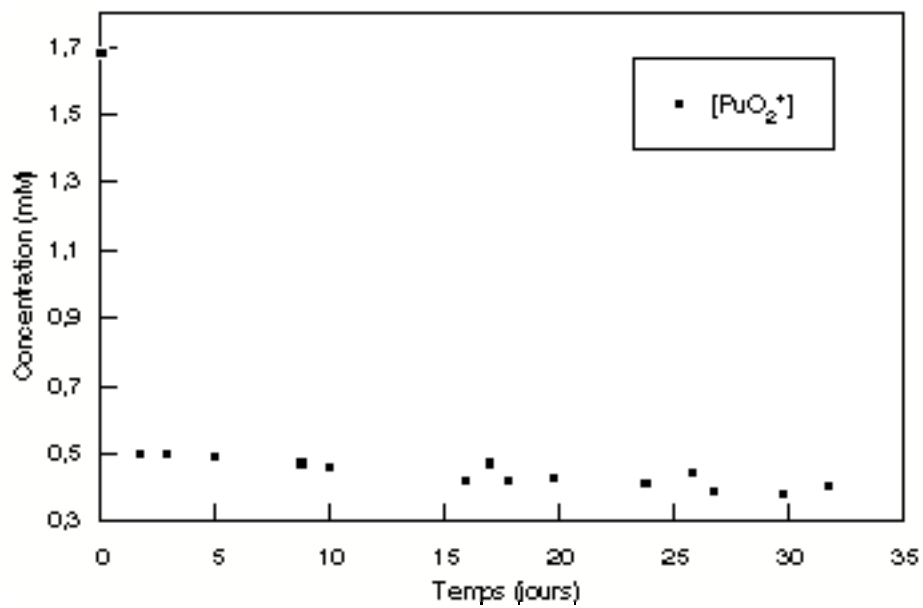
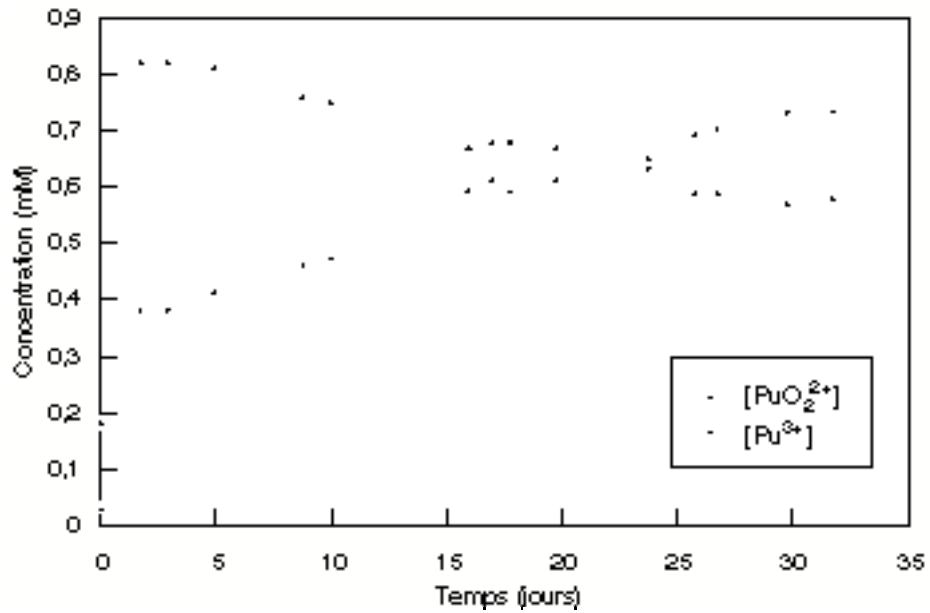
Evolution de la constante apparente Q_v⁻¹

Force ionique I = 3M



Dismutation de PuO_2^+ **Dosage spectrophotométrique des différents degrés d'oxydation en fonction du temps**

Force ionique I = 3 M



Annexe N°3

Etude de l'influence de la force ionique I et de la température T sur le potentiel du couple $\text{PuO}_2^{2+} / \text{PuO}_2^+$

Mesure par voltammétrie cyclique

Les potentiels sont mesurés en milieu HClO_4 0,5 M pour $I = 0,5\text{M}$ ou

($[\text{H}^+] = 1\text{M}$, $[\text{ClO}_4^-] = x\text{M}$, $[\text{Na}^+] = x-1\text{M}$) pour $I > 0,5\text{M}$, par rapport à une électrode Ag/AgCl plongeant dans une solution de perchlorate de sodium de même force ionique que la solution de plutonium . La concentration en chlorure est fixée à 0,02mol/kg (par NaCl) afin de fixer le potentiel de l'électrode Ag-AgCl. Les solutions de travail ont une concentration en plutonium de 10^{-3} mol/l environ. L'enregistrement est réalisé entre 200 et 800 mV/Ag-AgCl avec une vitesse de balayage fixée à 90 mV/s.

$E_{1/2}(T,I)$: Potentiel de 1/2 vague mesuré par voltammétrie cyclique à la température T et force ionique I. Ce potentiel est assimilé au potentiel normal apparent ce qui revient à négliger la différence des coefficients de diffusion de l'oxydant et du réducteur [87 RIG], le terme correctif est de l'ordre de +0,5 mV [87 RIGa]. Ce potentiel est mesuré par rapport à une l'électrode de référence Ag/AgCl.

E_j : Potentiel existant de part et d'autre de la jonction dans laquelle plonge la référence. Ce potentiel est essentiellement dû à la différence de concentration en H^+ entre les deux solutions.

Les régressions linéaires en fonction de la température sont possibles car on trouve une entropie constante, ce qui est donc une approximation consistant à négliger la différence de capacité calorifique. La prise en compte de ce dernier paramètre n'améliore pas l'ajustement, on ne peut donc pas le calculer simplement ; mais sa contribution à la variation de E avec la température doit rester inférieure à l'incertitude de la contribution entropique. Ceci induit une incertitude sur ΔS° ; aussi sur E° , car on peut le déduire soit des mesures à 25°C, soit des régressions linéaires en fonction de la température, les incertitudes proposées en tiennent compte ; la reproductibilité des mesures est généralement de 4 à 7 mV.

Pour chaque force ionique on détermine, par régression linéaire, $(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T})_p(T,I) = \frac{\Delta S}{F}(T,I)$

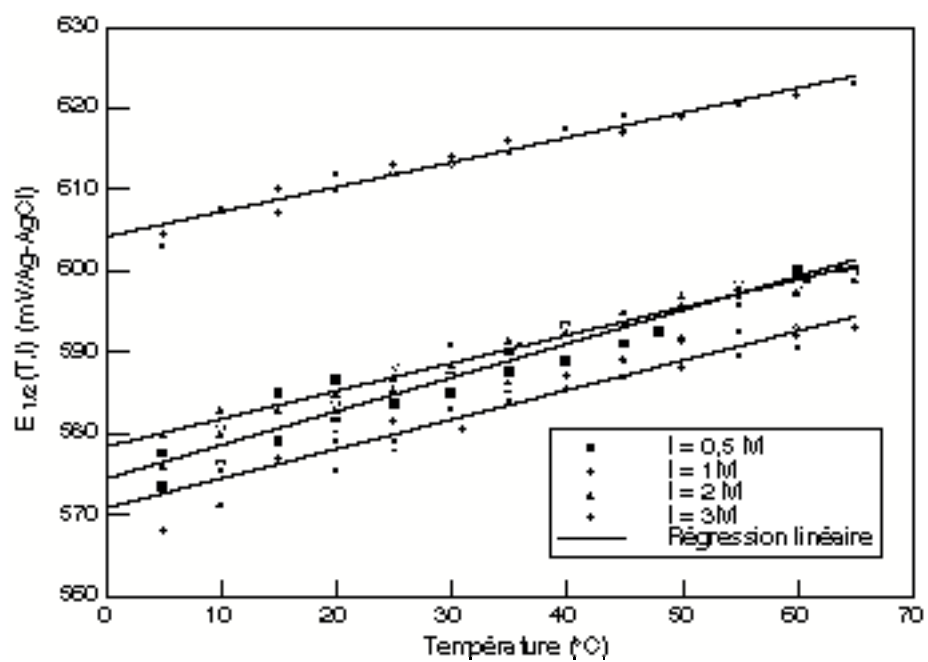
pour le couple $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$; ces paramètres incluent les variations du potentiel de l'électrode de référence avec la température : -0,54mV/°C à $I=0$ [85 BAR], à I plus élevé, la contribution du terme de Debye-Hückel est de l'ordre de 0,02mV/°C [?? GIF] ; celle du terme du second viriel n'est pas connue, à titre de comparaison elle serait de -0,11mV/°C (-0,22, -0,43 et -0,35) [?? GIF] en milieu NaCl 0,5M (respectivement 1, 2 et 3 M)

	x = 0,5M	x = 1M	x = 2M	x = 3M
$\frac{\partial E_{1/2}}{(\frac{\partial T}{\partial T})_p}(T)$ (mV/°C)	0,4 ± 0,10	0,39 ± 0,10	0,35 ± 0,10	0,30 ± 0,10

T(°C)	$[E_{1/2}(T,I)-E_j]$ (mV/Ag-AgCl)			
	x = 0,5M	x = 1M	x = 2M	x = 3M
5	546,5	540	564	586,5

5	542,5	540	560	585
10	545	547,5	567	590
10	549,5	543	564	589,5
10			567	
15	554	548,5	567	592
15	548	549	567	589
20	553	552	567	594
20	555,5	547,5	569	592
20	551	551	569	
25	554	550	572	595
25	557	553,5	569,5	594
25	556	550	571	595
25	552,5	551		
30	557	555	575	595
30	554		572,5	596
31		552,5		
35	556,5	558	575	598
35	559	557	575,5	596,5
35	560	556		
36			575	
40	562	559,5	576	599
40	558	557,5	576,5	599,5
45	563,5	561	577,5	599
45	560	559	579	601
45			579	
48	561,5			
50	565	563,5	580	601,5
50		560	581	601
50		560		
55	567	564,5	580	602,5
55		561,5	581	
55		561,5	582	
60	569	565	581,5	603,5
60	566,5	562,5		
60		564		
61			583	
64			584,5	
65	569	565	583	605
$E_j(\text{mV})$	31	28	16	18

Variation du potentiel du couple $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$
en fonction de T



Annexe N°4

Détermination du potentiel standard du couple $\text{PuO}_2^{2+} / \text{PuO}_2^+$ Théorie de l'Interaction Spécifique (S.I.T)

Cette annexe présente les valeurs numériques et les formules permettant d'extrapoler à force ionique nulle, selon la Théorie de l'Interaction Spécifique, les valeurs expérimentales des potentiels du couple $\text{PuO}_2^{2+} / \text{PuO}_2^+$ récapitulées dans l'Annexe N°3.

Notations :

- a et Ba_j : Paramètres dépendant de la température et intervenant dans la définition du

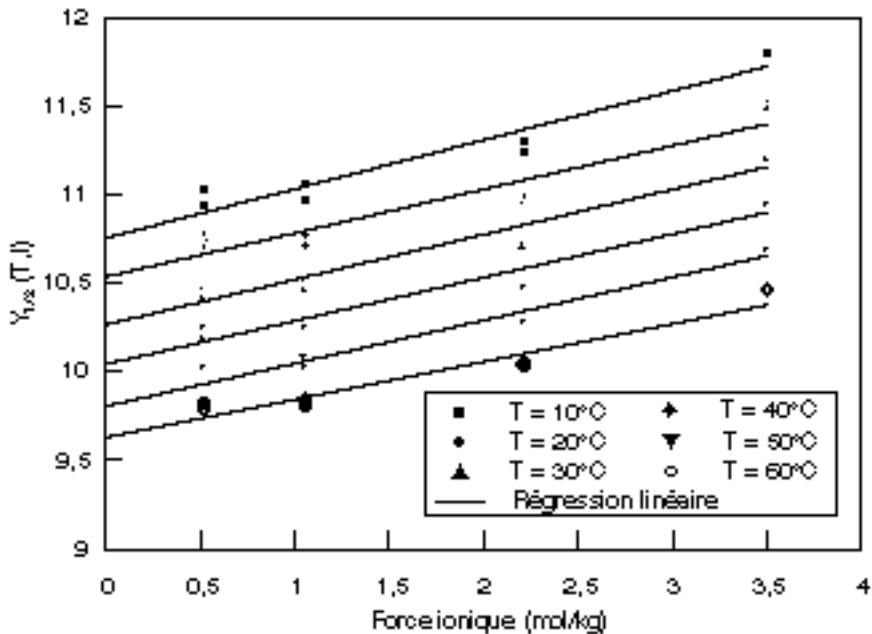
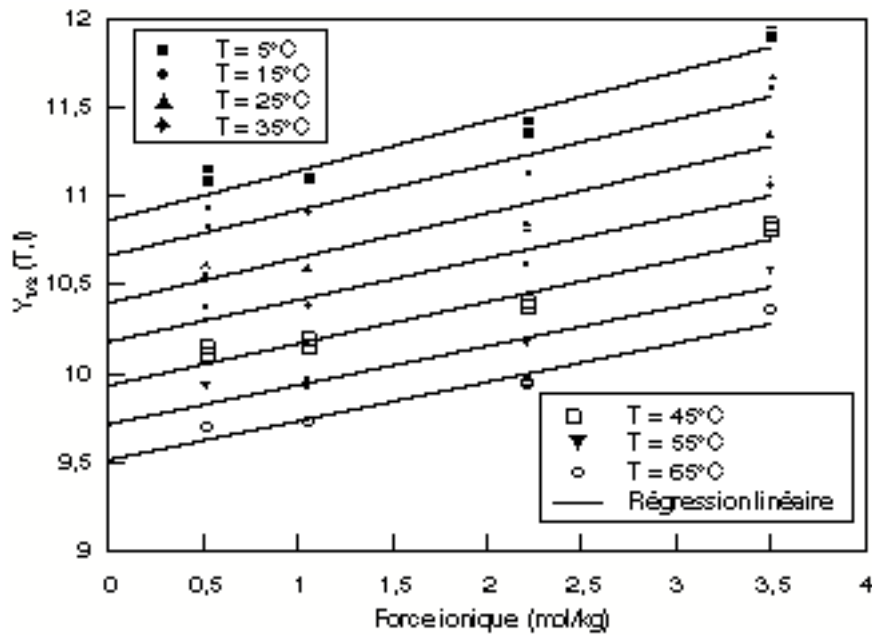
terme de Debye et Hückel D. Leur variation avec la température est tabulée [92 GRE].

$$- D = \frac{a\sqrt{I}}{1+B a_j\sqrt{I}}$$

$$- A = \frac{RT \ln 10}{F}$$

T (°C)	A (mV)	a (kg/mol)	Ba_j (kg/mol)
5	55,19	0,4913	1,4867
10	56,18	0,4976	1,4899
15	57,17	0,5012	1,4931
20	58,17	0,505	1,4968
25	59,16	0,5091	1,5
30	60,15	0,5135	1,5037
35	61,14	0,5182	1,5073
40	62,14	0,5231	1,5110
45	63,13	0,5282	1,5151
50	64,12	0,5336	1,5192
55	65,11	0,5392	1,5233
60	66,10	0,545	1,5274
65	67,09	0,5511	1,5315

Extrapolation à force ionique nulle des potentiels

 $E_{1/2}(T,I)$ du couple $\text{PuO}_2^{2+} / \text{PuO}_2^+$ 

$$- Y_{1/2}(T,I) = \frac{E_{1/2}(T,I)}{A} + 4D(T,I) \quad \text{cf Méthodologie pour l'établissement de la formule et Annexe N° 3 pour les valeurs numériques de } E_{1/2}(T,I) \text{ (mV/Ag-AgCl)}$$

Chacune des droites précédentes correspond à la régression linéaire $Y_{1/2}(T,I) = f(I)$ à une température donnée T de 5 à 65°C.

Les résultats de ces différentes régressions linéaires à température T (c'est à dire les ordonnées à l'origine $Y_{1/2}(T,0)$ et les pentes $[\Delta\varepsilon + \varepsilon](T)$ sont récapitulés dans le tableau ci- après. Les notations employées sont les suivantes :

- $Y_{1/2}(T,0) = \frac{E_{O/R}(T,0) - E_{Ag/AgCl}(T,0)}{A(T)} + \lg m_{Cl^-}$
- $[\Delta\varepsilon + \varepsilon](T) = \varepsilon(PuO_2^{2+}, ClO_4^-) - \varepsilon(PuO_2^+, ClO_4^-) + \varepsilon(Na^+, Cl^-)$
- $E_{Ag/AgCl}(T,0)$ = potentiel de la référence à force ionique nulle [85 BAR]
- $E_{O/R}(T,0) = A(T)Y_{1/2}(T,0) + E_{Ag/AgCl}(T,0) - A(T) \lg m_{Cl^-}$
potentiel du couple étudié PuO_2^{2+}/PuO_2^+ en mV/ENH à force ionique nulle et Température T
- $E_{O/R}(25^\circ C,0)$ = potentiel standard

T (°C)	$Y_{1/2}(T,0)$	$E_{Ag/AgCl}(T,0)$ (mV/ENH)	$E_{O/R}(T,0)$ (mV/ENH)	$[\Delta\varepsilon + \varepsilon](T)$ (kg/mol)
0		237,0		
5	10,87	234,4	928	0,280
10	10,76	231,7	931	0,276
15	10,67	228,9	936	0,257
20	10,54	225,8	938	0,246
25	10,40	222,6	938	0,253
30	10,27	219,1	939	0,254
35	10,18	215,5	942	0,235
40	10,04	211,7	941	0,244
45	9,93	207,6	942	0,236
50	9,81	203,4	941	0,243
55	9,71	198,9	942	0,221
60	9,63	194,2	943	0,261
65	9,51	189,3	941	0,220

Les valeurs inscrites en gras correspondent aux conditions standard

Annexe N°5

Etude de l'influence de la force ionique I et de la température T sur le potentiel du couple Pu⁴⁺ / Pu³⁺
Mesure par voltammétrie cyclique

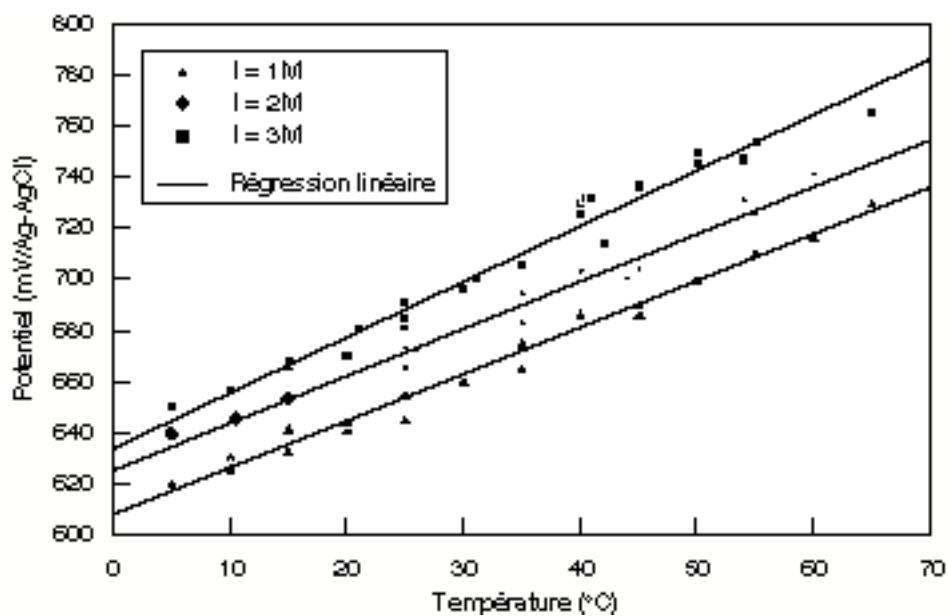
Les potentiels sont mesurés par voltamétrie cyclique par rapport à une électrode Ag/AgCl plongeant directement dans la solution de plutonium, mélange d'acide perchlorique, de perchlorate de sodium et de chlorure de sodium ($[H^+] = 1M$, $[ClO_4^-] = x M$, $[Cl^-]=0,02 m$). L'enregistrement est réalisé entre 300 et 900mV/Ag-AgCl avec une vitesse de balayage fixée à 90mV/s. Les solutions de travail ont une concentration en plutonium de l'ordre de $10^{-3} mol/l$.

$E_{1/2}(T,I)$: Potentiel de 1/2 vague mesuré par voltamétrie cyclique à la température T et force ionique I. Ce potentiel est assimilé au potentiel normal apparent à +2 mV près (Annexe 3) . Il est mesuré par rapport à une l'électrode de référence Ag/AgCl (Annexe 4).

T (°C)	$E_{1/2}(T,I)$ (mV/Ag-AgCl)		
	$[ClO_4^-] = 1M$	$[ClO_4^-] = 2M$	$[ClO_4^-] = 3M$
5	619,5	639	650
10	630		655
10	625		656
10,5		645	
15	632,5	653	665,5
15	641,5		668
20	641		671
20	644		670
21			680,5
25	645	665	691
25	655	673	681
25			684
26		672	
30	660		696
31			700
35	665	682,5	705
35	675	694	
40	686	703	725
40			729,5
40,5			731,5
41			731,5
42			714
44		700	
45	686,5	704	736,5
45	690		
50	700		747
50			750
50			745
54		731	747
55	710	725,5	754
55	710		
60	717	741	

65	730	765
----	-----	-----

Variation du potentiel du couple Pu⁴⁺/Pu³⁺ mesuré par rapport à Ag/AgCl en fonction de T



Pour chaque force ionique on détermine, par régression linéaire, $(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T})(T, I)_p = \frac{\Delta S}{F}(T, I)_p$ pour le couple Pu⁴⁺/Pu³⁺ (voir les commentaires des annexes 3 et 4)

	[ClO ₄ ⁻] = 1M	[ClO ₄ ⁻] = 2M	[ClO ₄ ⁻] = 3M
$\frac{\partial E_{1/2}}{(\frac{\partial T})(T, I)_p}$ (mV/°C)	1,84 ± 0,10	1,86 ± 0,10	2,19 ± 0,10

Annexe N°6

**Détermination du potentiel standard du couple Pu⁴⁺ / Pu³⁺
Théorie de l'Interaction Spécifique (S.I.T)**

Dans le chapitre IV nous avons établi l'expression suivante :

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

soit

$$Y_{1/2}(T,I) = Y'_{1/2}(T,0) + \varepsilon'(T) m_{ClO_4}$$

où

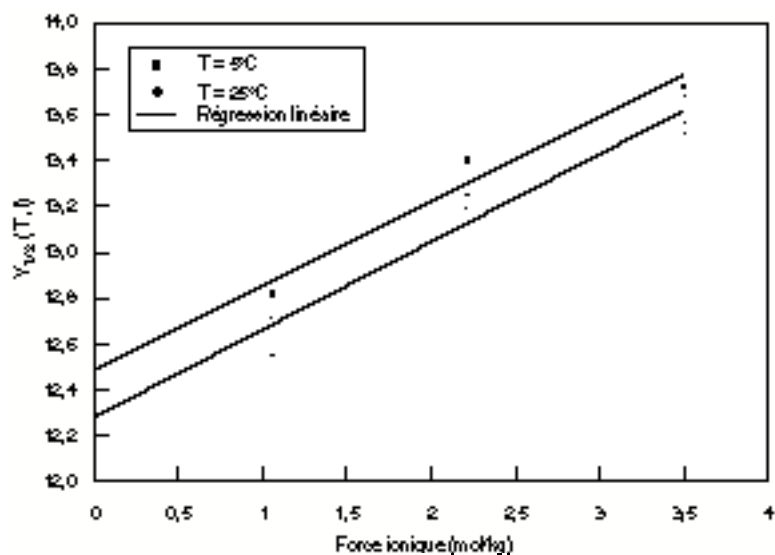
$$Y_{1/2}(T,I) = \frac{E_{1/2}(T,I)}{A(T)} + 8D(T,I)$$

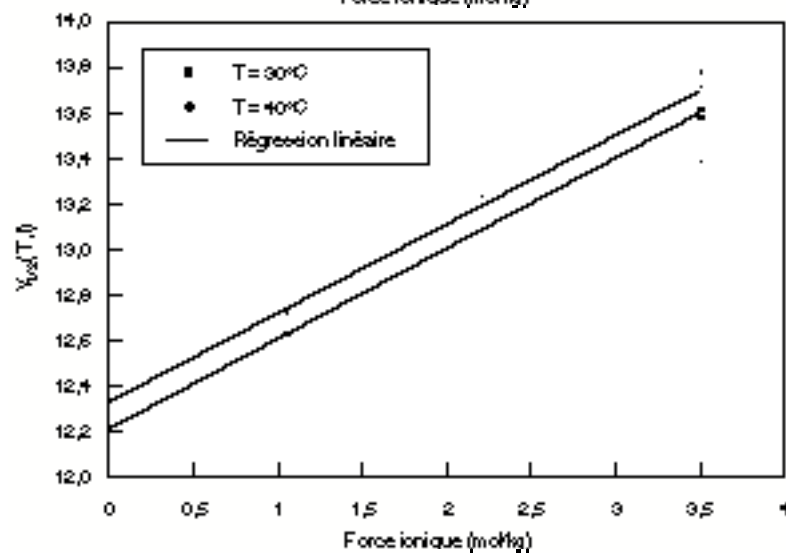
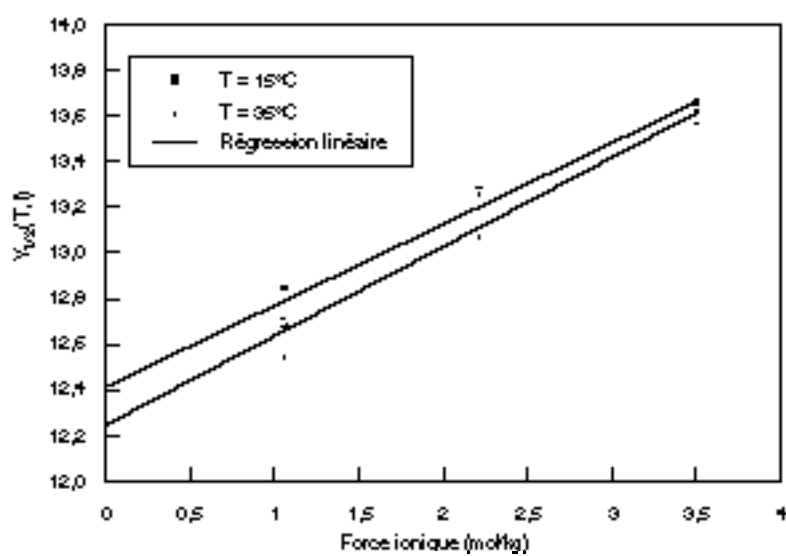
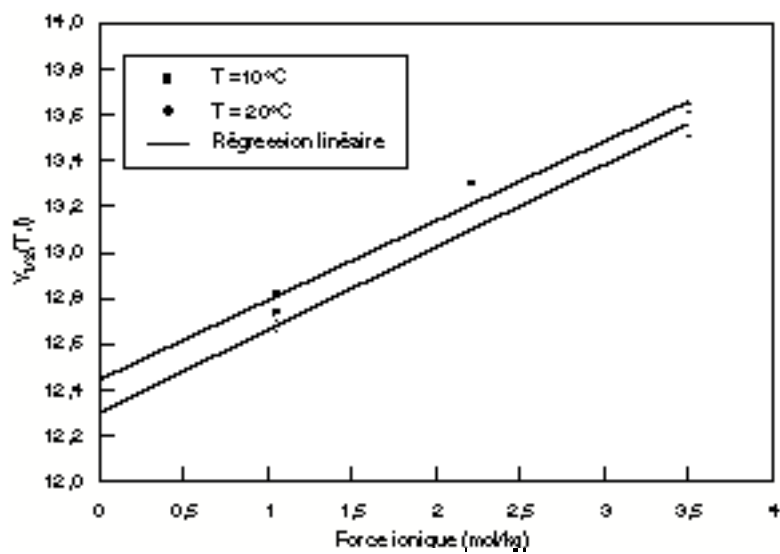
$$Y_{1/2}(T,0) = \frac{E_{O/R}(T,0) - E_{Ag/AgCl}(T,0)}{A(T)} + \lg m_{Cl^-}$$

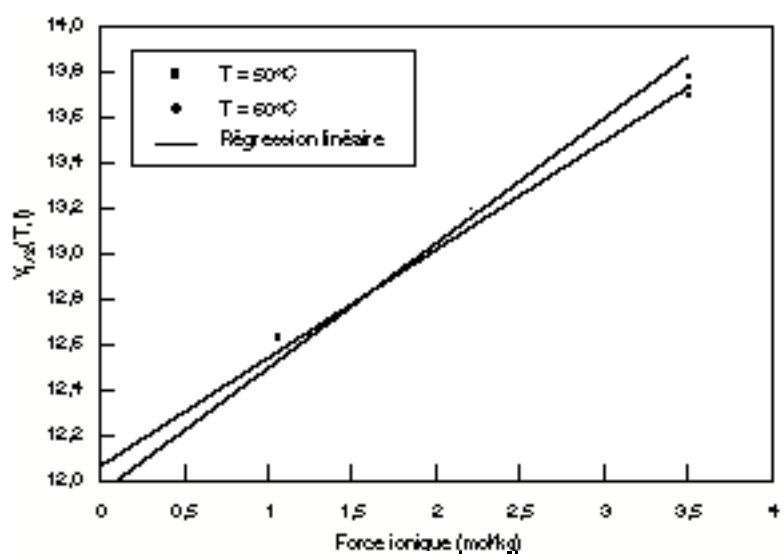
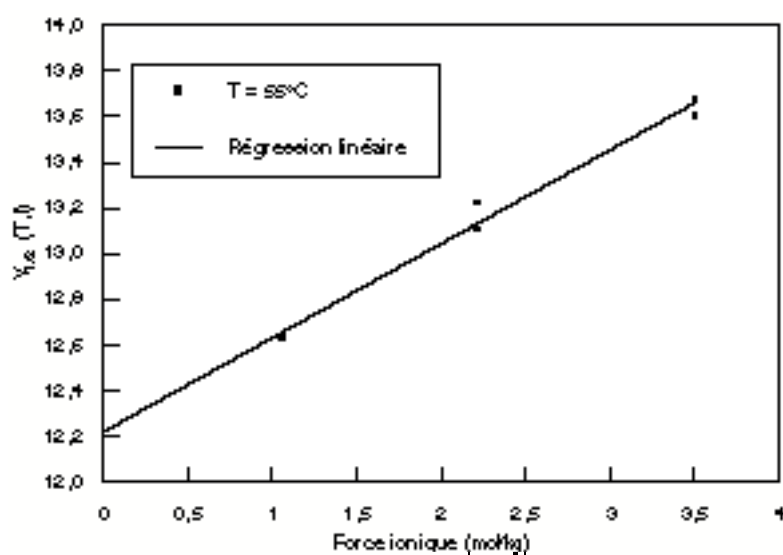
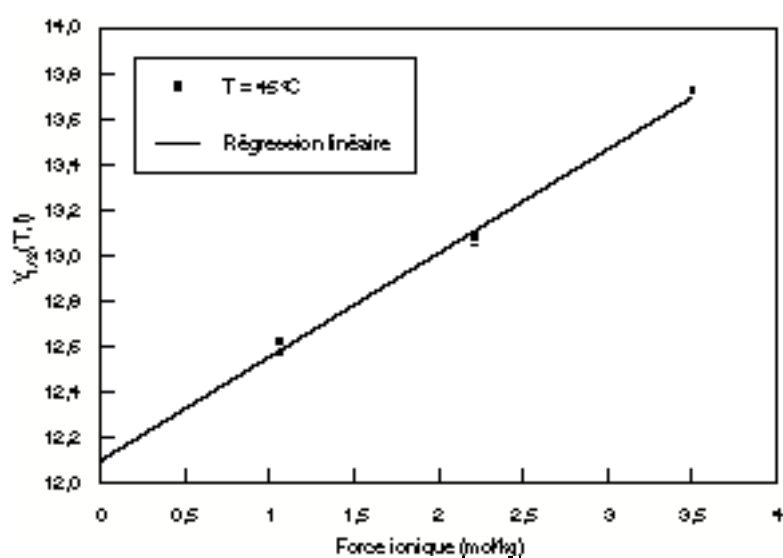
$$p_0 = 1,00113 \quad \text{et} \quad q = 0,04719 \quad \varepsilon(H^+,Cl^-) = 0,12 \quad \text{et} \quad \varepsilon(Na^+,Cl^-) = 0,03$$

D : terme de Debye et Huckel (cf Annexe N°4 pour le calcul)

Les figures suivantes représentent les variations de $Y_{1/2}(T,I)$ en fonction de m_{ClO_4} qui est égale à la force ionique de la solution. Chaque droite correspond à la régression linéaire sur une série de mesures réalisée à la température T. Les valeurs correspondantes de potentiels sont celles répertoriées en Annexe N°5. Voir les commentaires de l'Annexe 4.







Les résultats de ces différentes régressions linéaires donnent les résultats récapitulés dans le tableau suivant, où $Y'_{1/2}(T,0)$ est l'ordonnée à l'origine et $\varepsilon'(T)$ la pente de chacune des droites (les notations sont explicitées en début de cette annexe).

Pour calculer $E_{O/R}(T,0)$ à partir de $Y'_{1/2}(T,0)$, et $[\Delta\varepsilon + \varepsilon](T)$ à partir de $\varepsilon'(T)$ nous effectuons certaines approximations qui consistent à négliger des termes du deuxième ordre (cf chapitre IV) de l'expression générale de $Y_{1/2}(T,I)$. Ceci permet d'écrire les équations suivantes :

$$Y'_{1/2}(T,0) = \frac{E_{O/R}(T,0) - E_{Ag/AgCl}(T,0)}{A(T)} + \lg m_{Cl^-} + (\varepsilon(H^+, Cl^-) - \varepsilon(Na^+, Cl^-))p_0$$

$$\varepsilon'(T) = [\Delta\varepsilon + \varepsilon(Na^+, Cl^-) + (\varepsilon(H^+, Cl^-) - \varepsilon(Na^+, Cl^-))q](T)$$

T (°C)	$Y'_{1/2}(T,0)$	$E_{Ag/AgCl}(T,0)$ (mV/ENH)	$E_{O/R}(T,0)$ (mV/ENH)	$\varepsilon'(T)$ (kg/mol)	$[\Delta\varepsilon + \varepsilon](T)$ (kg/mol)
5	12,49	234,4	1012	0,366	0,362
10	12,44	231,7	1021	0,347	0,342
15	12,41	228,9	1030	0,356	0,352
20	12,3	225,8	1035	0,360	0,356
25	12,28	222,6	1044	0,382	0,378
30	12,21	219,1	1050	0,397	0,393
35	12,24	215,5	1062	0,390	0,386
40	12,33	211,7	1078	0,391	0,386
45	12,10	207,6	1073	0,455	0,451
50	12,15	203,4	1086	0,452	0,448
55	12,22	198,9	1099	0,412	0,408
60	12,04	194,2	1096	0,521	0,516
65	12,25	189,3	1119	0,367	0,362

Les valeurs inscrites en gras correspondent aux conditions standards.

Annexe N°7

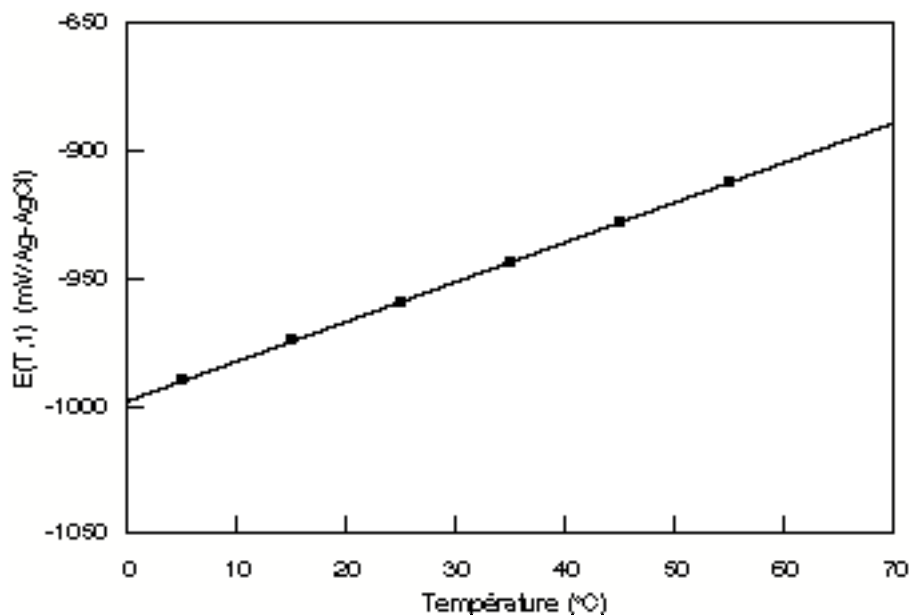
Etude de l'influence de la température T

sur les potentiels du couples $\text{UO}_2^{2+} / \text{UO}_2^+$ et $\text{U}^{4+} / \text{U}^{3+}$

Mesure par voltammétrie cyclique

Les potentiels sont mesurés dans une solution (HClO_4 1M , NaCl 0,02m) par voltamétrie cyclique. Pour le couple $\text{UO}_2^{2+} / \text{UO}_2^+$ l'enregistrement est effectué de -100mV à -450mV avec une vitesse de balayage de 60 mV/s. Pour le couple $\text{U}^{4+} / \text{U}^{3+}$ l'enregistrement est effectué de -1100mV à -750mV avec une vitesse de balayage de 200 mV/s. Les potentiels sont mesurées par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl qui plonge directement dans la solution de travail et dont le potentiel est égal à 328 mV/ENH (§ VIII.1).

T (°C)	$E_{1/2}(\text{UO}_2^{2+} / \text{UO}_2^+)$ (mV/Ag-AgCl)	$E_{1/2}(\text{U}^{4+} / \text{U}^{3+})$ (mV/Ag-AgCl)
5	-268	-990
15	-269	-974
25	-268	-960
35	-268	-944
45	-267	-928
55	-266	-912

Variation du potentiel du couple $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$
en fonction de la température (I=1M)

	$\text{UO}_2^{2+} / \text{UO}_2^+$	$\text{U}^{4+} / \text{U}^{3+}$
$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}(T,1)$ (mV/°C)	$0,0 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$

Annexe N°8

Etude de l'influence de la force ionique I et de la température T

sur le potentiel du couple $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$

Mesure par voltammétrie cyclique

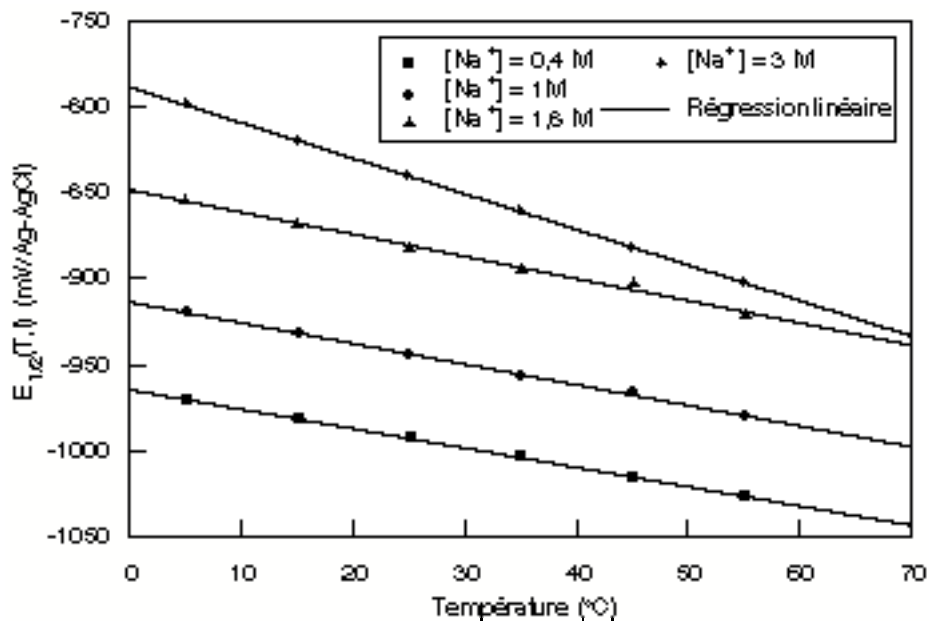
Les potentiels sont mesurés par voltamétrie cyclique en milieu carbonate de sodium où la force ionique est fixée par ajout de perchlorate de sodium ($[\text{CO}_3^{2-}] = 0,2 \text{ M}$ $[\text{ClO}_4^-]_s = x \text{ M}$). L'électrode de référence Ag/AgCl plonge dans une solution de perchlorate de sodium, de force ionique proche de celle de travail, où l'on fixe la concentration d'ions chlorures afin d'imposer le potentiel de l'électrode ($[\text{ClO}_4^-]_r$, $[\text{Cl}^-] = 0,02 \text{ M}$). Les compositions de solutions sont données dans le tableau suivant :

Electrolyte support		Solution de référence
I (M)	$[\text{ClO}_4^-]_s$ (M)	$[\text{ClO}_4^-]_r$ (M)
0,6	0	0,58
1,2	0,6	0,98
2,0	1,4	1,98
3,2	2,6	2,98

L'enregistrement est réalisé entre -300 et -1500 mV/Ag-AgCl avec une vitesse de balayage fixée à 300 mV/s. $E_{1/2}(T,I)$: Potentiel de 1/2 vague mesuré par voltamétrie cyclique à la température T et force ionique I. Ce potentiel est assimilé au potentiel normal apparent (Annexe 3).

T (°C)	$E_{1/2}(T,I)$ (mV/Ag-AgCl)			
	$[\text{ClO}_4^-]_s = 0$	$[\text{ClO}_4^-]_s = 0,6$	$[\text{ClO}_4^-]_s = 1,4$	$[\text{ClO}_4^-]_s = 2,6$
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

Variation du potentiel du couple

 $UO_2(CO_3)_3^{4-} / UO_2(CO_3)_3^{5-}$ en fonction de T

Pour chaque force ionique on détermine, par régression linéaire, $(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T})(T, I_p) = \frac{\Delta S}{F}(T, I_p)$ pour le couple $UO_2(CO_3)_3^{4-} / UO_2(CO_3)_3^{5-}$, voir les commentaires des Annexes 3 et 4.

$[ClO_4]_s$	0 M	0,6 M	1,4 M	2,6 M
$(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T})(T, I_p)$ (mV/°C)	$-1,12 \pm 0,3$	$-1,20 \pm 0,3$	$-1,30 \pm 0,3$	$-2,06 \pm 0,3$

Annexe N°9

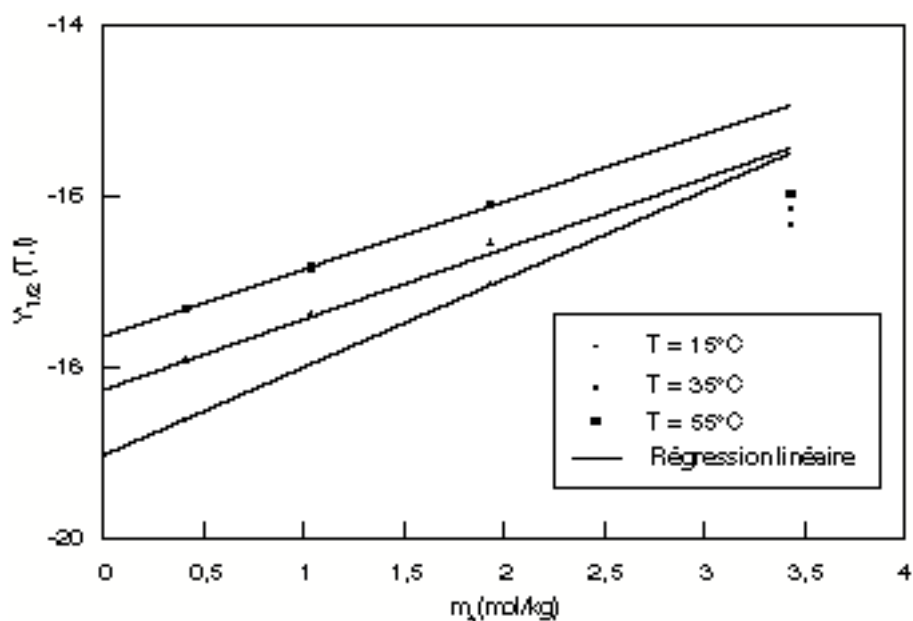
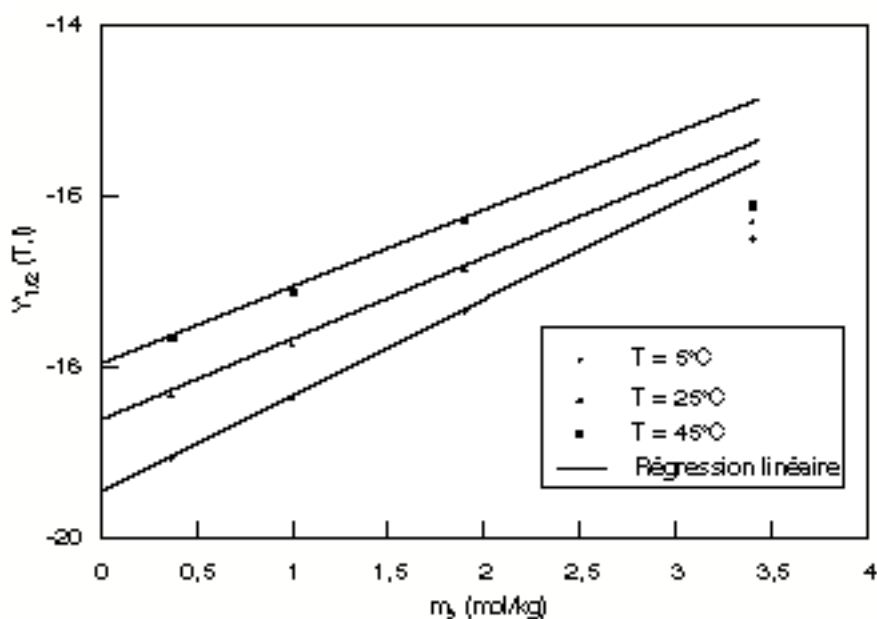
Détermination du potentiel standard

du couple $UO_2(CO_3)_3^{4-} / UO_2(CO_3)_3^{5-}$

Théorie de l'Interaction Spécifique (S.I.T)

Les notations employées dans cette annexe et les calculs réalisés pour extrapoler à force ionique nulle sont identiques à ceux de l'annexe N° 11 concernant le plutonium. Les compositions des solutions sont celles de l'annexe N°8.

Les extrapolations à force ionique nulle sont réalisées par régression linéaire sur les points [abscisse, ordonnée] = [m_s , $Y'_{1/2}(T,I)$] (cf annexe N° 11 et chapitre V pour le développement des formules).



Les résultats des différentes régressions linéaires donnent les résultats du tableau suivant :

T	$Y'_{1/2}(T,0)$	$E_{Ag/AgCl}(T,0)$	$E_{O/R}(T,0)$	$[\Delta\varepsilon + \varepsilon](T)$
---	-----------------	--------------------	----------------	--

(°C)		(mV/ENH)	(mV/ENH)	(kg/mol)
5	-19,469	234,4	-748,7	1,128
15	-19,031	228,9	-762,1	1,032
25	-18,629	222,6	-778,9	0,953
35	-18,263	215,5	-797,6	0,826
45	-17,969	207,6	-819,5	0,902
55	-17,641	198,9	-839,6	0,791

Annexe N°10

Etude de l'influence de la force ionique I et de la température T

sur le potentiel du couple $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$

Mesure par voltammétrie cyclique

Les potentiels sont mesurés par voltammétrie cyclique en milieu carbonate de sodium ($[\text{CO}_3^{2-}] = x \text{ M} + [\text{Na}^+] = 2x \text{ M}$, de force ionique $I = 3x \text{ M}$). L' électrode de référence Ag/AgCl plonge dans une solution de perchlorate de sodium de force ionique proche de celle de la solution de travail. Les compositions de ces solutions sont répertoriées dans l'annexe N°11.

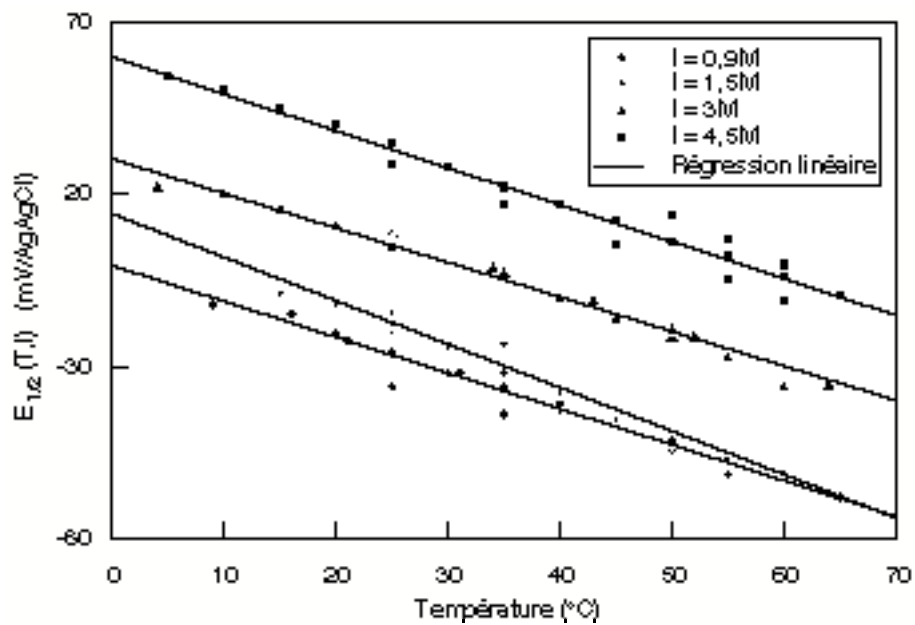
L'enregistrement est réalisé entre 300 et -300 mV/Ag-AgCl avec une vitesse de balayage fixée à 40 mV/s. $E_{1/2}(T,I)$: Potentiel de 1/2 vague mesuré par voltamétrie cyclique à la température T et force ionique I. Ce potentiel est assimilé au potentiel normal apparent (Annexe 3). Voir les commentaires de l'Annexe 4.

T (°C)	$E_{1/2}(T,I)$ (mV/Ag-AgCl)			
	I = 0,9M	I = 1,5M	I = 3M	I = 4,5M
4			22,5	
5				54,5
9	-12			
10			20,5	49,5
10				50
15		-9	16	44
15				45
16	-15			
20	-20,5	-12	11	38,5
20				40
21	-22,5			
25	-36	-14,5	9	34,5
25	-26	-20	5,5	28,5
25		-17,5	6,5	35
25			5	
30	-32	-24,5		28
31	-32			
34			-1	
35	-36	-32	-2,5	17
35	-44	-23,5		22
40	-42,5	-38	-10	17
40	-41			
43			-10,5	
45	-47	-45	-16	5
45	-46,5	-45,5		12
50	-54		-22	6
50	-52		-20	14

suite T (°C)	$E_{1/2}(T,I)$ (mV/Ag-AgCl)			
	I = 0,9M	I = 1,5M	I = 3M	I = 4,5M
52			-22	
55	-61,5	-57	-28	-5
55				7
55				2,5
60		-62	-36,5	-3,5
60				-0,5
60				-11
64			-36	
65	-69			-9,5

Variation du potentiel du couple

$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ fonction de T



Pour chaque force ionique on détermine, par régression linéaire, $\left(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}\right)(T,I)_p = \frac{\Delta S}{F}(T,I)_p$ pour le couple $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$.

	I = 0,9 M	I = 1,5 M	I = 3 M	I = 4,5 M
$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}(T,I)_p$ (mV/°C)	$-1,04 \pm 0,3$	$-1,26 \pm 0,3$	$-1,00 \pm 0,3$	$-1,07 \pm 0,3$

Annexe N°11

Détermination du potentiel standard

du couple $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$

Théorie de l'Interaction Spécifique (S.I.T)

Dans le chapitre V nous avons établi les expressions suivantes :

$$\frac{E_{1/2}(T,I)}{A} - 9 D(T,I_s) + D(T,I_r) = \frac{E_{O/R}(T,0) - E_{Ag/AgCl}(T,0)}{A(T)} + \lg m_{Cl^-} + (\Delta\varepsilon(T) + \varepsilon(T)) m_s + \varepsilon(T) \Delta m$$

soit

$$Y_{1/2}(T,I) = Y_{1/2}(T,0) + (\Delta\varepsilon(T) + \varepsilon(T)) m_s + \varepsilon(T) \Delta m$$

$$Y'_{1/2}(T,I) = Y_{1/2}(T,I) - \varepsilon(T) \Delta m$$

$$= Y_{1/2}(T,0) + (\Delta\varepsilon(T) + \varepsilon(T)) m_s$$

avec

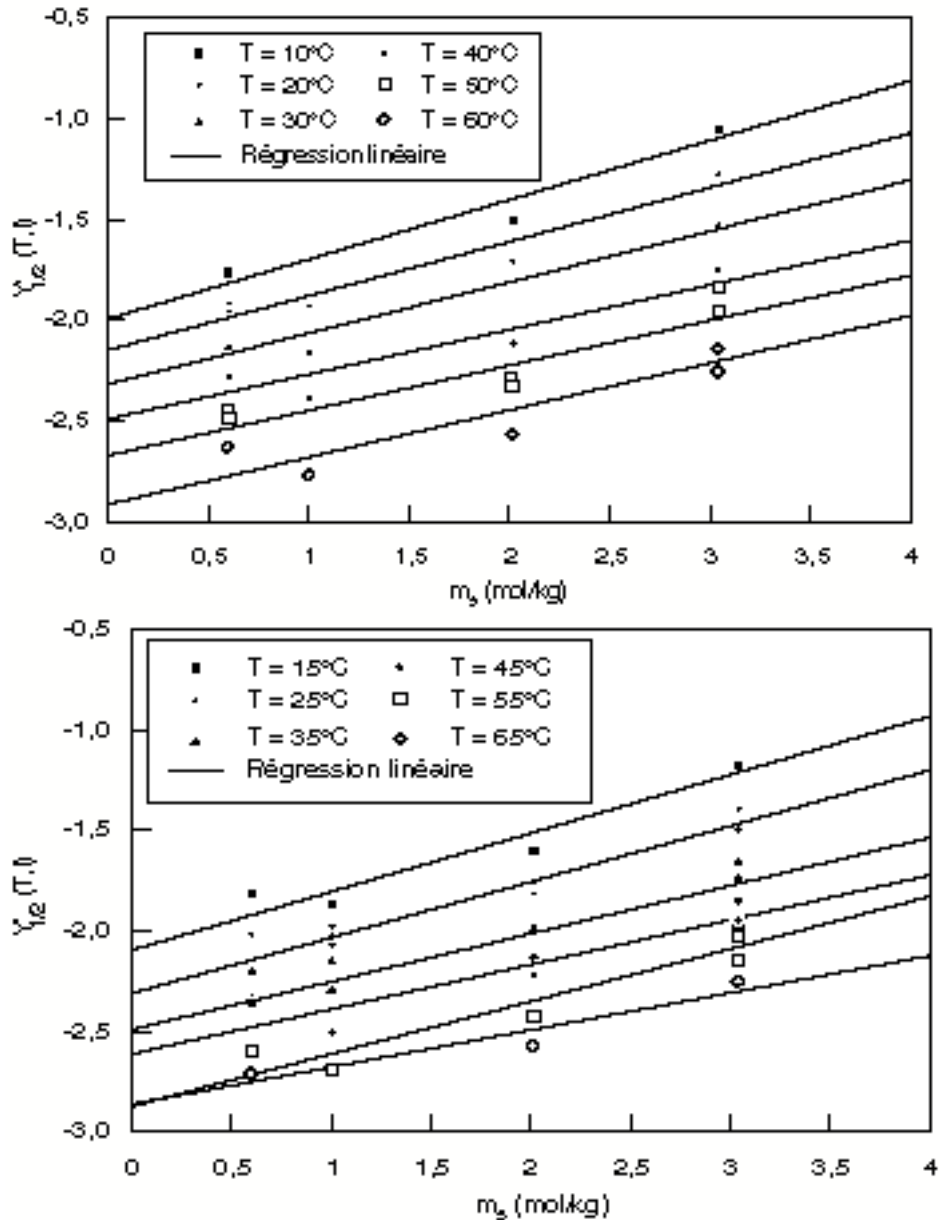
$$Y_{1/2}(T,I) = \frac{E_{1/2}(T,I)}{A(T)} - 9 D(T,I_s) + D(T,I_r)$$

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

Les extrapolations à force ionique nulle sont réalisées par régression linéaire sur les points [abscisse, ordonnée] = $[m_s, Y'_{1/2}(T,I)]$ (cf les 2 figures suivantes).

Dans le tableau suivant sont récapitulées les compositions des différentes solutions utilisées. L'indice s correspond à la solution de travail tandis que l'indice r correspond à la solution dans laquelle plonge l'électrode de référence m_s , m_r et $\Delta m = m_r - m_s$ correspondent aux molalités de Na^+ .

Na_2CO_3 (mol/l)	m_s (mol/kg)	I_s (mol/kg)	$m_r = I_r$ (mol/kg)
0,3	0,60	0,90	0,92
0,5	1,00	1,50	1,61
1	2,01	3,02	3,50
1,5	3,04	4,56	5,70



Les résultats des différentes régressions linéaires donnent les résultats répertoriés dans le tableau suivant. $Y_{1/2}(T,0)$ correspond à l'ordonnée à l'origine et $[\Delta\varepsilon + \varepsilon](T)$ à la pente de chaque régression linéaire effectuée à une température T .

T (°C)	$Y_{1/2}(T,0)$	$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}(T,0)$ (mV/ENH)	$E_{\text{O/R}}(T,0)$ (mV/ENH)	$[\Delta\varepsilon + \varepsilon](T)$ (kg/mol)
5	-2,454	234,4	192,8	0,499
10	-1,994	231,7	215,2	0,296
15	-2,097	228,9	206,1	0,291
20	-2,149	225,8	199,7	0,269
25	-2,312	222,6	186,3	0,277
30	-2,319	219,1	181,9	0,254
35	-2,492	215,5	167,0	0,239
40	-2,613	211,7	154,9	0,222
45	-2,613	207,6	149,9	0,222
50	-2,672	203,4	141,0	0,224
55	-2,874	198,9	122,4	0,261
60	-2,915	194,2	113,8	0,234
65	-2,863	189,3	111,2	0,184

Annexe N°12

Résultats de l'étude spectrophotométrique de l'équilibre entre les complexes penta et tétracarboxates de Pu(IV)

Nous étudions l'équilibre : $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-} + \text{CO}_3^{2-}$

Nous récapitulons dans les 7 tableaux suivants les résultats bruts des dosages spectrophotométriques. Chacun d'eux correspond à une expérience indépendante c'est à dire une concentration initiale en carbonate de sodium et en plutonium différentes. Dans les deux premières colonnes sont donnés les résultats directs de la mesure de pH et la valeur corrigée en fonction de l'étalonnage en concentration réalisé pour chaque force ionique. Les étalons utilisés sont les suivants :

$$C_{\text{NaHCO}_3} = C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,05 \text{ M} ; C_{\text{NaClO}_4} = (I - 0,15) \text{ M} \quad \text{étalon N°1}$$

$$[\text{H}^+] = 0,01 \text{ M} ; C_{\text{NaClO}_4} = (I - 0,01) \text{ M} \quad \text{étalon N°2}$$

C_0 étant la concentration initiale en Na_2CO_3 de la solution de travail, la force ionique I , correspondante est égale à $3C_0$. Chaque expérience consiste à acidifier par bullage de CO_2 une solution de concentration en plutonium C_{Pu} et de concentration initiale en carbonate de sodium C_0 .

Expérience N°1

$C_0 = 1,5 \text{ M}$ et $C_{\text{Pu}} = 1,35 \text{ mM}$

Etalon N°1 : pH (mesuré) = 9,39 et Etalon N°2 : pH (mesuré) = 0,75

pH mesuré	$-\lg[\text{H}^+]$ réel	5 DO _{486nm} Ech1 Cuve 5 cm	$\frac{A_{486nm}}{C_{\text{Pu}}}$
10,54	10,93	0,592	87,38
10,27	10,68	0,607	89,59
10,08	10,51	0,608	89,74
9,84	10,29	0,61	90,04
9,67	10,14	0,61	90,04
9,38	9,87	0,608	89,74

Expérience N°2

$C_0 = 1 \text{ M}$ et $C_{\text{Pu}} = 0,93 \text{ mM}$

Etalon N°1 : pH (mesuré) = 9,16 et Etalon N°2 : pH (mesuré) = 1,17

pH mesuré	$-\lg[\text{H}^+]$ réel	10 DO _{486nm} Ech 0,5 Cuve 5 cm	$\frac{A_{486nm}}{C_{\text{Pu}}}$
10,61	11,01	0,78	83,87
10,40	10,81	0,82	88,17
10,18	10,6	0,845	90,86
9,91	10,35	0,85	91,40
9,59	10,04	0,835	89,78
9,38	9,84	0,84	90,32
8,99	9,47	0,83	89,25
8,82	9,31	0,81	87,10

Expérience N°3 $C_0 = 0,7 \text{ M}$ et $C_{Pu} = 1,27 \text{ mM}$

Etalon N°1 : pH (mesuré) = 9,30 et Etalon N°2 : pH (mesuré) = 1,30

pH mesuré	$-\lg[H^+]$ réel	5 DO _{486nm} Ech 1 Cuve 5 cm	$\frac{A_{486nm}}{C_{Pu}}$
10,1	10,28	0,57	89,76
9,89	10,09	0,57	89,76
9,7	9,91	0,57	89,76
9,49	9,71	0,57	89,76
9,28	9,51	0,563	88,66
9,08	9,32	0,56	88,19
8,91	9,16	0,55	86,61
8,69	8,96	0,49	77,17
8,47	8,75	0,505	79,53
8,25	8,54	0,398	62,68
8,03	8,33	0,46	72,44
7,69	8,01	0,387	60,94
7,51	7,85	0,353	55,59

Expérience N°4 $C_0 = 0,5 \text{ M}$ et $C_{Pu} = 1,4 \text{ mM}$

Etalon N°1 : pH (mesuré) = 9,3 et Etalon N°2 : pH (mesuré) = 1,43

pH mesuré	$-\lg[H^+]$ réel	5 DO _{486nm} Ech 1 Cuve 5 cm	$\frac{A_{486nm}}{C_{Pu}}$
10,4	10,53	0,57	86,41
10,25	10,38	0,59	86,34
9,98	10,13	0,63	86,14
9,82	9,97	0,62	85,93
9,47	9,64	0,63	85,19
8,86	9,06	0,61	81,55
8,2	8,43	0,51	69,18
7,88	8,13	0,40	58,78
7,81	8,06	0,47	56,05
7,5	7,77	0,36	44,56
7,47	7,74	0,36	43,42
7,33	7,61	0,31	38,72
7,2	7,48	0,27	34,51
7,01	7,30	0,24	29,65
6,8	7,10	0,21	25,56
6,7	7,01	0,16	24,12

Expérience N°5

$C_0 = 0,3 \text{ M}$ et $C_{Pu} = 0,88 \text{ mM}$

Etalon N°1 : pH (mesuré) = 9,78 et Etalon N°2 : pH (mesuré) = 1,85

pH mesuré	$-\lg[\text{H}^+]$ réel	10 $DO_{486\text{nm}}$ Ech 0,5 Cuve 5 cm	$\frac{A_{486\text{nm}}}{C_{Pu}}$
10,19	9,86	0,737	83,75
9,85	9,54	0,752	85,45
9,65	9,35	0,71	80,68
9,45	9,16	0,72	81,82
9,25	8,97	0,707	80,34
8,96	8,7	0,64	72,73
8,62	8,38	0,53	60,23
8,32	8,09	0,423	48,07
8,15	7,93	0,38	43,18
8,05	7,84	0,348	39,55
7,9	7,7	0,285	32,39
7,8	7,6	0,285	32,39
7,71	7,52	0,27	30,68
7,54	7,36	0,23	26,14
7,27	7,1	0,2	22,73
7,54	7,36	0,215	24,43

Expérience N°6

$C_0 = 0,3 \text{ M}$ et $C_{Pu} = 0,165 \text{ mM}$

Etalon N°1 : pH (mesuré) = 9,78 et Etalon N°2 : pH (mesuré) = 1,85

pH mesuré	$-\lg[\text{H}^+]$ réel	50 $DO_{486\text{nm}}$ Ech 0,1 Cuve 5 cm	$\frac{A_{486\text{nm}}}{C_{Pu}}$
10,16	9,83	0,69	83,74
9,98	9,66	0,71	86,17
9,57	9,27	0,685	83,13
9,32	9,03	0,65	78,88
9,09	8,82	0,608	73,79
8,88	8,62	0,54	65,53
8,63	8,39	0,44	53,40
8,06	7,85	0,295	35,80
7,865	7,66	0,248	30,10
7,7	7,51	0,218	26,46
7,49	7,31	0,21	25,49

Expérience N°7

$C_0 = 0,1 \text{ M}$ et $C_{Pu} = 0,27 \text{ mM}$

Etalon N°1 : pH (mesuré) = 9,72 et Etalon N°2 : pH (mesuré) = 1,65

pH mesuré	$-\lg[\text{H}^+]$ réel	25 DO _{486nm} Ech 0,2 Cuve 5 cm	$\frac{A_{486nm}}{C_{\text{Pu}}}$
10,11	9,95	0,41	60,74
9,94	9,79	0,41	60,74
9,64	9,51	0,425	62,96
8,68	8,61	0,3	44,44
8,68	8,61	0,31	45,93
8,45	8,39	0,252	37,33
7,85	7,83	0,19	28,15
7,44	7,44	0,17	25,19
7,22	7,23	0,15	22,22
6,99	7,02	0,135	20,00
6,8	6,84	0,13	19,26

Annexe N°13

Détermination de la constante, k_5 , de l'équilibre entre les complexes penta et tétracarbonates de Pu(IV) Résultat de l'ajustement multiparamétrique

Nous présentons dans les tableaux suivants les résultats numériques obtenus lors de l'ajustement par différents programmes informatiques de la constante de l'équilibre et éventuellement d'autres paramètres. Les résultats expérimentaux sont récapitulés dans

l'annexe N°12, l'équation mathématique permettant de modéliser la courbe $\frac{A_{486nm}}{C_{Pu}} = f(\lg[CO_3^{2-}])$ est décrite au chapitre VI. On notera dans la suite :

$A_1, (A_2)$: Absorbance molaire de l'espèce $Pu(CO_3)_5^{6-}$ ($Pu(CO_3)_4^{4-}$) à 486 nm

$k_5, (k_5^0)$: Constante (à force ionique nulle) de l'équilibre $Pu(CO_3)_5^{6-} \rightleftharpoons Pu(CO_3)_4^{4-} + CO_3^{2-}$

Remarque : Dans les tableaux suivants les valeurs en gras sont issues de l'ajustement, les autres sont constantes lors du calcul, on indique le temps de calcul.

1 - Les résultats ci-dessous (Tableaux 1, 2 et 3) sont issus du traitement indépendant de chacune des expériences. Le nombre de points (il s'agit du nombre de dosages réalisés à différentes valeurs de pour une même solution de travail) pris en compte dans ce type d'ajustement est faible ce qui restreint le nombre de paramètres qu'il est possible d'ajuster avec une précision convenable. Etant donné que la variation de force ionique intrinsèque à chaque expérience est limitée nous avons choisi dans ce calcul de ne pas ajuster le coefficient d'interaction spécifique.

Les cinq premières lignes des 3 tableaux suivants concernent les résultats d'ajustements où les absorbances molaires sont introduites comme étant des constantes et non pas des paramètres ajustables et prises égales à des valeurs déterminées expérimentalement sur des solutions d'espèces pures. Par contre, les cinq dernières lignes correspondent aux résultats de calcul où 3 paramètres sont ajustés simultanément : il s'agit de $\lg k_5$, A_1 et A_2 .

Ajustement par simplex (Tableau N°1)

C_0 (mol/l)	Nbre de points	$\lg k_5$	A_1 (l/mol cm)	A_2 (l/mol cm)	Temps (s)
0,1	11	1,72	72,1	19,4	0,7
0,3	16	1,50	94,6	15,9	1,1
0,3	11	1,30	100,8	17,7	0,7
0,5	16	1,68	90,3	15,0	1
0,7	13	0,77	102,0	50	1,3
0,1	11	1,43	91	17	0,2
0,3	16	1,54	91	17	0,2
0,3	11	1,47	91	17	0,2
0,5	16	1,64	91	17	0,2
0,7	13	1,51	91	17	0,2

Ajustement par jacknife (Tableau N°2)

C_0 (mol/l)	Nbre de points	$\lg k_5$	A_1 (l/mol cm)	A_2 (l/mol cm)	Temps (s)
0,1	11	1,724 ± 0,075	72,1 ± 3,2	19,4 ± 0,8	7
0,3	16	1,501 ± 0,036	94,6 ± 1,8	15,9 ± 1,2	14
0,3	11	1,303 ± 0,090	100,8 ± 4,5	17,7 ± 2,1	7
0,5	16	1,68 ± 0,10	90,3 ± 2,1	15,0 ± 4,6	15
0,7	13	0,77 ± 0,49	102,0 ± 8,1	49,9 ± 9,3	10
0,1	11	1,432 ± 0,068	91	17	2
0,3	16	1,536 ± 0,016	91	17	4
0,3	11	1,469 ± 0,034	91	17	2
0,5	16	1,645 ± 0,030	91	17	4
0,7	13	1,512 ± 0,069	91	17	3

Ajustement par bootstrap (Tableau N°3)

C_0 (mol/l)	Nbre de points	$\lg k_5$	A_1 (l/mol cm)	A_2 (l/mol cm)	Temps (s)
0,1	11	1,724 ± 0,094	72,1 ± 5,8	19,4 ± 0,8	659
0,3	16	1,500 ± 0,035	94,6 ± 1,7	15,9 ± 1,1	947
0,3	11	1,303 ± 0,100	100,8 ± 4,4	17,7 ± 22,3	707
0,5	16	1,685 ± 0,096	90,3 ± 2,0	15,0 ± 4,4	978
0,7	13	0,769 ± 0,316	102 ± 8,8	49,9 ± 37,8	993
0,1	11	1,432 ± 0,060	91	17	161
0,3	16	1,536 ± 0,017	91	17	234
0,3	11	1,47 ± 0,03	91	17	162
0,5	16	1,645 ± 0,030	91	17	227
0,7	13	1,512 ± 0,067	91	17	182

2 - Les résultats ci-dessous (Tableaux 4, 5 et 6) sont issus du traitement indépendant de chacune des expériences. Cependant, pour tenir compte de la variation de force ionique intrinsèque à chaque expérience, nous avons ajusté la constante k_5^0 à force ionique nulle en considérant comme coefficient d'interaction spécifique la valeur $\Delta\epsilon = 0,787$ qui a été ajustée au préalable. Les absorbances molaires sont fixées numériquement.

Ajustement par simplex (Tableau N°4)

C_0 (mol/l)	Nbre de points	$\lg k_5^0$	Temps (s)
1,5	6	-0,522	3
1	8	-0,966	4

0,7	13	-1,296	6
0,5	16	-1,114	6
0,3	16	-1,085	7
0,3	11	-1,117	5
0,1	11	-0,748	3

Ajustement par jacknife (Tableau N°5)

C_0 (mol/l)	Nbre de points	$\lg k_5^0$	Temps (s)
1,5	6	-0,522 ± 0,066	11
1	8	-0,966 ± 0,117	17
0,7	13	-1,295 ± 0,070	43
0,5	16	-1,114 ± 0,036	55
0,3	16	-1,085 ± 0,010	63
0,3	11	-1,177 ± 0,026	30
0,1	11	-0,748 ± 0,131	21

Ajustement par bootstrap (Tableau N°6)

C_0 (mol/l)	Nbre de points	$\lg k_5^0$	Temps (s)
1,5	6	-0,522 ± 0,057	1822
1	8	-0,966 ± 0,115	2084
0,7	13	-1,295 ± 0,067	
0,5	16	-1,114 ± 0,032	2668
0,3	16	-1,085 ± 0,014	3720
0,3	11	-1,177 ± 0,024	2550
0,1	11	-0,748 ± 0,104	1969

3 - Les résultats présentés ci-dessous (Tableaux 7, 8 et 9) sont issus du traitement global de toutes les expériences, ce qui représente un ensemble de 81 points expérimentaux. Nous avons ajusté 1, 2 ou 4 paramètres.

Ajustement par simplex (Tableau N°7)

$\lg k_5^0$	$\Delta\varepsilon$ (kg/mol)	A_1 (l/mol cm)	A_2 (l/mol cm)	Temps (s)
-1,082	0,787	91	17	30
-1,082	0,787	91	17	54
-0,859	2,04	64	28	4

Ajustement par jacknife (Tableau N°8)

$\lg k_5^0$	$\Delta\varepsilon$ (kg/mol)	A_1 (l/mol cm)	A_2 (l/mol cm)	Temps (s)
-1,082 ± 0,026	0,787	91	17	1164
-1,081 ± 0,051	0,787 ± 0,043	91	17	2357
-1,613 ± 0,165	0,7 ± 0,043	95,8 ± 1,9	36,8 ± 5,5	6115

Ajustement par bootstrap (Tableau N°9)

$\lg k_5^0$	$\Delta\varepsilon$	A_1	A_2	Temps
-------------	---------------------	-------	-------	-------

	(kg/mol)	(l/mol cm)	(l/mol cm)	(h)
-1,082 ± 0,026	0,787	91	17	4
-1,081 ± 0,053	0,787 ± 0,048	91	17	6,5
-1,613 ± 0,163	0,7 ± 0,045	95,8 ± 2,0	36,8 ± 5,3	26,5

Chacune des 5 figures suivantes représente les points expérimentaux ($\lg C, \frac{A_{486nm}}{C_{Pu}}$) d'une expérience à concentration en sodium ($2C_0$) donnée, comparés à la courbe calculée issue de l'ajustement de $\lg k_5$ par le bootstrap (Tableau N°3 ci-dessus). Les points expérimentaux sont ceux de l'annexe N°12. A partir des mesures de pH nous avons calculé la concentration en carbonate de sodium correspondante C, selon la formule (chapitre VI) :

$$C = \frac{2C_0 + [H^+] - \frac{K_e}{[H^+]}}{2 + K_1[H^+]}$$

K_e : produit ionique de l'eau

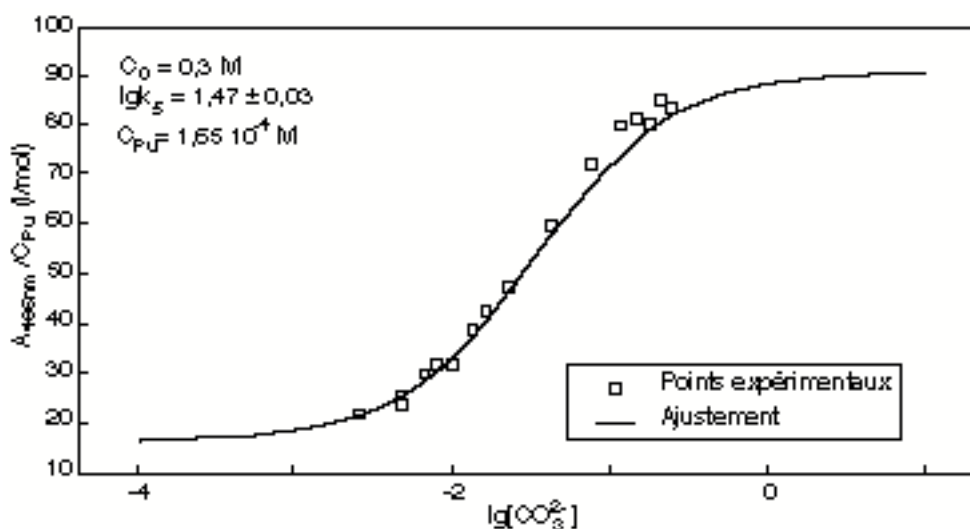
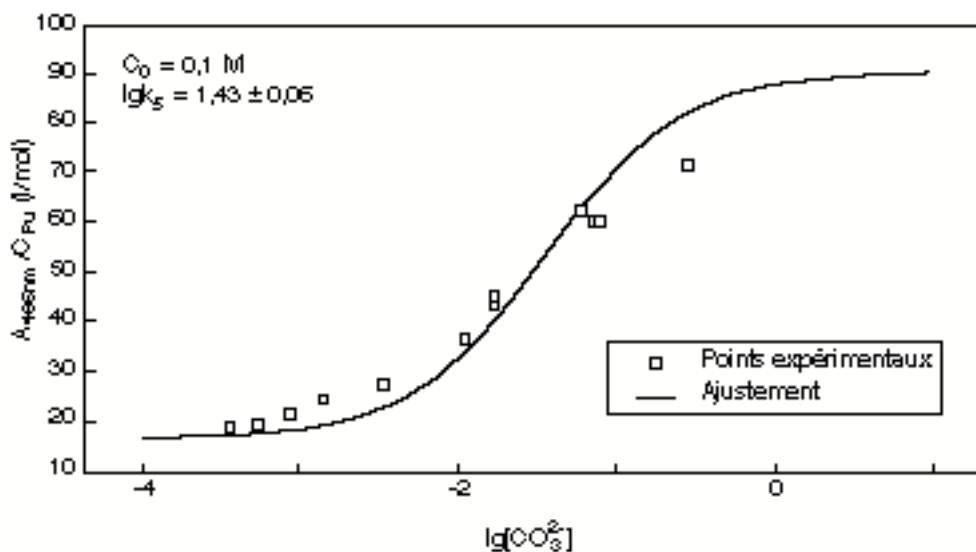
K_1 : constante de l'équilibre $H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^-$

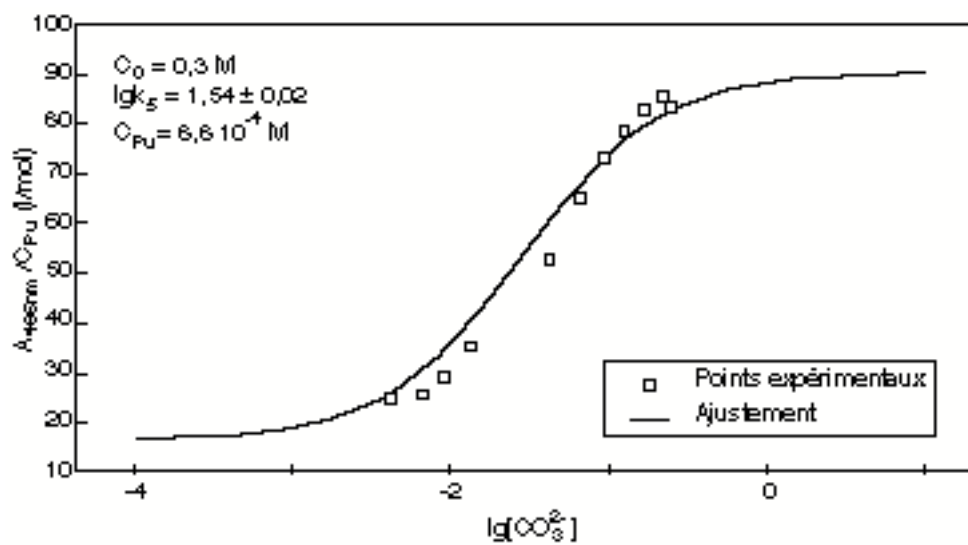
L'expression permettant de tracer la courbe calculée est la suivante (chapitre VI) :

$$\frac{A_{486nm}}{C_{Pu}} = \frac{A_1 k_5 C + A_2}{k_5 C + 1}$$

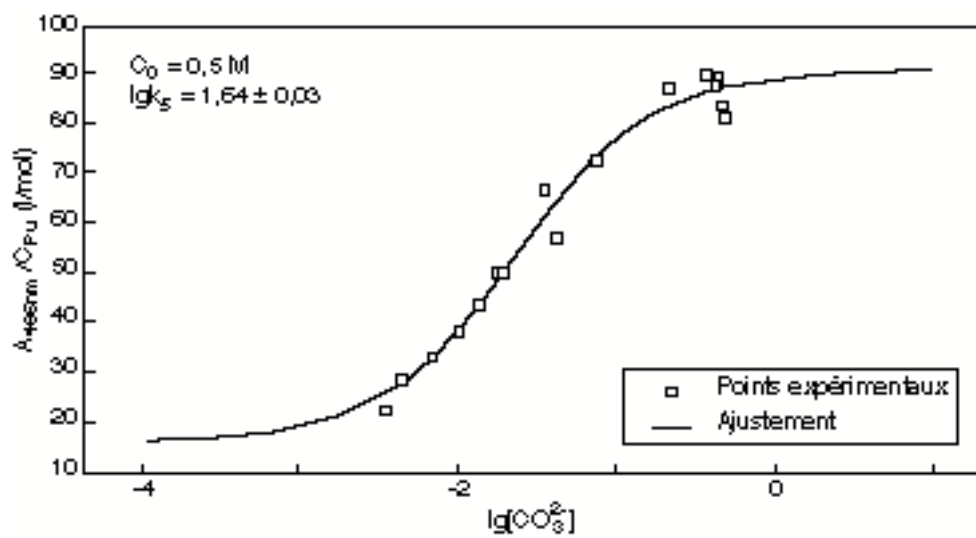
Dans cet ajustement on ne tient pas compte de la variation de la force ionique due au passage progressif d'un milieu carbonate à un milieu bicarbonate et les absorbances molaires ne sont pas ajustées.

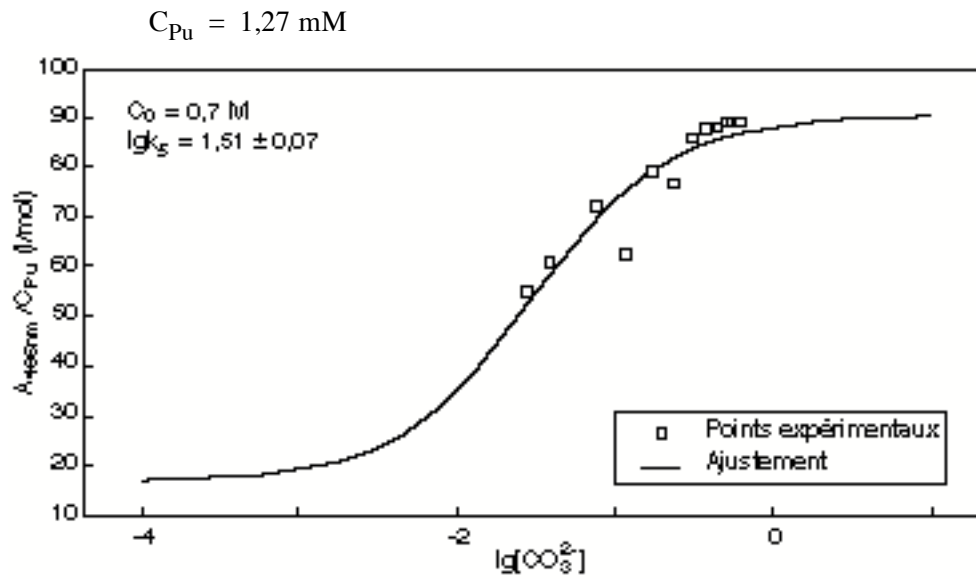
$$C_{Pu} = 0,27 \text{ mM}$$





$C_{Pu} = 1,4 \text{ mM}$





Pages suivantes : listing des fonctions calculant l'absorbance molaire et appelées par les programme (en TURBO PASCAL 5) d'ajustement, SIMPLEX, JACKNIFE et BOOTSTRAP.

-----listing

-----listing

Annexe N°14

Mesure du potentiel du couple $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$

Nous donnons ici les résultats d'une étude non publiée, faite au laboratoire par Christine Poulangy à l'occasion d'un stage dont le sujet a été défini par le professeur Ingmar Grenthe.

Toutes les solutions sont en milieu NaClO_4 3M. Ajouts d'une solution de Pu(VI) dans une solution de Pu(IV). Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode Ag-AgCl plongée dans une solution de NaCl 0,02 M et de même force ionique de la solution de plutonium. La solution de mesure est constamment maintenue sous bullage d'un mélange ($\text{CO}_2 + \text{N}_2$).

Composition des solutions initiales	Pu(VI) (mM)	Pu(IV) (mM)	HCO_3 (mM)
solution de Pu(VI)	13,69	0,00	122,62
solution de Pu(IV)	0,00	0,92	122,62
Volume initial (ml)	30,00		

lg(VI/IV)	E10 (mV)	E30 (mV)	E100 (mV)	-lg[H ⁺] (mV)	Pu VI (ml)	t10 (h)	t30 (h)	t100 (h)
	120,5			7,81	0			
-0,32	188,6				1			
-0,03	210,0	259,0			2	1,0	17,0	
0,14	231,1	160,0		7,86	3	2,0	2,0	
0,24	223,7	264,5		7,38	4	1,5	64,0	
0,33	235,9	266,5		7,40	5	2,0	4,5	
0,40	236,5	267,1		7,86	6	16,0	4,5	
0,45	237,0			7,87	7	20,0		
0,54	299,4				9	17,0		
nouvelle solution de Pu(VI)			10,35	en Pu(VI) (mM)				
			187,0	7,04	0			
-1,02			249,9	6,97	1			18,0
-0,73			258,1	6,99	2			2,0
-0,57			262,1	7,06	3			2,5
-0,46			265,7	7,11	4			2,5
-0,31			287,1	7,00	6			17,5
-0,21			290,5	7,00	8			3,5
-0,17			286,5	6,97	9			192,0
nouvelle solution de Pu(VI)			8,23	en Pu(VI) (mM)				
-0,14			287,0		10			42,0
-1,00			287,4		12			46,5
-0,60			282,5		14			120,0

t10 (t30, t100) = temps au bout duquel est mesuré le potentiel E10 (E30, E100) sous bullage d'un mélange de CO_2 10 (30, 100) % dans N_2 .

Liste des Annexes

	page
Annexe N°1 : Remutation de Pu^{4+} à partir de PuO_2^{2+} et Pu^{3+} . Résultats des dosages spectrophotométriques	141
Annexe N°2 : Dismutation de PuO_2^+ . Résultats des dosages spectrophotométriques	144
Annexe N°3 : Etude de l'influence de la force ionique et de la température sur le potentiel du couple $\text{PuO}_2^{2+} / \text{PuO}_2^+$	156
Annexe N°4 : Détermination du potentiel standard du couple $\text{PuO}_2^{2+} / \text{PuO}_2^+$	159
Annexe N°5 : Etude de l'influence de la force ionique et de la température sur le potentiel du couple $\text{Pu}^{4+} / \text{Pu}^{3+}$	162
Annexe N°6 : Détermination du potentiel standard du couple $\text{Pu}^{4+} / \text{Pu}^{3+}$	164
Annexe N°7 : Etude de l'influence de la température sur les potentiels des couples $\text{UO}_2^{2+} / \text{UO}_2^+$ et $\text{U}^{4+} / \text{U}^{3+}$	168
Annexe N°8 : Etude de l'influence de la force ionique et de la température sur le potentiel du couple $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	169
Annexe N°9 : Détermination du potentiel standard du couple $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	171
Annexe N°10 : Etude de l'influence de la force ionique et de la température sur le potentiel du couple $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	173
Annexe N°11 : Détermination du potentiel standard du couple $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	175
Annexe N°12 : Résultats de l'étude spectrophotométrique de l'équilibre entre les complexes penta et tétracarbonates de Pu(IV)	177
Annexe N°13 : Détermination de la constante de l'équilibre entre les complexes penta et teracarbonates de Pu(IV). Résultat de l'ajustement multiparamétrique	180
Annexe N°14 : Mesure du potentiel du couple $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	188

Liste des tableaux
page

Tableau II.1	Potentiels rédox de Pu à force ionique 1M[53 RAB], [89 RIG]	15
Tableau II.2	Constantes d'Hydrolyse [91 VIT]	15
Tableau II.3	Produits de solubilité [91 VIT]	15
Tableau III.1	Résultats de mesures de Kasha [49 KAS]	22
Tableau III.2	Synthèse des résultats bibliographiques concernant la détermination des potentiels irréversibles du plutonium	26
Tableau III.3	Absorbances molaires	35
Tableau III.4	Résultats expérimentaux obtenus pour $\lg K_V(I)$	45
Tableau III.5	Extrapolation à force ionique nulle à partir des résultats du Tableau 4	46
Tableau III.6	Potentiels des couples réversibles du plutonium en milieu acide à 20°C	48
Tableau III.7	Potentiels des couples irréversibles du plutonium	49
Tableau III.8	Comparaison entre les valeurs K_{IV} et K_V déterminées dans ce travail et relevées dans la littérature	50
Tableau IV.1	Résultats de l'étude des couples Pu^{4+}/Pu^{3+} et PuO_2^{2+}/PuO_2^+	77
Tableau IV.2	Comparaison des potentiels du couple Pu^{4+}/Pu^{3+} relevés dans la littérature et mesurés dans ce travail	79
Tableau IV.2 bis	Potentiels formels du couple Pu^{4+}/Pu^{3+} de [89 RIG] et [ce travail]	79
Tableau IV.3	Coefficients d'interaction spécifique $\Delta\epsilon$ pour les couples An^{4+}/An^{3+}	80
Tableau IV.4	Comparaison des potentiels formels ($I=1M$, $T=25^\circ C$) et standard du couple PuO_2^{2+}/PuO_2^+ relevés dans la littérature et mesurés dans ce travail	81
Tableau IV.4 bis	Potentiels formels du couple PuO_2^{2+}/PuO_2^+ de [89 RIG] et [ce travail]	81
Tableau IV.5	Coefficients d'interaction spécifique $\Delta\epsilon$ pour les couples AnO_2^{2+}/AnO_2^+	82
Tableau IV.6	Influence de la température sur les potentiels rédox	83
Tableau IV.6.bis	Entropies ($J/(mol K)$) des réactions rédox	83
Tableau V.1	Résultats expérimentaux concernant $UO_2(CO_3)_3^{4-} / UO_2(CO_3)_3^{5-}$	96
Tableau V.2	Eude du couple $UO_2(CO_3)_3^{4-} / UO_2(CO_3)_3^{5-}$ [89 RIG a]	96
Tableau V.3	Résultats expérimentaux concernant $PuO_2(CO_3)_3^{4-} / PuO_2(CO_3)_3^{5-}$	103
Tableau V.4	Constantes de complexation et potentiels rédox des actinides, mesurés en milieu carbonate concentré	106
Tableau V.5	Constantes de complexation et potentiels rédox standard d'actinides	106
Tableau VI.1	Conditions opératoires pour l'étude de l'équilibre $Pu(CO_3)_5^{6-} \rightleftharpoons Pu(CO_3)_4^{4-} + CO_3^{2-}$	112

Liste des Figures
page

- Figure II.1 :** Diagramme de prédominance des espèces du plutonium 17
- Figure II.2 :** Diagramme de prédominance des espèces solubles du plutonium en présence des espèces solides $\text{Pu}(\text{OH})_4$, $\text{Pu}(\text{OH})_3$ et $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ 18
- Figure II.3 :** Diagramme de prédominance des espèces solubles du plutonium en présence des espèces solides $\text{Pu}(\text{OH})_4$ et $\text{Pu}(\text{OH})_3$ 19
- Figure III.1 :** Spectre d'absorption de PuO_2^{2+} 36
- Figure III.1 b :** Spectre d'absorption de $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 36
- Figure III.2 :** Spectre d'absorption de PuO_2^+ 37
- Figure III.3 :** Spectre d'absorption de Pu^{4+} 37
- Figure III.4 :** Spectre d'absorption de Pu^{3+} 38
- Figure III.5 :** Mise en évidence de l'interférence pour le dosage spectrophotométrique d'un mélange des 2 espèces PuO_2^+ et Pu^{3+} 39
- Figure III.6 et**
- Figure III.7:** Dismutation de PuO_2^+ 41
- Figure III.8 :** Détermination de la constante de dismutation de PuO_2^+ 42
- Figure III.9 :** Remutation de Pu^{4+} 44
- Figure III.10 :** Détermination de la constante de remutation de Pu^{4+} 44
- Figure III.11 :** Détermination de la constante standard, K_V^0 , selon la S.I.T. 47
- Figure III.12 :** Résultats de mesure de la constante de dismutation, K_V , 47
- Figure IV.1 :** Voltammogramme d'une solution d' UO_2^{2+} 63
- Figure IV.2 :** Mesure du potentiel du couple $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ par voltammétrie cyclique 63
- Figure IV.3 :** Mesure du potentiel du couple $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ par voltammétrie cyclique 64
- Figure IV.4 :** Variation du potentiel du couple $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ en fonction de la température 64
- Figure IV.5 :** Mise en évidence de l'interférence entre les couples $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^{2+}$ et $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ 67
- Figure IV.6 :** Mesure du potentiel du couple $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ 67
- Figure IV.6 b :** Influence de la vitesse de balayage sur la mesure du potentiel du couple $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ par voltammétrie cyclique 68
- Figure IV.7 :** Mesure du potentiel du couple $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ 68
- Figure IV.8 :** Mesures du potentiel du couple $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ 70
- Figure IV.9 :** Mesures du potentiel du couple $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ 70
- Figure IV.10 :** Détermination du potentiel standard du couple $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ 71
- Figure IV.11 :** Détermination du potentiel standard du couple $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ 71
- Figure IV.12 :** Influence de la température sur le potentiel du couple $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ 73
- Figure IV.13 :** Influence de la température sur le potentiel du couple $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ 73

- Figure IV.14 :** Influence de la température sur le potentiel du couple $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ 75
- Figure IV.15 :** Influence de la température sur le potentiel du couple $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ 75
- Figure IV.16 :** Influence de la température sur les coefficients d'interaction spécifique
Couple $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ 76
- Figure IV.17 :** Influence de la température sur les coefficients d'interaction spécifique
Couple $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ 76
- Figure V.1 :** Influence de la vitesse de balayage sur le voltammogramme
d'une solution d' $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 91
- Figure V.2 :** Détermination du potentiel standard du couple $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 92
- Figure V.3 :** Mesures du potentiel du couple $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 92
- Figure V.4 :** Influence de la température sur le potentiel de $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 93
- Figure V.5 :** Influence de la température sur le potentiel à force ionique nulle
du couple $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 94
- Figure V.6 :** Influence de la température sur les coefficients d'interaction spécifique
Couple $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 94
- Figure V.7 :** Influence de la vitesse de balayage sur le voltammogramme
d'une solution de $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 98
- Figure V.8 :** Détermination du potentiel standard de $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 99
- Figure V.9 :** Mesures du potentiel du couple $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 99
- Figure V.10 :** Influence de la température sur le potentiel du couple
 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 101
- Figure V.11 :** Influence de la température sur le potentiel à force ionique nulle de
 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 102
- Figure V.12 :** Influence de la température sur les coefficients d'interaction spécifique
Couple $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 102
- Figure VI.1 :** Spectre d'absorption d'une solution de $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ 111

Bibliographie

- [22 BRO] : Brönsted J.N.. J. Am. Chem. Soc. 44, 877- 898(1922)
- [35 GUG] : Guggenheim E.A., Turgeon J.C.. Philos. Mag. (Series 7), 19 588 (1935)
- [36 SCA] : Scatchard G.. Chem. Rev. 19, 309 (1936)
- [49 CON] : Connick R.E., Kasha M., Mc Vey W.H, Sheline G.E.. "The Transuranium Elements", National Nuclear Energy Ser.IV 14B, Mc Graw-Hill Book Company Inc., p.227 (1949)
- [49 HIN] : Hindman J.C., Magnusson L.B. La Chapelle T.J.. J. Am. Chem. Soc. 71, 687 (1949)
- [49 HOW] : Howland J.J, Hindman J.C, Kraus K.A.. "The Transuranium Elements", National Nuclear Energy Ser.IV 14B, Mc Graw-Hill Book Company Inc., p.133 (1949)
- [49 KAS] : Kasha M.. "The Transuranium Elements". National Nuclear Energy Ser.IV 14B, Mc Graw-Hill Book Company Inc., p.295 (1949)
- [49 KER] : Kern D.M.K., Orleman E.F.. J.Am.Chem.Soc., 71, 7102 (1949)
- [49 KRA a] : Kraus K.A., Nelson F., Johnson G.L.. J.Am.Chem. Soc., 71, 2510 (1949)
- [49 KRA b] : Kraus K.A., Nelson F.. J.Am.Chem. Soc., 71, 2517 (1949)
- [49 KRA c] : Kraus K.A., Moore G.E... "The Transuranium Elements". National Nuclear Energy Ser.IV 14B, Mc Graw-Hill Book Company Inc., p.550 (1949)
- [49 KRI] : Kritchewsky E., Hindman J.C.. J.Am.Chem.Soc., 71, 2096 (1949)
- [49 ORL] : Orleman E.F, Brody B.B. "The Transuranium Elements". National Nuclear Energy Ser.IV 14B, Mc Graw-Hill Book Company Inc.,p.118 (1949)
- [51 CON] : Connick R.E., Mc Vey W.H.. J. Am.Chem.Soc., 73, 1798 (1951)
- [51 RAB] : Rabideau S.W., Lemons J.F.. J. Am.Chem.Soc., 73, 2895 (1951)
- [52 COH] : Cohen D., Hindman J.C.. J. Am. Chem. Soc., 74, 4679 (1952)
- [52 COH a] : Cohen D., Hindman J.C.. J. Am. Chem. Soc., 74, 4682 (1952)
- [53 RAB] : Rabideau S.W.. J.Am.Chem.Soc., 75, 798-801 (1953)
- [54 CON] : Connick R.E.. "The Actinide Elements" . National Nuclear Energy Ser.IV 14A, Mc Graw-Hill Book Co., Inc, New York, p.254 (1954)
- [56 RAB] : Rabideau S.W.. J.Am.Chem.Soc 78, 2705 (1956)
- [57 NEW] :Newton T.W, Baker F.B.. J. Phys. Chem., 61, 934 (1957)
- [61 COH] : Cohen D.. J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 2313 (1961)
- [62 SCH] : Schwabe K., Nebel D.. Z. Phys. Chem., 220, 339 (1962)
- [64 CAJ] : Caja J., Pradvic V.. J. Electroanal. Chem., 8, 390 (1964)
- [69 CAJ] : Caja J., Pradvic V.. Croatica Chem. Acta, 41, 213 (1969)
- [70 BRA] : Brand J.R., Cobble J.W.. Inorg. Chem., 9, 912 (1970)
- [70 CAS] : Casadio S., Orlandini F.. J. Electroanal. Chem., 26, 91 (1970)
- [73 AHR] : Ahrland S., Liljenzin J.O., Rydberg J.. "Actinide Solution Chemistry". In "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol 5. Pergamon Press, New York, N.Y. (1973)
- [74 SIM] : Simakin G.A., Volkov Yu F., Visyascheva G.J., Kapsulov I.I., Baklasiova P.P., Yakovlev N.. Sov. Radiochem. 16, 838 (1974)
- [74 VUK] : Vukovic M., Cukman D., Pradvic V.. Electroanal. Chem. and Inter. Electrochem., 54, 209 (1974)
- [75 SIM] : Simakin G.A.. Elektrokhimiya, 11, 1026 (1975)
- [76 BAE] : Baes C.F., Mesmer R.E... "The Hydrolysis of Cations", Wiley-Interscience publication, New York , p.254 (1976)
- [76 FUG] : Fuger J., Oetting F.L.. "The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds", Part 2 The Actinide Aqueous Ions. IAEA, Vienna (1976)

- [77 BON] : Bondietti E.A, Sweeton F.H.. "Transuranics in Natural Environments". 449-475 (june 1977). Oak Ridge National Laboratory. Edited by White M.G, Dunaway P.B
- [77 SIM] : Simakin G.A.. Sov. Radiochem., 19, 424 (1977)
- [77 WAH] : Wahlgren M.A, Alberts J.J, Orlandini K.A, Kucera E.T.. Argonne National Laboratory ANL-77-65, part III:92-94 (1977)
- et Wahlgren M.A, Alberts J.J, Nelson D.M, Orlandini K.A, Kucera E.T.. Argonne National Laboratory, ANL-77-65, part III:95-98 (1977)
- [78 NEL] : Nelson D.M., Lowett M.B.. Nature, 276, 599, (1978)
- et IAEA Symp., Vienna, (1980)
- [78 RAI] : Rai D., Serne R.J, Swanson J.L.. Pacific Northwest Laboratory, PNL SA 7027 (déc.1978)
- [78 WAH] : Wahlgren M.A., Nelson D.M., Orlandini K.A., Larson R.P.. Argonne National Laboratory ANL-78-65,64-68 (1978)
- [78 WOO] : Woods M., Mitchell M.L., Sullivan J.C.. Inorg. Nucl. Chem. Lett. 14, 464 (1978)
- [79 CLE] : Cleveland J.M.. "The Chemistry of Putonium", La Grange Park, Illinois 60525, American Nuclear Society (1979)
- [79 NEL] : Nelson D.M., Orlandini K.A.. Argonne National Laboratory ANL-79-65, part III:57-59 (1979)
- [80 BON] : Bondietti E.A, Trabalka J.R.. Radiochem.Radioanal.Lett., 42, 169 (1980)
- [80 CAU] : Cauchetier P.. Analisis, 8, 336 (1980)
- [80 RAI] : Rai D., Serne R.J, Swanson J.L.. J. Environ. Qual., 9, 417 (1980)
- [80 RAI a] : Rai D., Serne R.J., Moore D.A.. Soil. Sci. Soc. of America Journal, 44, 480(1980)
- [80 WES] : Wester D.W., Sullivan J.C.. Inorg. Chem. 19, 2838 (1980)
- [81 CAU] : Cauchetier P.. Anal. Chim. Acta, 124, 449 (1981)
- [81 HEL] : Helgeson H.C, Kirkham D.H, Flowers G.C.. Am. J. Sci., 281, 1249 (1981)
- [81 WES] : Wester D.W., Sullivan J.C.. J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 2919 (1981)
- [82 BIE] : Biederman G., Bruno J., Ferri D., Grenthe I., Salvatore F., Spahiu K.. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 12, 791 (1982)
- [82 MAR] : Martinot L., Fuger J.. "Standard Potentials in Aqueous Solution", Dekker M., Inc., New York, NY10016
- [82 MAY] : Maya L.. Inorg. Chem., 21 2895 (1982)
- [82 MAY a] : Maya L.. Inorg. Chem., 65 L13 (1982)
- [83 CIA] : Ciavatta L., Ferri D., Grenthe I., Salvatore F., Spahiu K.. Inorg Chem., 22, 2080 (1983)
- [83 FER] : Ferri D., Grenthe I., Salvatore F.. Inorg. Chem., 22, 3162 (1983)
- [83 FER a] : Ferri D., Grenthe I., Hietanen S., Salvatore F.. Acta Chemica Scandinavica, A37, 359 (1983)
- [83 MAY] : Maya L.. Inorg. Chem., 22, 2093 (1983)
- [83 SHO] : Sholkovitz E. R.. "The Geochemistry of Plutonium in Fresh and Marine Water Environments", Earth Science Reviews,19, 95-161 (1983).
- [83 WES] : Wester D.W., Sullivan J.C.. Radiochem. Radioanal. Letter., 57, 35 (1983)
- [84 BLA] : Blanc P., Madic C.. Inorg. Chim. Acta, 95, 141 (1984)
- [84 GRE] : Grenthe I., Ferri D., Salvatore F., Riccio G.. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2439 (1984)
- [84 MAY] : Maya L.. Inorg. Chem., 23, 3926 (1984)
- [84 RAI] : Rai D.. Radiochimica Acta 35, 97 (1984)
- [84 VAR] : Varlashkin P.G, Hobart D.E, Begun G.M, Peterson J.R.; Radiochim. Acta, 35, 91 (1984)

- [84 VAR a] : Varlashkin P.G, Begun G.M, Peterson J.R.. *Radiochim. Acta*, 35, 211 (1984)
- [85 BAR] : Bard J., Parsons R., Jordan J.. "Standard Potentials in Aqueous Solution", Dekker M., Inc., New York, NY10016, p.304 (1985)
- [85 NEW] : Newton T.W., Sullivan J.C.. "Handbook of the Physics and Chemistry of the Actinides", Volume 3, Ed. Freeman A.J., Keller C. (1985)
- [85 POU] : Poulangy Ch.. "Potentiel d'oxydoréduction du couple Pu(VI)/Pu(IV) en milieu bicarbonate". Travail réalisé au laboratoire et non publié (1985), les résultats sont donnés dans l'annexe. N°14
- [86 KAT] : Katz J.J., Seaborg G.T., Morss L.R.. "The Chemistry of the Actinide Elements" Volume 1 et 2. Chapman and Hall, (1986)
- [86 GRE] : Grenthe I., Riglet Ch., Vitorge P.. *Inorg. Chem.*, 25, 1679 (1986)
- [86 GRE a] : Grenthe I., Robouch P., Vitorge P.. *J. Less Common Metals*, 122, 225(1986)
- [87 BLA] : Blanc P.. "Contribution à l'étude de thermoéléments en milieux aqueux : Théorie et applications". Thèse soutenue le 3 / 07 / 87. (Université Paris VI). Egalement : rapport CEA-R-5406 (1987)
- [87 RIG] : Riglet Ch, Vitorge P, Grenthe I.. *Inorganica Acta*, 133, 323 (1989)
- [87ROB a] : Robouch P.. "Contribution à la prévision du comportement de l'américium, du plutonium et du neptunium dans la géosphère. Données chimiques." Thèse soutenue le 13 / 11 /87 (Université L. Pasteur à Strasbourg). Egalement : rapport CEA-R-5473 (1989). Voir aussi [86 GRE a].
- [87 ROB] : Robouch P., Vitorge P.. *Inorg. Chim. Acta.*, 140, 239 (1987)
- [88 HAN] : "CRC Handbook of Chemistry and Physics" p.D253 . 69th Edition CRC Press, Inc., Boca Raton, Floride (1988)
- [88 ULL] : Ullman W.J, Schreiner F.. *Radiochim. Acta.*, 43, 37 (1988)
- [89 BRU] : Bruno J, Grenthe I, Robouch P.. *Inorg. Chim. Acta*, 158, 221(1989)
- [89 CAC] : Caceci M.. *Anal. Chemistry*, 61 N°20, 2324 (1989)
- [89 KIM] : Kim J.I., Kanellakopoulos B.. *Radiochim. Acta.*, 48, 145 (1989)
- [89 RIG] : Riglet Ch., Robouch P., Vitorge P.. *Radiochimica Acta*, 46, 85(1989)
- [89 RIG a] : Riglet Ch.. "Chimie du neptunium et autres actinides en milieu carbonate". Thèse soutenue le 17 / 03 /89 (Université Paris VI). Egalement rapport CEA-R-5535 (1990). Voir aussi [86 GRE a]
- [89 WAG] : Wagner J.F.. Commissariat à l'Energie Atomique (Fontenay aux Roses). Il s'agit de mesures (non publiées) complémentaires à [80 CAU] et [81 CAU]
- [90 BEN] : Bennett D.. "Stability Constants Important to the Understanding of Plutonium in Environmental Waters. Hydroxy and Carbonate Complexation of PuO₂⁺". Thèse soutenue le 20 / 04/ 1990 (Université de Californie, Berkeley)
- [90 BRU] : Bruno J., Grenthe I., Lagerman B.. *Acta. Chem. Scan.*, 44, 896 (1990)
- [90 CAP] : Capdevila H., Vitorge P.. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 143, 2, 403 (1990)
- [90 TOT] : Toth L.M, Bell J.T, Friedman H.A.. *Radiochimica Acta*, 49, 193 (1990)
- [91 CAP] : Capdevila H., Vitorge P., Giffaut E... Présentation orale au congrès Migration 91, Jerez de la Frontera, Espagne.. *Radiochim. Acta* (1992), sous presse.
- [91 NIT] : Nitsche H.. *Radiochim. Acta*, 52/53 3 (1991)
- [91 VIT] : Vitorge P.. Commissariat à l'Energie Atomique (Fontenay aux Roses) DCC/DSD/SCS. Communication personnelle à paraître dans [?? LEM] .
- [91 VIT a] : Vitorge P.. Présentation orale au congrès Migration 91, Jerez de la Frontera, Espagne. *Radiochim. Acta* (1992), sous presse.
- [92 GRE] : Grenthe I., Fuger J., Lemire R.J, Muller A.B, Nguyen-Trung C., Wanner H.. *NEA-TDB Chemical Thermodynamics of Uranium*. Elsevier Science Publishers (1992)
- [?? GIF] : Giffaut E.. Thèse en cours au laboratoire, soutenance prévue en 1993

[?? LEM] : Lemire R.J., Nitsche H., Sullivan J.C, Ullman J.. Chemical Thermodynamics of Plutonium. NEA-TDB, Préparation en cours