

ORSAY
N° D'ORDRE :

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE
présentée
pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
de L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

PAR

Eric GIFFAUT

SUJET :

**Influence des ions chlorure sur la
chimie des actinides**
Effets de la radiolyse et de la température

Soutenue le jeudi 22 septembre 1994 devant la Commission d'examen

MM	R. GUILLAUMONT	président
	M. LEROY	rapporteur
	G. COTE	rapporteur
	J.I. KIM	
	P. VITORGE	
	T. MERCERON	

Ce travail a été effectué au Commissariat à l'Énergie Atomique (C.E.A.) dans la Section de Géochimie, au sein du Service d'Études d'entreposage et de Stockage des Déchets nucléaires du Centre d'Étude de Fontenay-aux-roses.

Cette thèse a été menée dans le cadre d'un contrat de collaboration entre le C.E.A. et l'Agence pour la gestion des Déchets RadioActifs (A.N.D.R.A.). Elle a été réalisée sous la responsabilité de Robert GUILLAUMONT, Professeur à l'Université Paris XI Orsay, et dirigée au Commissariat à l'Énergie Atomique par Pierre VITORGE.

INFLUENCE DES IONS CHLORURE SUR LA CHIMIE DES ACTINIDES.
Effets de la radiolyse et de la température.

	Page
RESUME	7
<i>publications</i>	11
<i>notations</i>	12
 INTRODUCTION	 15
 I- CORRECTIONS DE MILIEUX APPLIQUEES AUX FONCTIONS THERMODYNAMIQUES	 18
 I/A CORRECTION DE FORCE IONIQUE POUR UN ELECTROLYTE FAIBLE	 19
I/A-1 Rappels sur les corrections de force ionique	19
I/A-2 Choix d'une théorie et limites d'application	20
I/A-3 Calcul du coefficient d'activité moyen par la TIS : CAS D'UN ELECTROLYTE FAIBLE	24
 I/B INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES	 30
I/B-1 BIBLIOGRAPHIE	31
I/B-2 Développements empiriques de la capacité calorifique : discussion quantitative ..	33
- Interprétation physique du comportement de Cp en fonction de T	36
- Interprétation quantitative du comportement de Cp en fonction de T .	36
- Nouveau développement de Cp en fonction de T	40
 I/C INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES COEFFICIENTS D'ACTIVITE	 45
I/C-1 Théorie de Pitzer en fonction de la température	46
I/C-2 Théorie de l'interaction spécifique en fonction de la température	48
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 53

II- STABILITE DES COMPLEXES CHLORURE D'ACTINIDES ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	58
II/A - BIBLIOGRAPHIE : revue.....	59
II/A-1 Les méthodes spectrophotométriques	59
II/A-2 Les techniques de partage	60
II/A-3 Valences III	64
II/A-4 Valences IV	69
II/A-5 Valences V	73
II/A-6 Valences VI	74
II/B - INFLUENCE DES TECHNIQUES DE MESURE	78
II/C - DISCUSSION ET DETERMINATION DES $\Delta\epsilon(i,j)$ DE LA TIS EN MILIEU CHLORURE.....	78
CONCLUSION	81
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	82
III- COMPLEXATION : ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE	87
III/A Bibliographie sur les études spectrophotométriques de complexation par les chlorures.....	89
III/A-1 Neptunium	89
III/A-2 Plutonium	90
III/A-3 Américium	91
III/B Méthodologie	92
III/C Mode opératoire	93
III/C-1 Appareillage	93
III/C-2 Obtention des différents degrés d'oxydation	94
- Pu(VI)	
- Pu(III)	
- Pu(IV)	
- Am(III)	
III/C-3 Préparation des solutions et mesures	96
- Pu(VI)	
- Pu(III)	
- Pu(IV)	
III/D Résultats et discussion	98
III/D-1 Pu(VI)	98
III/D-2 Pu(III)	110

III/D-3 Pu(IV)	112
- Mesures à force ionique constante	114
- Mesures à force ionique variable.....	118
III/D-4 Am(III)	121
III/D-5 Np(V)	122
Discussion sur la sensibilité de la méthode	123
CONCLUSION	125
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	127
IV- INFLUENCE DES CHLORURES EN MILIEU CARBONATE : ETUDE DE SOLUBILITE DE L'AMERICIUM	129
INTRODUCTION	129
<i>1ère partie</i>	
ETUDE DE SOLUBILITE A TEMPERATURE AMBIANTE	130
IV/A Bibliographie	130
IV/A-1 spéciation du système Am(III) / Na ⁺ / HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻	130
IV/A-2 Degrés d'oxydation stables	133
Conclusion	136
IV/B Méthodologie	137
IV/C Partie expérimentale	139
IV/C-1 Préparation du solide Am ₂ (CO ₃) ₃ (s)	139
IV/C-2 Préparation des solutions carbonate	139
IV/C-3 Mesures et incertitudes associées	140
- Mesure de -lg[H ⁺]	140
- Mesure de la solubilité	140
IV/D Résultats et discussion	143
IV/D-1 Influence des chlorures : effets radiolytiques	143
IV/D-2 Influence des chlorures en milieu réducteur : complexation	148
Stoechiométrie du solide d'américium trivalent Am-CO ₃ (s)	148
Identification des espèces en solution	152
Conclusion	160

2^{de} partie

ETUDE DE SOLUBILITE A DIFFERENTES TEMPERATURES	161
IV/F Bibliographie	161
IV/G Méthodologie	162
IV/H Partie expérimentale	163
IV/H-1 Thermostatation	163
IV/H-2 Séparation des phases	163
IV/H-3 pH-métrie	164
IV/I Résultats et discussion	166
IV/I-1 Cinétique des équilibres de solubilité de Am(III) à 70°C	166
IV/I-2 Evolution des mesures en fonction de T	169
 <i>Solubilité de l'américium en milieux Na⁺ / Cl⁻ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻ : BIBLIOGRAPHIE</i>	183
 CONCLUSION GENERALE	187
 Liste des figures	191
Liste des tableaux	194
 Annexe 1 : <i>Extrapolation des constantes d'équilibre aux conditions standards</i>	A197
Annexe 2 : <i>Calcul du coefficient d'activité moyen dans le cas d'un électrolyte faible</i>	A199
Annexe 3 : <i>Coefficients d'interaction spécifique de la T.I.S. en milieu chlorure, calculés ou déterminés graphiquement</i>	A207
Annexe 4: <i>Influence de la température sur les équilibres en solution</i>	A209
Annexe 5 : <i>Application de la théorie de l'interaction spécifique à l'ensemble des constantes de formation publiées des complexes chlorure d'actinides</i>	A213
$An^{z+} + n Cl^{-} \rightleftharpoons AnCl_n^{(z-n)+}$	

Annexe 6 :	<i>Examen des mesures de Kd d'études issues de la littérature</i>	A220
Annexe 7 :	<i>Sensibilité de la spectrophotométrie d'absorption à la complexation de sphère externe.....</i>	A224
Annexe 8 :	<i>Mesures d'absorption molaire de Pu(IV) à I = 3 et 4M.</i>	A225
Annexe 9 :	<i>Spectres d'absorption de Pu(IV) en milieux HClO₄ 2 M et HCl 2, 6, 8 et 10 M....</i>	A227
Annexe 10 :	<i>Exploitation des résultats publiés de Bednarczyk</i>	A228
Annexe 11 :	<i>Absorption molaire de Pu(VI) en milieu chlorure</i>	A229
Annexe 12 :	<i>Constantes d'équilibre du système Na⁺ / Cl⁻ / CO₂ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻</i>	A232
Annexe 13 :	<i>Equilibres solide-solide du système Am(III) / Na⁺ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻</i>	A234
Annexe 14 :	<i>Mesures de solubilité de l'américium en milieux Na⁺ / Cl⁻ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻</i>	A239
Annexe 15 :	<i>Identification du solide stable en milieux Am³⁺ / Na⁺ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻</i> <i>avec [NaCl] = 0,1 M.</i>	A242
Annexe 16 :	<i>Solubilité de Am(III) en milieux Na⁺ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻ : réinterprétation.....</i>	A245
Annexe 17 :	<i>Interprétation graphique des mesures de solubilité de Am(III) en milieux Na⁺ / Cl⁻ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻, à différentes températures.....</i>	A247

RESUME

La gestion des déchets radioactifs à vie longue requiert la compréhension du comportement chimique des radionucléides, dans leur milieu d'entreposage ou de stockage. Les différents pays confrontés à ce problème étudient les possibilités d'enfouissement au sein d'une couche géologique stable. L'objectif principal est d'optimiser la capacité d'un stockage géologique à confiner les radionucléides sur une longue période de temps, en prenant en compte les processus de dégradation des colis et la modélisation d'un relâchement éventuel de radionucléides. Suivant ce dernier scénario, la chimie des radionucléides dans les eaux naturelles est une donnée importante à la compréhension des phénomènes de rétention et de transport éventuels.

Les ions majeurs du système naturel déterminent en partie la spéciation des radionucléides. Les chlorures sont parmi les plus concentrés, mais leur faible pouvoir complexant explique que leur influence soit souvent négligée dans les calculs de spéciation. Le but de ce travail est de préciser l'influence des ions chlorure sur la chimie des éléments transuraniens Np, Pu et Am. Leur influence est étudiée respectivement dans des conditions chimiques proches de celles des eaux souterraines et pour des milieux concentrés relatifs aux conditions de stockage en milieu salin ($0,1M \leq [Cl^-] \leq 4M$).

Une analyse bibliographique confirme la faible stabilité des complexes chlorure d'actinides, mis essentiellement en évidence par des techniques de partage. L'ordre classique de réactivité des ions actinides aux différents degrés d'oxydation semble respecté ($An(IV) > An(VI) > An(III) > An(V)$). Les milieux employés dans ces études sont généralement variés et des corrections d'activité sont nécessaires pour l'intercomparaison et l'exploitation de ces résultats. Cependant, les coefficients d'activité moyens, γ_{\pm} , déterminés en milieux chlorure sont non-cohérents avec la spéciation, car ils intègrent partiellement la formation de complexes faibles; la distinction entre les effets propres à la complexation et l'influence des coefficients d'activité liés au milieu est alors impossible. Afin de rendre compte de la formation de complexe faible par la théorie de l'interaction spécifique (TIS, ou SIT en anglais), un développement des expressions de γ_{\pm} est proposé à partir de l'équation de Gibbs-Duheim, prenant explicitement en compte la formation d'un complexe. Une expression étendue de la TIS en découle, qui rend mieux compte des mesures aux fortes concentrations, mais dont l'application est rendue plus compliquée par l'introduction d'un nouveau paramètre empirique.

De même que l'influence de la force ionique a été prise en compte, des équations sont proposées pour calculer ou interpoler les constantes thermodynamiques en fonction de la température, T. Pour cela, les fonctions thermodynamiques ($\lg K$, E, ΔG , ΔH , ΔS , ΔC_p) sont développées sous forme de développements de Taylor en ΔT ou $\Delta(1/T)$. L'application de ces équations est cohérente avec les bases de données thermodynamiques existantes, par l'utilisation des données d'enthalpies, d'entropies et de capacités calorifiques répertoriées à l'état standard. Pour les constantes d'équilibre, l'enthalpie ou l'entropie composent les termes de premier ordre des corrections de température; la capacité calorifique n'intervient qu'au second ordre. La validité de chacun des termes des développements proposés est

discutée en fonction du domaine de température et de la précision des données expérimentales initiales : une approximation au premier ordre (ΔH ou ΔS constante) est souvent satisfaisante; l'effet de la capacité calorifique est à peine perceptible. L'exploitation de mesures publiées de coefficients d'activité moyen à différentes températures a permis de montrer que les variations du coefficient, ϵ , de la théorie de l'interaction spécifique, TIS, peuvent être modélisées par une équation du second ordre en T, mais restent correctement décrites par une régression linéaire sur le domaine étudié (20° à 80°C). Les influences de la force ionique et de la température sont alors couplées, en cohérence avec leurs degrés de développement respectifs : $\epsilon(T) \cdot (\epsilon^\circ + \epsilon' T)$ lorsque C_p est négligeable. De la même façon que la TIS modélise l'influence de la force ionique, I, sur ΔG , ces calculs permettent de proposer de nouvelles équations modélisant cette fois l'influence de I sur ΔH , ΔS et éventuellement sur ΔC_p . Ces corrections sont généralement négligées dans les bases de données thermodynamiques.

En principe, les coefficients de la TIS, ϵ , des complexes chlorure peuvent être déduits des constantes de formation, β , respectives. Cela suppose que les incertitudes portant sur les constantes $\beta(I)$ soient inférieures à l'influence des coefficients d'activité, $\Delta \lg \gamma(I)$. L'analyse bibliographique montre ici que ce n'est généralement pas le cas. Les valeurs de coefficients ϵ du milieu chlorure sont donc discutées en exploitant des propriétés tels que la corrélation entre $\epsilon(M^{z+}, X^-)$ et la charge des ions actinides M.

Une étude spectrophotométrique est menée pour différents actinides, à différents milieux chlorure, afin de vérifier le comportement des ϵ des complexes chlorure d'actinides et proposer des valeurs de constantes de formation extrapolées à l'état standard. Il est connu que les ions chlorure peuvent former des complexes de sphère d'hydratation externe, tandis que la spectrophotométrie d'absorption est surtout sensible aux liaisons sphère interne. Un calcul d'équilibre chimique et les résultats expérimentaux obtenus montrent cependant que la constante de formation mesurée est la même que celle mesurée par d'autres techniques. La sensibilité de la méthode est discutée pour Pu(III), Am(III), Pu(IV), Np(V) et Pu(VI) : les constantes de formation des complexes PuCl^{3+} , PuCl_2^{2+} , PuO_2Cl^+ , $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^0$ sont proposées à différentes forces ioniques. La formation de différents autres complexes est observée, dont les stoechiométries possibles sont PuCl^{2+} , PuCl_2^+ , PuCl_3^+ , PuCl_4^0 et $\text{PuO}_2\text{Cl}_3^-$. Pour maintenir des solubilités compatibles avec la technique utilisée, l'ensemble de ces mesures est réalisé en milieu acide.

Dans les conditions susceptibles d'exister dans l'environnement d'un stockage, les actinides sont généralement peu solubles. L'influence des chlorures est alors étudiée sur la solubilité de l'américium, en présence d'anions compétiteurs hydroxo-carbonate, et sur un domaine de température cohérent avec les conditions thermiques de certaines eaux souterraines (entre 20°C et 70°C). Auparavant, un certain nombre d'outils méthodologiques ont été développés pour interpréter l'influence de la température sur les mesures de solubilité. Les résultats de solubilité en milieu chlorure concentré (NaCl 4 mol/l) ont permis de mettre en évidence l'auto-oxydation radiolytique de Am(III) en Am(V) en milieu hydroxo-carbonate. Cette oxydation augmente la solubilité de l'américium de 2 à 3 ordres de grandeur, à une valeur proche de valeurs publiées de Np(V) en milieu carbonate. Les constantes de formation des espèces carbonate de Am(V) sont déterminées à $I = 4M$ NaCl. En conditions réductrices, la solubilité des solutions

d'américium pentavalent diminue rapidement pour atteindre l'ordre de grandeur de mesures réalisées en parallèle en milieu plus dilué (NaCl 0,1 mol/l).

Les mesures de solubilité de Am(III) sont interprétées en fonction de la pression partielle de CO₂, P_{CO₂}. En accord avec des calculs a priori, P_{CO₂} détermine la stabilité des solides AmOHCO₃(s) et Am₂(CO₃)₃(s). La complexation de Am(III) par les chlorures à [NaCl] = 0,1 mol/l est négligeable, et ne peut être distinguée de l'influence des coefficients d'activité, en cohérence avec les résultats de l'étude spectrophotométrique précédente. Les mesures réalisées à [NaCl] = 4 mol/l montrent par contre une légère augmentation de la solubilité sur l'ensemble du domaine de pH étudié, qui peut être expliquée par la formation de complexes chloro-carbonate d'américium. Les constantes d'équilibre apparentes ont été déterminées pour les deux milieux chloro-carbonate étudiés.

L'influence de la température est étudiée en milieux Na⁺/Cl⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻ avec [NaCl] = 4 mol/l, en tenant compte des contraintes d'étanchéité (carbonates) et d'oxydation (chlorures). De multiples changements de solide ont été mis en évidence en fonction de la température, entre AmOHCO₃(s), Am₂(CO₃)₃(s) et NaAm(CO₃)₂(s). Les valeurs de constantes d'équilibre ajustées à chaque température suivent un développement du premier ordre en 1/T.

Une partie de ce travail a fait l'objet de publications :

EVIDENCE OF RADIOLYTIC OXIDATION OF ^{241}Am IN $\text{Na}^+ / \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ MEDIA. E. Giffaut and P. Vitorge, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol.294, 1993.

abstract

This paper examines Americium behaviour in Cl^- media at room temperature in connection with environmental and waste disposal programs. Most published values on U, Np, Pu and Am complexation in chloride media have been determined using extraction methods. Spectrophotometric techniques are not sensitive enough to prove actinide complexation by chloride, which is confirmed in this paper for Am(III) .

$\text{Am(OH)}_3(s)$, $\text{AmOHCO}_3(s)$, $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(s)$ or $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(s)$ solid phases can control the Am solubility, depending on the chemical conditions of the aqueous phase (usually PCO_2). ^{241}Am solubility is here found to be higher in NaCl 4M media than in NaCl 0.1 M (up to 3 orders of magnitude). Addition of a reducing agent (metallic iron) lowers the solubility. After a week, solubilities in NaCl 0.1 M and 4 M are similar. These results are consistent with Am(III) radiolytic oxidation to Am(V) , due to α radiations. Little evidence of Cl^- or mixed Cl^- - CO_3^{2-} complexes is found in these conditions. In Na^+ - OH^- - Cl^- media, $^{241}\text{Am(III)}$ oxidation had also been proposed. Slow kinetics of precipitation could induce experimental uncertainties.

ADJUSTMENT OF ACTIVITY COEFFICIENTS AS A FUNCTION OF CHANGES IN TEMPERATURE, USING THE SPECIFIC INTERACTION THEORY. E. Giffaut, P. Vitorge and H. Capdevila, Journal of Alloys and Compounds (accepté pour publication).

abstract

The aim of this work is to propose and to check approximations to calculate from only a few experimental measurements, ionic strength I and temperature T , influences on Gibbs' energy G , formal redox potential E and standard equilibrium constant K . Series expansions vs. T are first used: S and $C_p/2T^\circ$ are typically the first- and second-order terms in $-G$. In the same way, $-\Delta H$ and $T^2 \Delta C_p/2$ are the first- and second-order terms of $\text{Rln}K$ expansions vs. $1/T$. This type of approximation is discussed for E of the M^{4+}/M^{3+} , $\text{MO}_2^{2+}/\text{MO}_2^+$ and $\text{MO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{MO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ couples ($M = \text{U}$ or Pu) measured from 5 to 70°C, for the standard ΔG of some solid U compounds, calculated from 17 to 117°C, and for ΔC_p , ΔG and $\log K$ of the $\text{CO}_{2(aq)}/\text{HCO}_3^-$ equilibrium from 0 to 150°C. Excess functions X^{ex} are then calculated from activity coefficients γ : enthalpy H or heat capacity C_p adjustment as a function of I changes is needed only when the γ adjustment as a function of T changes is needed. The variations in the specific interaction theory coefficient ϵ with T are small and roughly linear for the above redox equilibria and for the mean γ of chloride electrolytes : first-order expansion seems enough to deduce ϵ , and then the excess functions G^{ex} , S^{ex} and H^{ex} , in this range; but second-order expansion is more consistent for estimation

of

C_p^{ex} .

NOTATIONS

R :	constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)
r :	$R \ln(10)$
k :	constante de Boltzman
e :	charge élémentaire
N_0 :	nombre d'Avogadro
λ :	longueur d'onde (nm)
P_{CO_2} :	pression partielle de $CO_2(g)$
V :	volume
P :	pression
T :	température ($^{\circ}C$ ou $^{\circ}K$)
T° :	température de référence
ΔT :	différence de température ($T - T^{\circ}$)
K :	Kelvin
$^{\circ}C$:	degré Celsius
ϕ :	pression osmotique
ρ :	densité
I :	force ionique (molaire ou molale)
ν_M :	coefficient stoechiométrique de M dans le sel $M_{\nu_M}X_{\nu_X}$
$C_p (\Delta C_p)$:	capacité calorifique (pour une réaction)
S (ΔS) :	entropie (pour une réaction)
H (ΔH) :	enthalpie (pour une réaction)
G (ΔG) :	enthalpie libre (pour une réaction)
E :	potentiel d'oxydo-réduction
X (ΔX) :	fonction thermodynamique C_p , S, H, G, E, $\lg K$ (pour une réaction)
\square :	fonction thermodynamique molaire partielle
X° :	X à la température de référence
X' :	$\partial X / \partial T$
X'' :	$\partial^2 X / \partial T^2$
X^{ex} :	fonction thermodynamique d'excès, qui représente la différence d'énergie entre solutions réelle et idéale.

K :	constante d'équilibre
β_i :	constante de formation d'un complexe à i ligand
K_s :	produit de solubilité
K_i° (β_i°, K_s°) :	constantes d'équilibre extrapolées à force ionique nulle
$C_{M(X)}$:	concentration totale de M au degré d'oxydation X
$[M]$:	concentration molaire de M (mol/l)
mM :	concentration molale de M (mol/kg H_2O)
μ_i :	potentiel chimique de l'ion i
a_i :	activité de i
a_s :	activité du solvant
a_{\pm} :	activité moyenne d'un électrolyte
a_{ef} :	activité d'un électrolyte faible
γ_i :	coefficient d'activité d'un ion i
γ_{\pm} :	coefficient d'activité moyen d'un électrolyte
γ_{ef} (γ_{efb}) :	coefficient d'activité d'un électrolyte faible
T.I.S. (TIS) :	théorie de l'interaction spécifique
D :	terme de Debye-Hückel
z_M :	charge de M
$\epsilon(i,j)$:	coefficient d'interaction spécifique de la T.I.S., entre les ions de charges opposées i et j
$e(i,j)$:	coefficient d'interaction spécifique de la T.I.S., calculé pour un électrolyte faible
$\Delta\epsilon$:	différence des coefficients d'interaction spécifique de la T.I.S., des produits et réactifs d'une réaction

INTRODUCTION

La France est actuellement le deuxième producteur mondial d'électricité d'origine nucléaire (OCDE*), et on prévoit en 15 ans une augmentation de la consommation électrique française de 40 à 75 %. Toute activité industrielle génère des déchets. Les déchets issus de la production d'énergie d'origine nucléaire sont fonction des choix technologiques : ils peuvent être constitués du combustible usé, ou des rebuts de retraitement du combustible (produits de fission et actinides mineurs). Dans les deux cas, des actinides mineurs seront présents dans les déchets radioactifs à vie longue (en France, il s'agit des catégories B, moyenne activité, et C, haute activité). Pour l'avenir, on étudie la possibilité de réduire la quantité de déchets radioactifs à vie longue en mettant au point un cycle du combustible incluant le retraitement poussé et la transmutation.

La gestion des déchets à vie longue doit prendre en compte leur comportement à long terme, en raison de leur activité et des importantes périodes radioactives des éléments qu'ils contiennent. Actuellement, tous les pays confrontés à ce problème étudient l'enfouissement au sein d'une couche géologique stable. En France, l'objectif principal des études actuellement menées sur la conception d'un stockage géologique de haute activité est l'optimisation de sa capacité à confiner les radionucléides sur une longue période de temps, ainsi que la validation des méthodes de prévision à long terme de l'évolution des caractéristiques de confinement. De telles études doivent s'appuyer sur la connaissance des processus de dégradation du stockage et être capables de modéliser un relâchement éventuel des radionucléides. Un objectif est de retarder cette migration. Les radionucléides risquent essentiellement d'être transportés par les eaux souterraines; la chimie en solution des radionucléides à vie longue, dont les actinides, est donc ici une donnée importante à la compréhension des phénomènes chimiques de rétention.

La chimie d'un élément est fonction des conditions d'oxydo-réduction, de la température, et de la nature et concentration des ions présents dans l'eau. Ainsi, les ions majeurs du milieu naturel déterminent en partie la spéciation des radionucléides. Parmi ces ions, les chlorures sont communs à toutes les eaux naturelles et y sont relativement concentrés. De plus, la chlorinité des eaux souterraines tend souvent à augmenter avec leur profondeur. Le problème posé par l'ANDRA* était de définir l'influence des chlorures dans deux hypothèses :

- d'une part dans les conditions concentrées d'un stockage en milieu salin qui était envisagé lorsque ce travail a été initié;
- d'autre part dans les conditions chimiques des eaux souterraines profondes régulées dans les autres milieux géologiques étudiés.

Dans ces hypothèses, notre objectif est de prévoir l'influence des chlorures sur le comportement chimique des éléments transuraniens.

Nous vérifierons par une étude bibliographique le faible pouvoir complexant des ions chlorure vis-à-vis des actinides. Détecter la complexation d'actinides demande donc l'emploi de fortes concentrations en chlorures : on risque alors de ne pas pouvoir négliger l'influence des chlorures sur la force ionique de la solution, même en rajoutant, comme cela se fait classiquement, des ions non-complexants (ClO_4^-). Ceci rend délicat l'interprétation des mesures de constantes de formation, et leur extrapolation aux conditions standard. Nous cherchons donc à préciser l'utilisation des coefficients d'activité pour des complexes faibles, afin de savoir s'ils permettent les corrections d'activité nécessaires au calcul des constantes de formation en milieu chlorure, pour éviter à en remesurer d'autres dans ce milieu.

On cherchera également à exploiter de façon critique les données publiées, pour vérifier leur cohérence, éventuellement les recalculer et préciser les mesures manquantes. Nous réaliserons alors une étude spectrophotométrique de complexation par les chlorures. Nous étudierons des transuraniens radiotoxiques à vie longue, Np, Pu et Am, aux degrés d'oxydation auxquels ils sont stables en solution, afin de pouvoir utiliser ces données pour les stockages géologiques, en milieu réducteur donc, et en cas de perturbation oxydante. Par soucis de cohérence avec les banques de données thermodynamiques, nous chercherons à extrapoler nos résultats aux conditions standard ($I=0$, $T=25^\circ\text{C}$, $P=1\text{atm}$), en utilisant les coefficients d'activité calculés précédemment. Nous vérifierons également ces calculs en réalisant des mesures à différentes forces ioniques.

Dans des conditions proches de celles de l'environnement chimique qui nous intéresse, les eaux atteignent des températures généralement supérieures à 25°C , de plusieurs dizaines de degrés. Les coefficients d'activité sont théoriquement fonction de la température, est-il alors indispensable de mesurer les équilibres chimiques à chaque température susceptible d'être atteinte par les eaux naturelles ? Pour limiter le nombre de paramètres empiriques introduits, nous tenterons de modéliser l'influence de la température sur les constantes de formation et les coefficients d'activité.

Dans les conditions susceptibles d'exister autour d'un stockage, il faut tenir compte des ions majeurs des eaux naturelles. En leur présence, les actinides sont généralement peu solubles, ce qui contribue d'ailleurs à leur confinement. Dans ce cas, différents anions sont en compétition pour la complexation des ions actinides : on peut alors prévoir par le calcul dans quelles conditions les anions du milieu naturel vont dissocier les complexes chlorure dont la stabilité est généralement déterminée en milieu acide (non-complexant). On ne peut, par contre, pas prévoir la formation éventuelle de complexes mixtes (par exemple $\text{M-CO}_3\text{-Cl}$). D'autre part, l'oxydation de Am(III) en milieu chlorure hydroxyde a été observée sous effet de la radiolyse [KIM87]. La solubilité de l'américium peut alors augmenter de plusieurs ordres de grandeur, ce qui est d'une grande importance pratique pour les stockages. Nous étudions la solubilité de l'américium pour vérifier si cette oxydation radiolytique existe encore en milieu

carbonate.

La nature de la phase solide contrôlant la solubilité de Am(III) en milieu hydroxo-carbonate est controversée. Une publication récente du laboratoire, basée sur des réinterprétations bibliographiques, propose une façon de contrôler la stabilité thermodynamique des solides $(Am)_i(OH)_j(CO_3)_k(s)$ [VIT92]. Nous nous appuyerons sur cette analyse pour la vérifier expérimentalement et définir nos modes opératoires pour l'étude de l'américium, en milieux $Na^+ / Cl^- / HCO_3^- / CO_3^{2-}$ en fonction de $[NaCl]$. Nous exploiterons les acquis plus anciens du laboratoire [ROB87] sur ce système en milieu $Na^+ / ClO_4^- / HCO_3^- / CO_3^{2-}$, pour comparer les milieux chlorure étudiés et perchlorate non-complexant, qui nous servira de référence pour notre étude sur l'influence des chlorures.

Les quelques mesures de solubilité qui ont été réalisées en fonction de la température, ont montré la difficulté à prévoir l'influence de T sur la stabilité des phases solides. Différents travaux [SIL84] ont montré que les calculs thermodynamiques ne sont généralement pas suffisants pour déterminer les concentrations à saturation des actinides en fonction de la température. Nous étudierons donc la solubilité de Am(III) en milieu $Na^+ / Cl^- / HCO_3^- / CO_3^{2-}$, pour des températures comprises entre 20 et 70°C. Nous chercherons ainsi à interpréter l'influence de la température sur ce système et à vérifier la validité de nos expressions des fonctions thermodynamiques, préalablement développées en fonction de la température.

L'ensemble de cette étude devra contribuer à préciser le rôle des chlorures sur la chimie des actinides dans l'environnement, des milieux chlorurés dilués à concentrés.

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economiques

ANDRA : Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs

I- CORRECTIONS DE MILIEUX APPLIQUEES AUX FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

La constante d'équilibre K s'étend à tous les types d'équilibre chimique, homogènes ou hétérogènes. Elle est particulièrement importante pour la prévision du comportement des radioéléments dans un stockage géologique, car elle permet de calculer les concentrations des principales formes chimiques des radioéléments dans un milieu donné. Les constantes d'équilibre (mais aussi les potentiels redox pour les équilibres d'oxydo-réduction) sont comparables entre elles, en corrigeant leur valeur des effets du milieu; on introduit alors un état de référence. On peut distinguer les effets dus au milieu en trois principales influences exercées sur les espèces présentes en solution : la composition de la solution, sa température et sa pression. L'état de référence définit généralement une solution de dilution infinie, à une température de 25°C et à pression atmosphérique. Nous étudions ici les deux premières influences; la pression devrait exercer une influence moindre dans le cadre des études de chimie en solution sur le stockage géologique de déchets radioactifs. Les limites de cette étude sont définies par les conditions du stockage, que nous essayerons de cerner par la suite.

La proportion des différentes espèces en solution est fonction de la "concentration électrique" de la solution, c'est-à-dire de la force ionique (*fonction de la composition de la solution*). Plusieurs théories calculent les coefficients d'activité des espèces, en fonction de la force ionique. Ces calculs sont approchés. Afin d'extrapoler les valeurs de $\lg K$, ou E , nous devons choisir une théorie, et en définir les limites d'application.

$\lg K$ et E sont le plus souvent mesurés à température constante (*par exemple 20°C ou 25°C*). Or, la température influe directement sur la "spéciation". Les températures imposées par la profondeur d'un site de stockage (*de l'ordre de 50°C*), et la chaleur dégagée par les "colis" de déchets, définissent un domaine d'étude allant de 40° à 100°C. Nous proposons ici un calcul, a priori, de $\lg K$ et d'autres fonctions thermodynamiques, à toute température, sur un domaine accessible à la chimie en solution ($T \leq 100^\circ\text{C}$, $P = 1\text{atm}$).

Enfin, à partir de nos conclusions, nous proposons une correction de milieu pour les fonctions thermodynamiques : nous développons des équations qui extrapolent les fonctions thermodynamiques à toute force ionique et température du domaine prédéfini, à partir de données établies à l'état de référence.

I/A CORRECTION DE FORCE IONIQUE POUR UN ELECTROLYTE FAIBLE

Dans un premier temps, nous rappelons quelques bases thermodynamiques, en différenciant les grandeurs exactes (mesures directes) des grandeurs approchées. Les mesures de constantes d'équilibre de complexation, K , ou d'oxydo-réduction, E , servent à comparer la validité des approximations énoncées par diverses théories qui permettent de les calculer à différentes forces ioniques. Pour cela, nous soulignons les limites d'application et les erreurs générées par chaque théorie. Nous étudions particulièrement les corrections de force ionique dans le cas d'équilibres de complexation, notamment dans le cas de complexes faibles (*tels que les chlorures*). Nous recherchons un domaine de validité allant des forces ioniques élevées du milieu expérimental ($I \leq 4 \text{ mol/kgH}_2\text{O}$) à l'état de référence (dilution infinie). Nous choisissons une théorie pour la suite de nos calculs.

Remarque : Les études de migration des espèces solubles, hors d'un stockage géologique, sont généralement réalisées à faible force ionique, c'est-à-dire après extrapolation des données expérimentales.

I/A-1 Rappels sur les corrections de force ionique :

Dans les solutions non-idéales (i.d. force ionique non nulle), c'est l'activité et non la concentration stœchiométrique qui est la mesure de l'action d'une espèce chimique. L'activité du constituant i , a_i , tient compte d'interactions telles que celle des molécules du solvant, de l'effet d'hydratation, de l'attraction électrostatique entre ions pour les électrolytes. Le passage de la concentration du constituant i , grandeur expérimentale connue à l'activité se calcule en introduisant un coefficient d'activité

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i} \quad \text{ou} \quad Y_i = \frac{a_i}{c_i} \quad (\text{IA.1})$$

où m et c sont respectivement les concentrations du constituant i en molalité ($\text{mol/kgH}_2\text{O}$) et en molarité (mol/l).

L'activité d'un électrolyte $M_{\nu_M} X_{\nu_X}$ est égale à

$$a = (a_M)^{\nu_M} (a_X)^{\nu_X} \quad (\text{IA.2})$$

L'activité des ions de charge positive peut être différente de celle des ions de charge opposée, dans une solution concentrée. L'électroneutralité de la solution ne suffit pas alors à déterminer le coefficient d'activité de chaque ion individuellement, γ_i . Les notions d'activité "géométrique moyenne" et de coefficient d'activité "stœchiométrique" (ou "moyen") sont nécessaires pour déterminer l'activité de l'électrolyte dans son ensemble

$$a_{\pm} = ((a_M)^{\nu_M} (a_X)^{\nu_X})^{1/(\nu_M + \nu_X)} \quad (\text{IA.3})$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} \quad (\text{IA.4})$$

Les activités peuvent être remplacées par des grandeurs accessibles expérimentalement (*par exemple, la concentration (AI.1), ou l'activité du solvant : Annexe I*), en extrapolant à un milieu infiniment dilué. La mesure d'une de ces grandeurs permet de calculer les coefficients d'activité moyens, en se ramenant aux conditions réelles de mesures.

Si la valeur de l'activité "moyenne" d'un électrolyte est accessible par l'expérience, nous avons vu qu'il n'est pas possible d'en déduire les activités des ions individuels, a_i (IA.2). Or, ces grandeurs sont nécessaires aux études de spéciation en solution qui utilisent les lois d'action de masse pour déterminer les espèces chimiques présentes dans un milieu donné. Il faut alors extrapoler les grandeurs de mesure, $\lg K$ ou E , à ce milieu. Des théories proposent de calculer les coefficients d'activité individuels, γ_i , sous la forme d'expressions analytiques. Ces expressions modélisent le coefficient d'activité d'un ion individuel en termes empiriques représentant les interactions de i avec les autres ions présents. La décomposition, plus ou moins fine, de ces interactions définit le nombre de termes compris dans l'expression.

Les modèles de calcul d'activité sont donc des développements de viriels : les théories les plus en accord avec les mesures sont logiquement celles qui introduisent le plus grand nombre de paramètres à ajuster. Nous sélectionnons ici une de ces théories, avec pour but d'exploiter les données sur les équilibres chimiques (solubilité, complexation, etc.), à des concentrations allant du milieu expérimental (force ionique généralement élevée) au milieu de référence (dilution infinie).

I/A-2 Choix d'une théorie et limites d'application :

Les diverses théories calculent également les coefficients d'activité moyens. Nous pouvons donc comparer les validités respectives de plusieurs théories, par confrontation des résultats de mesure et des valeurs calculées de γ_{\pm} . Cette étude a été réalisée par de nombreux auteurs (nous citons par exemple [CHA90], [KHO86], [LIN82], [RIG89b], [TIA85], [TOR86]).

Nous présentons quelques théories, dans le cas simple d'un électrolyte en solution, dans un ordre croissant du degré du développement du viriel. Nous soulignons brièvement le domaine de validité et les principaux problèmes existants pour chacune d'elles, dans le but de justifier notre choix.

* Les théories de correction de milieux utilisent, généralement, la loi limite de Debye-Hückel ([DEB23])

$$\lg(\gamma_i) = - z_i^2 \left(\frac{A \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \right) \quad (\text{IA.5})$$

où z_i est la charge de l'ion i ,

où A et B sont des paramètres qui dépendent de la nature du solvant, et a_i est le rayon de l'ion i solvaté qui est souvent considéré constant. A cette approximation près, ces paramètres sont donc indépendants de l'ion i et sont classiquement répertoriés en fonction de la température. I est la force ionique qui est la "concentration électrique" de la solution, fonction de la concentration, m_i (mol/kg_{H₂O}), de chaque ion en solution

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{IA.6})$$

L'équation (IA.5) modélise les interactions électrostatiques, à longue distance, entre l'ion i et les autres ions présents. Toute autre interaction est négligée, car la théorie tient compte d'ions éloignés entre eux : la loi de Debye-Hückel n'est valide que pour les solutions très diluées ($I < 0,05 \text{ mol/kgH}_2\text{O}$).

* Le modèle de Davies ([DAV38])

$$\lg(\gamma_i) = -0,5102 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I \right) \quad (\text{IA.7})$$

est une correction empirique de l'équation de Debye-Hückel, sous la forme d'une fonction de la force ionique. Toutefois, la théorie n'est plus correcte à force ionique élevée et n'augmente pas sensiblement le domaine de validité de (IA.5) ($I < 0,25 \text{ mol/kgH}_2\text{O}$).

* La théorie de l'interaction spécifique (TIS), ou théorie de Brönsted-Guggenheim-Scatchard

$$\lg(\gamma_i) = -z_i^2 \left(\frac{A \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \right) + \varepsilon_{(i,j)} m_j \quad (\text{IA.8})$$

est une extension de la théorie de Debye-Hückel. Elle tient compte des interactions, à courtes distances, des ions deux à deux, de charges opposées. Le paramètre empirique, ε , est spécifique à un couple d'ion (i,j) et on néglige en première approximation ses variations avec la force ionique. Toutefois, il s'avère souvent difficile de déterminer les $\varepsilon_{(i,j)}$, car ils ne sont pas réellement indépendants de I . Il s'agit d'un développement au premier ordre; donc les interactions "spécifiques" sont symétriques ($\varepsilon_{(i,j)} = \varepsilon_{(j,i)}$). Le domaine de validité de (IA.5) est étendu sensiblement ($I < 4 \text{ mol/kgH}_2\text{O}$).

* La théorie de Pitzer ([PIT73]) est un développement d'ordre 2 (en m). Pitzer apporte des modifications à la loi limite de Debye-Hückel, de façon à amener le calcul des répulsions à des valeurs plus proches des données expérimentales. Par une démarche empirique, il introduit des termes d'interactions ions-ions (interactions à trois ions), ce qui fait disparaître la symétrie rencontrée dans la TIS.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & -z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+1,2\sqrt{I}} + \frac{2}{1,2} \ln(1+1,2\sqrt{I}) \right) A^\phi \\ & + (2\beta^0 + \frac{\beta^1}{2I} (1 - e^{-2\sqrt{I}} (1 + 2\sqrt{I} - 2I))) m + \frac{3}{2} C^\phi m^2 \end{aligned} \quad (\text{IA.9})$$

où β^0 et β^1 sont des paramètres empiriques, influents respectivement aux forces ioniques élevées (id ε de la TIS) et aux faibles forces ioniques; C^ϕ n'exerce qu'une faible correction, aux forces ioniques les plus fortes; A^ϕ est un paramètre d'interaction électrostatique (id loi limite de Debye-Hückel) et peut être calculé

$$A^\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_o \rho_w}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^{3/2}$$

où N_o est le nombre d'Avogadro, ρ_w est la densité du solvant (eau), e est la charge élémentaire électronique, D est la constante diélectrique du solvant (eau), k est la constante de Boltzman et T est la température absolue.

Cette théorie décrit précisément les résultats expérimentaux sur un large domaine de force ionique, mais nécessite l'ajustement de nombreux paramètres (A^ϕ , β° , β^1 , C^ϕ). Hormis A^ϕ , ces paramètres doivent être ajustés pour chaque ion. D'autre part, l'ajustement des paramètres β^i peut poser problème, car ils sont souvent corrélés ([PIT73]). β^1 est surtout influent aux faibles forces ioniques, ce qui est une source d'incertitude, car β^1 doit alors être ajusté à partir de résultats expérimentaux mesurés à faible force ionique, c'est-à-dire avec peu de précision.

Le domaine de validité dépend de l'électrolyte, mais s'étend souvent à des concentrations élevées.

Deux théories semblent satisfaire au calcul de coefficient d'activité, entre 0 et 4 mol/kg_{H₂O} (IA.8) et (IA.9). La théorie de Pitzer a été beaucoup utilisée, ces dernières années, car elle est la plus précise. De nombreux coefficients de Pitzer sont publiés pour des électrolytes. En revanche, il existe très peu de données concernant les espèces complexées des équilibres en solution. L'utilisation de (IA.9) devrait donc commencer par l'ajustement des coefficients empiriques, pour chaque nouvelle espèce étudiée (*ce qui n'est, par ailleurs, pas toujours possible*).

La TIS a été récemment utilisée pour le calcul des coefficients d'activité des équilibres en solution de l'uranium [GRE92]. Son unique paramètre ajustable peut être calculé avec peu de valeurs expérimentales (deux au minimum). A partir de détermination de constantes ($\lg K$, $E'_{ox/red}$) à différentes forces ioniques, les travaux du laboratoire ont montré la validité de la théorie pour des transuraniens (Np, Pu, Am). La TIS semble être un bon compromis entre la précision et une relative simplicité d'emploi. Au préalable, nous soulignons différentes limites à l'application de cette théorie.

Erreurs liées à l'application de la TIS :

D'après l'équation de la TIS (IA.8), où $\epsilon(i,j)$ est constant en fonction de la force ionique, la valeur de $\epsilon(i,j)$ est directement accessible par régression linéaire de

$$\lg \gamma - z_i^2 D = f(m) \quad (IA.10)$$

En pratique, les mesures de constante d'équilibre, en fonction de I , permettent d'ajuster $\Delta\epsilon$, lorsque le milieu est défini par un sel en forte concentration, d'après

$$\lg K - \Delta z^2 D = f(m) \quad (IA.11)$$

Un calcul de régression suivant (IA.11) détermine $\lg K(I=0)$ et $\Delta\epsilon$. Nous soulignons qu'il n'est pas possible de dissocier l'ajustement de ces deux grandeurs : l'incertitude sur $\Delta\epsilon$ est directement reportée sur les valeurs de $\lg K^\circ$. Ceci explique en partie des écarts entre les valeurs de constantes à force ionique nulle. Une autre source d'erreur vient de la corrélation du coefficient de Debye-Hückel, Ba_i , au coefficient d'interaction spécifique, ϵ . Afin d'en faire abstraction, nous retenons la valeur [GRE92] : $Ba_i \cdot 1,5$.

- Limite aux forces ioniques élevées :

La théorie de l'interaction spécifique peut être utilisée sur un domaine qui dépend de la charge des ions réactifs. Le terme d'interaction spécifique corrige les approximations électrostatiques négligées dans le terme de Debye-Hückel; toutefois, cette correction est insuffisante pour les ions de charge élevée.

La limite de 4 mol/kg_{H₂O} peut être expliquée par le comportement des coefficients d'activité en fonction de la force ionique ou de la concentration (voir Figure I.3) : $\lg\gamma_{\pm}$ varie (diminution) beaucoup aux faibles forces ioniques, puis a un comportement linéaire en fonction de I, pour les plus fortes concentrations (*modélisé par le terme d'interaction spécifique*). L'état standard étant classiquement fixé à force ionique nulle, la TIS doit rendre compte des fortes variations de $\lg\gamma_{\pm}$ aux forces ioniques les plus faibles. Par conséquent, l'hypothèse d'un paramètre $\varepsilon_{(i,j)}$ indépendant de la force ionique est une approximation valable sur un domaine limité. Ainsi, un autre paramètre $\varepsilon_{2(i,j)}$ peut être calculé pour un même couple d'ions (i,j), en tenant compte d'un domaine de force ionique différent. Suivant le domaine de force ionique étudié, le paramètre empirique de la TIS peut ne pas être indépendant de I; une extension de la théorie définit **[CIA80]**

$$\varepsilon \cdot \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \lg(I)$$

Cette ambiguïté sur l'ajustement de $\varepsilon_{(i,j)}$ est une importante source d'erreur. Afin d'optimiser l'extrapolation de la TIS, d'une force ionique à une autre, les ε doivent être ajustés sur le même intervalle de force ionique : par exemple, une extrapolation de 4 mol/kg_{H₂O} à dilution infinie, doit utiliser des ε ajustés à partir de données mesurées jusqu'à 4 mol/kg_{H₂O}. Nous devons donc contrôler l'origine des ε utilisés, et parfois les redéterminer en fonction des conditions à étudier.

- Erreur liée aux modes opératoires :

La détermination de constantes d'équilibre, ou de potentiels redox, est souvent menée à force ionique constante. Par approximation, la force ionique est imposée par les espèces majoritaires; pour les études de complexation (ou d'oxydo-réduction), on ajoute un électrolyte inerte à la réaction étudiée, en plus des espèces complexantes, afin de stabiliser certaines espèces mais aussi pour maintenir la force ionique constante, indépendamment de la réaction. Ainsi, les ions perchlorates sont souvent utilisés pour leur faible pouvoir complexant. Dans le cas où i est un cation, on calcule des paramètres $\varepsilon_{(i,\text{ClO}_4^-)}$ quand les autres anions sont en concentration négligeable. Lorsque la concentration d'un ligand n'est plus négligeable, le calcul des différents $\varepsilon_{(i,j)}$ est délicate : il faut déterminer les concentrations des différents anions j les unes par rapport aux autres. Autrement, l'équation (IA.11) ne permet pas de déterminer les coefficients d'interaction spécifique liés à la réaction, sans approximation supplémentaire. Ceci donne lieu à des approximations variées, et donc à des écarts sur certaines valeurs de $\varepsilon_{(i,j)}$. L'ajustement des $\varepsilon_{(i,j)}$ dépend donc du mode opératoire avec lequel on mesure les coefficients d'activité (i.d. $\lg K$ ou E). Ce problème est important lorsque les $\varepsilon_{(i,j)}$ sont déterminés à partir de mesures d'origines diverses (*cas des études de bibliographie*). Par exemple, dans le cas d'études de complexation par les chlorures, les interactions avec les chlorures sont négligées lorsqu'un sel perchlorate est employé en sel inerte, mais tous les milieux employés sont assimilés pour appliquer l'équation (IA.11).

I/A-3 Calcul du coefficient d'activité moyen par la TIS : CAS D'UN ELECTROLYTE FAIBLE

Le calcul du coefficient d'activité moyen est généralement fait avec une hypothèse d'électrolyte fort (voir Annexe 2). L'expression de la TIS néglige les perturbations dues aux nouvelles interactions entre ions. En fait, les coefficients d'interaction spécifique, ϵ , sont ajustés à partir de mesures de coefficients d'activité globaux, qui comprennent les interactions de toutes les espèces présentes en solution. Cette approximation peut être délicate lors d'études de complexation avec des ligands à faible pouvoir complexant.

Dans le but d'augmenter le domaine de validité de la théorie de l'interaction spécifique, nous examinons l'influence d'une nouvelle espèce en solution. La présence d'un complexe MX_i est étudiée ici afin de déterminer son influence sur le calcul du coefficient d'activité moyen, et ensuite de l'introduire dans l'expression de la TIS. Nous proposons un calcul du coefficient d'activité d'un électrolyte $\text{M}_{\nu_M}\text{X}_{\nu_X}$ faible, après avoir rappelé le calcul de γ_{\pm} dans le cas d'un électrolyte fort (voir Annexe 2).

En tenant compte de nouvelles espèces (chargées) dans la solution, nous proposons une expression étendue de la TIS, que nous appelons TISef (i.d. électrolyte faible).

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\text{ef}} = & - \frac{1}{(\nu_X + \nu_M)} (\nu_M z_M^2 + \nu_X z_X^2) D(I) + \frac{\nu_M}{(\nu_{X_1} + \nu_M)} e^{(M-X)} m_X + \frac{\nu_{X_1}}{(\nu_{X_1} + \nu_M)} e^{(X-M)} m_M \\ & + \frac{\nu_{MX}}{(\nu_{X_2} + \nu_M)} \sum_i e^{(M-MX_i)} m_{MX_i} + \frac{\nu_{X_2}}{(\nu_{X_2} + \nu_M)} \sum_i e^{(X-MX_i)} m_{MX_i} \end{aligned} \quad (\text{IA.12})$$

Remarque : Un des deux derniers termes (termes en MX_i) est inutile suivant que MX_i est anionique ou cationique, car on néglige les coefficients d'interaction spécifique entre ions de même charge.

Nous examinons ici le cas simplifié et le plus probable, où un unique complexe, cationique (*cas des actinides en milieu chlorure*), se forme en solution : $i = 0$ et 1 pour MX_i :

$$(\nu_X + \nu_M) \lg \gamma_{\text{ef}} = -(\nu_M z_M^2 + \nu_X z_X^2) D(I) + (\nu_M m_X + \nu_X m_M) e^{(M-X)} + \nu_X m_{MX} e^{(X-MX)} \quad (\text{IA.13})$$

L'équation (IA.12) est composée du développement de la TIS pour γ_{\pm} et d'un nouveau terme dû aux interactions du complexe MX . Cette nouvelle expression contient deux coefficients correctifs ($e^{(M-X)}$ et $e^{(X-MX)}$) qu'il reste à déterminer : ces $e^{(M-X)}$ peuvent être différents des $\epsilon^{(M-X)}$ de la TIS, car ils ne prennent pas en compte les mêmes interactions. L'ajustement des $\epsilon^{(M-X)}$ de la TIS est en effet réalisé à partir de mesures qui comprennent un certain degré de complexation. Nous remarquons toutefois que l'expression du terme électrostatique reste inchangée : seule, la force ionique change avec l'apparition d'une troisième espèce. Ceci montre une incohérence dans nos calculs, que nous attribuons à l'emploi a priori de

la loi d'action de masse (voir Annexe 2). Il n'est donc pas démontré que γ_{ef} ait la signification physique de γ_{\pm} ($RT \ln \gamma_{\pm}$: énergie nécessaire pour passer de la solution idéale à la solution réelle).

- Ajustement des paramètres empiriques :

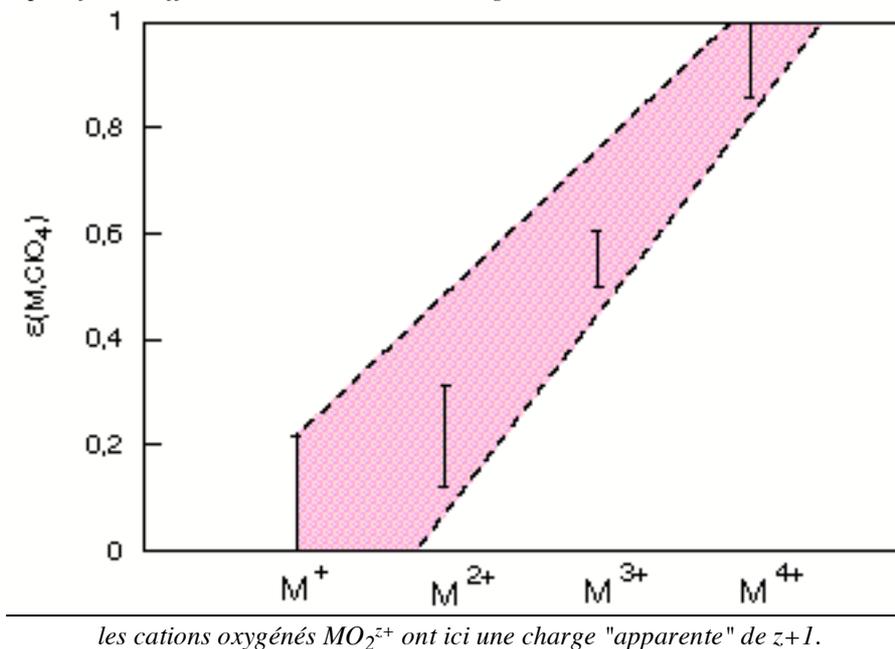
Nous calculons $\epsilon(M-X)$ et $\epsilon(X-MX)$, ainsi que la valeur de constante de complexation β° à force ionique nulle (*qui détermine la proportion d'ions complexés MX*), en utilisant les données publiées pour différents électrolytes MX_i ($i = 1$ à 4). L'équilibre de complexation et l'expression (IA.13) de la TISef sont pris en compte, en employant la procédure SIMPLEX [CAC89]. Par un calcul itératif de β° , des concentrations des espèces en solution (pour un électrolyte MX : m_X , m_M et m_{MX}), nous déduisons $\epsilon(M-X)$ et $\epsilon(X-MX)$ et calculons les γ_{ef} en fonction de la force ionique (voir algorithme : Annexe 2). L'équation (IA.13) est équivalente à un modèle d'électrolyte fort pour les valeurs de β faibles (comportement en M-X) et fortes (comportement en MX-X). Entre ces deux comportements extrêmes, un couple ($\epsilon(M-X); \epsilon(X-MX)$) est ajusté. Cela correspond chimiquement au domaine de coexistence des espèces M, X et MX en solution. Il s'agit du domaine de validité de ce nouveau développement de la TIS. Mais il y a trop peu de $\epsilon(X-MX)$ définis dans la littérature pour les comparer aux résultats proposés.

- Application numérique et discussion :

Dans le cas où une nouvelle espèce (complexe) se forme, le coefficient empirique de la TIS varie suivant deux causes :

- d'une part, la nouvelle espèce génère des interactions à grande distance, qui lui sont spécifiques. Le terme de second viriel doit alors en prendre compte pour conserver sa signification physique.
- d'autre part, la formation d'un complexe entraîne des variations de la charge des ions en solution et par conséquent des forces électrostatiques. Ces interactions sont prises en compte par le terme de Debye-Hückel; il est cependant possible que le terme de Debye-Hückel ne tienne pas compte de l'ensemble des interactions de ce type [RIG89]. Afin de vérifier cette hypothèse, nous présentons l'ensemble des cations, dont les $\epsilon(M, ClO_4)$ sont connus, en fonction de leur charge (voir Figure I.1).

Figure I.1 : coefficients d'interaction spécifique publiés [GRE92] en fonction de la charge du cation M . M^{z+} tient compte de l'ensemble des cations de charge $z+$, dont $\epsilon(M,ClO_4)$ est connu. Les plages correspondent aux variations des ϵ respectifs des différents cations de même charge.

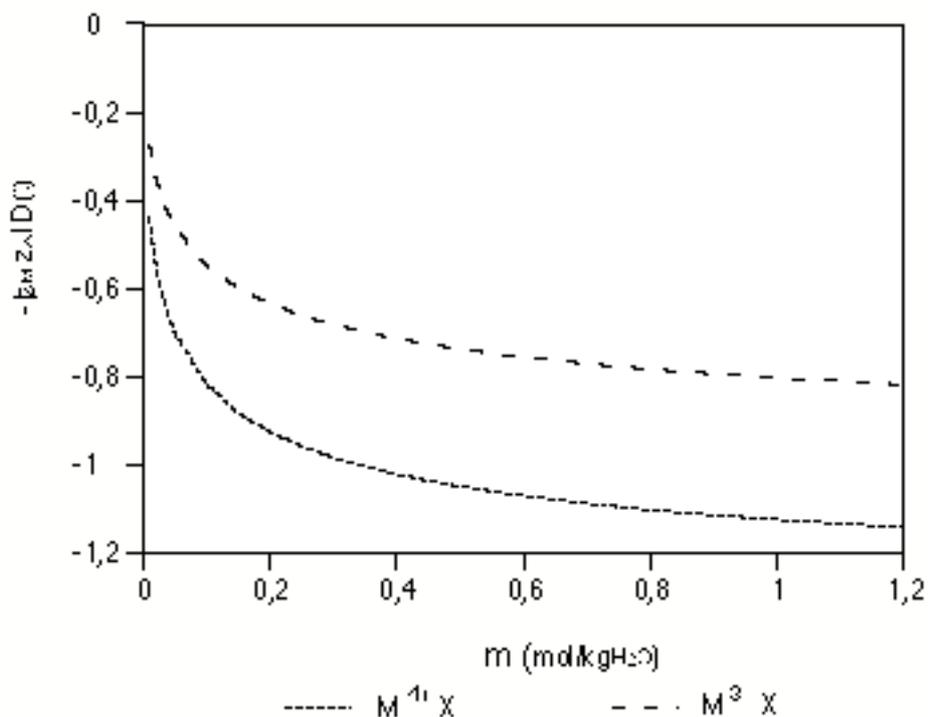


Nous constatons une augmentation générale des ϵ en fonction de la charge du cation métallique (voir Figure I.1). La corrélation des coefficients d'interaction spécifique de la TIS, avec la charge des cations métalliques auxquels ils se rapportent, montre que le terme de Debye-Hückel néglige une partie des interactions électrostatiques. Ainsi, la détermination empirique de ϵ implique que le second viriel de la TIS corrige également une partie de ces forces. On s'attend alors à des variations de ϵ avec la formation de complexe faible MX qui sont de charge inférieure à M . Nous allons ici discuter de ces variations dans le cadre des calculs d'activité de complexes chlorure faibles.

Nous avons comparé les corrections de force ionique de la TIS et de l'expression (IA.13) sur de multiples électrolytes, et nous présentons ici graphiquement un exemple : l'électrolyte $ThCl_4$. Ce choix se justifie par la stabilité du complexe $ThCl^{3+}$ qui devrait apparaître dans notre calcul. D'autre part, la TIS est peu satisfaisante pour les électrolytes très chargés (MX_i avec $i \geq 3$).

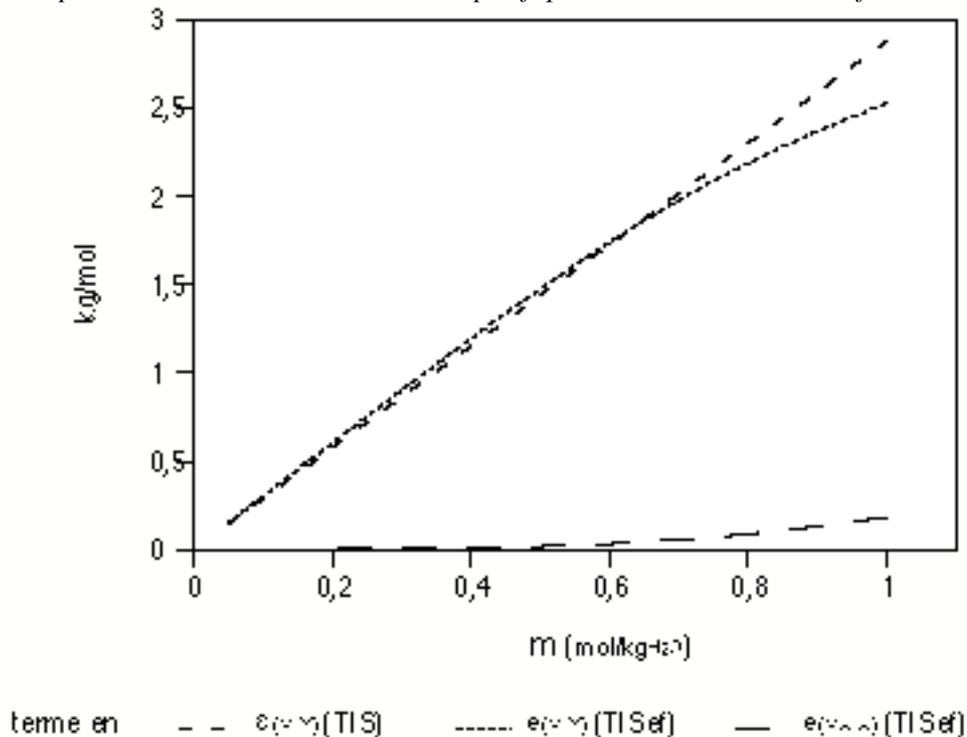
La prise en compte d'une espèce complexée change le calcul de la force ionique, et donc influe sur le terme électrostatique du développement de la TIS. Ce terme, qui correspond à la correction de Debye-Hückel, est la contribution principale dans le calcul de γ_{\pm} de la TIS. La présence d'un complexe a donc une influence prépondérante sur le calcul de γ_{ef} , du fait de l'apparition d'une charge $((z-1)+)$, à partir d'une espèce chargée $z+$ (voir Figure I.2).

Figure I.2 : Comparaison des termes de Debye-Hückel (TIS), calculés pour des électrolytes MX, avec M chargé 3+ et 4+.



Nous calculons les contributions du second viriel de la TIS et de la TISef pour ThCl₄. Les termes en ϵ et e sont comparés en fonction de la concentration (Fig. IA.2).

Figure I.3 : Comparaison des termes d'interaction spécifique de la TIS, et de la TISef.



Le terme en $\epsilon(X-MX)$ devient non négligeable pour les concentrations les plus importantes, tandis que le terme en $\epsilon(M-X)$ diminue vis-à-vis du terme de la TIS (voir Figure I.3). Cela indique que l'unique terme $\epsilon(M-$

X) de la TIS prend en compte globalement la correction due à une formation de complexe. Nous notons que ϵ prend, dans ce cas, la signification physique d'un coefficient d'interaction global à la solution, et n'est plus limité aux interactions entre M et X.

En tenant compte des nouvelles interactions à courtes distances (*i.d. non-électrostatiques*), nous augmentons le domaine de validité de la TIS, aux concentrations élevées. Mais le développement de la TISef (IA.12) fait apparaître une incohérence car il ne fait pas varier la partie électrostatique des interactions, tout en introduisant une nouvelle espèce chargée (z-1). D'autre part, nous soulignons ici que la TIS rend difficilement compte des corrections aux faibles forces ioniques pour des espèces très chargées, telles que ThCl^{3+} (voir Figure I.4). En effet, c'est le terme électrostatique de Debye-Hückel qui est prédominant à faible force ionique : celui-ci ne prend en compte que les interactions électrostatiques des ions issus de la dissociation de(s) l'électrolyte(s) étudié(s). Or les espèces fortement chargées peuvent créer des paires d'ions, qui sont des associations de type électrostatique ("association de Bjerrum") qui constituent une perturbation au modèle. Cette interaction à faible force ionique correspond à un problème d'électrolyte faible lorsque l'association électrostatique est suffisante pour créer une liaison chimique. Nous comprenons alors qu'il ne suffit pas de corriger le terme correctif des interactions spécifiques de la TIS pour améliorer le calcul d'activité pour un électrolyte faible.

Deux coefficients d'interaction spécifique, $e(X-M)$ et $e(X-MX)$, peuvent être nécessaires pour bien rendre compte du comportement de γ_{ef} d'un électrolyte faible. Nos ajustements de $e(X-M)$ et $e(X-MX)$ ont montré deux comportements limites : un cas où seuls M et X sont en solution; l'autre cas où ce sont MX et X. Nous calculons alors des coefficients d'activité fictifs, qui correspondent à la détermination d'un γ_{\pm} pour les électrolytes forts M-X et (MX)-X, par la TIS. Le coefficient d'activité global de la solution, γ_{efb} , devient alors une fonction de ces deux coefficients d'activité moyens, pondérés du paramètre

$$\alpha = \frac{[MX]}{[M]_{\text{tot}}}$$

$$\text{où } [M]_{\text{tot}} = [M] + [MX]$$

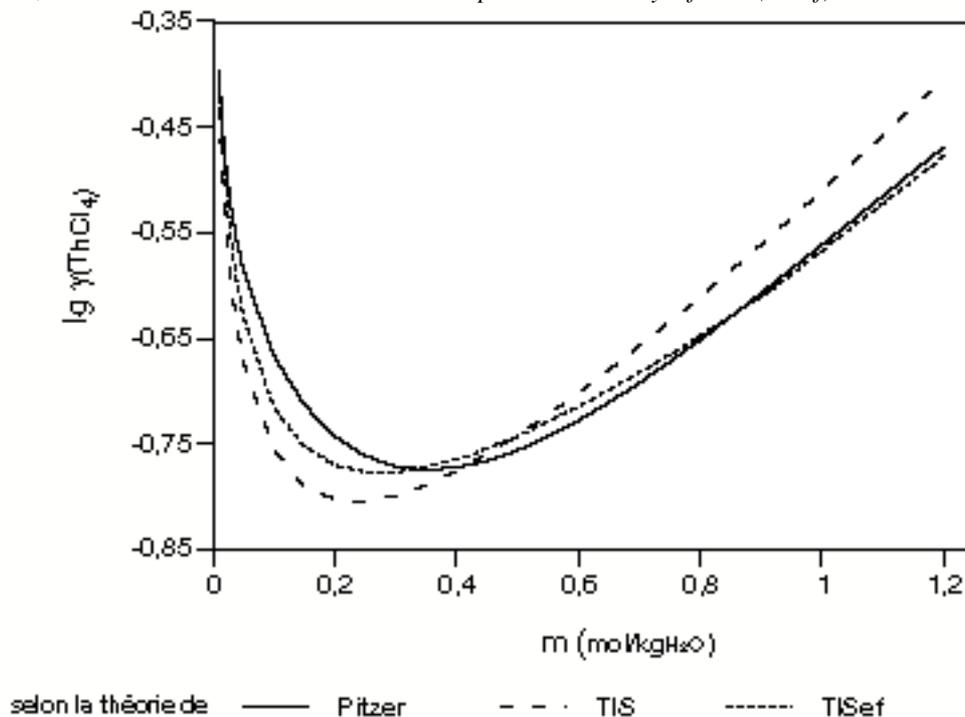
Le paramètre ajustable α rend compte de l'équilibre chimique en solution et dépend donc de la concentration de l'électrolyte faible. Cette association de deux comportements que nous avons estimés comme deux extrêmes, peut s'écrire suivant l'équation :

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{efb} = & \left[- \frac{1}{(v_{X_1} + v_M)} (v_M z_M^2 + v_{X_1} z_X^2) D(I_1) + e_1 m \right] (1-\alpha) \\ & + \left[- \frac{1}{(v_{X_2} + v_{MX})} (v_{MX} z_{MX}^2 + v_{X_2} z_X^2) D(I_2) + e_2 m \right] \alpha \end{aligned} \quad (\text{IA.14})$$

Nous conservons les mêmes hypothèses que le développement de l'équation (IA.12), mais en estimant la contribution d'une nouvelle espèce MX sur les interactions électrostatiques. Cette dernière expression semble plus satisfaisante que (IA.12) aux faibles forces ioniques, mais aucune des deux expressions ne peut être démontrée rigoureusement à partir des lois de la thermodynamique. Il n'est en particulier pas dit quelle relation existe entre γ_{efb} et $a_{\text{H}_2\text{O}}$. Nous comparons la validité de nos calculs, en calculant les coefficients

d'activité de ThCl_4 en fonction de la force ionique, par les théories de Pitzer, de la TIS et de sa variation, TISef (voir Figure I.4).

Figure I.4 : Calcul du coefficient d'activité moyen de ThCl_4 . Comparaison des résultats obtenus en utilisant les théories de Pitzer, de la TIS et du modèle de la TIS étendu pour un électrolyte faible (TISef).



Conclusion

Nous avons montré que l'existence d'espèces complexées en solution n'est pas explicitement prise en compte dans le calcul du coefficient d'activité moyen de la TIS, qui emploie classiquement un modèle d'électrolyte fort. Néanmoins, nous avons vérifié que le paramètre de la TIS, ϵ , intègre grossièrement les hypothèses envisagées ici, du fait de sa détermination empirique. Il perd, dans ce cas, sa signification physique initiale. Nous avons étudié l'influence d'une nouvelle espèce lors d'une correction de force ionique. A partir de l'équation de Gibbs-Duheim, cette contribution est prise en compte et aboutit à un nouveau développement de la théorie de l'interaction spécifique, en ajoutant un second terme empirique au second viriel (voir Annexe 2). Les différents coefficients introduits sont difficiles à déterminer; ils sont en effet étroitement liés, en raison de leur appartenance au second viriel de la TIS. Leur découplage peut apparaître dans ces conditions arbitraire par l'utilisation de la loi d'action de masse. Néanmoins, les coefficients e introduits par les nouveaux développements restent cohérents avec les conditions extrêmes, pour lesquelles les corrections conjointes de $e(M,X)$ et $e(MX,X)$ sont égales à celle de $\epsilon(M,X)$ lorsque $[M] \gg [MX]$ et $[M] \ll [MX]$. Les nouvelles expressions du coefficient d'activité d'un électrolyte faible (IA.12, IA.14) sont en meilleur accord avec les mesures de γ_{\pm} , d'une part aux concentrations élevées nécessaires à l'étude des complexes faibles, et d'autre part aux faibles forces ioniques pour les espèces fortement chargées. Cependant, l'intérêt de ce développement dépend de la précision des mesures : la précision apportée ici est souvent supérieure à la précision associée aux mesures de constantes d'équilibre.

I/B INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES :

Nos calculs ont pour but de proposer une équation permettant de calculer l'enthalpie libre G (c'est-à-dire E ou $\ln K$) à toute température (entre 0 et 100°C), à partir de données expérimentales ou établies dans la littérature.

Dans un premier temps, nous présentons différentes approches de ce calcul, développées dans la littérature. Nous tentons de souligner les problèmes inhérents à ces calculs et de retenir certains choix pour notre travail.

Les influences de la température et de la pression sont découplées et la pression est considérée constante. Dans ces conditions, les fonctions thermodynamiques sont liées entre elles par des équations différentielles en T (voir Annexe 4).

Remarque préalable : Nous voulons être cohérent avec les bases de données existantes, afin de calculer ces données à différentes températures. Pour cela, nous choisissons de rester à une pression constante de 1 atmosphère. Or, il peut être difficile de découpler la température de la pression, dans les modes opératoires (problèmes d'évaporation, ou de pression de vapeur). Ce choix, retenu dans le cadre d'études sur les stockages géologiques, limite donc le domaine de température ($T < 100^\circ\text{C}$). Afin d'étudier ce domaine, nous utiliserons parfois dans ce chapitre, des données mesurées à des températures supérieures (id à $P \neq 1 \text{ atm.}$). Nous montrerons ainsi que la pression exerce bien une faible influence dans nos conditions, et que nos calculs sont bien valides entre 0°C et $\sim 100^\circ\text{C}$. Nous citons ici les travaux de Monnin sur l'influence de la pression [MON90].

Nous recherchons ainsi une expression de G , en fonction de C_p et de T . La résolution des relations thermodynamiques exactes est souvent impossible, en absence d'hypothèse simplificatrice. Nous étudions particulièrement le comportement de C_p , afin de valider certaines hypothèses, en accord avec les résultats de chimie en solution.

Différentes relations thermodynamiques (voir Annexe 4) associent les autres fonctions thermodynamiques entre elles. Nous appliquons la même démarche que sur G , à certaines fonctions thermodynamiques (H , S , $\lg K$) et proposons leurs expressions en fonction de T , en suivant les approximations discutées sur C_p .

I/B-1 BIBLIOGRAPHIE :

Nous n'essayons pas de présenter ici tous les travaux publiés sur ce sujet, mais préférons en proposer les grandes lignes. Nous citons les travaux qui nous semblent les plus exhaustifs : [BLA82], [HEL81] et [PUI91]. Nous présentons différents calculs de K ou $\ln K$ proposés dans la littérature, que nous décomposons arbitrairement en trois parties.

Approche mathématique :

L'intégration de l'équation de Van't Hoff :

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{IB.1})$$

permet de calculer directement le comportement de $\ln K$ en fonction de la température, à condition de connaître celui de ΔH . Certaines approximations sont alors présentées dans la littérature.

Si on néglige les variations de ΔH avec T , on déduit l'approximation

$$\ln K \cdot \ln K^\circ + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T^\circ} - \frac{1}{T}\right) \quad (\text{IB.2})$$

Il s'agit d'une approximation grossière ($\Delta H \cdot \Delta H^\circ$ et $\Delta C_p \cdot 0$) :

Approche empirique :

Une autre approche consiste à présenter directement les constantes d'équilibre (K ou $\ln K$ ou encore $\lg K$) sous forme de développements polynomiaux empiriques, en fonction de la température :

$$K \text{ ou } (\ln K) \cdot \sum_{i=1}^n a_i T^i \quad (\text{IB.3})$$

où a_i est le paramètre ajusté de rang i , indépendant de T .

Remarque : les développements de K posent deux problèmes :

- la grandeur K n'est pas directement liée à d'autres potentiels thermodynamiques, contrairement à $\ln K$ (eq. AIII.2)
- l'erreur sur l'ajustement de la constante d'équilibre est généralement minimisée sur $\ln K$, par rapport à l'ajustement sur K .

Approche semi-empirique :

On peut interpréter chimiquement chaque terme empirique du développement précédent : les paramètres a_i peuvent être reliés à certaines données thermodynamiques connues (ΔC_p° , ΔS° ...) en utilisant

les relations différentielles en T (voir Annexe 4). ΔC_p° , ΔS° (...) deviennent alors les paramètres utilisés pour intégrer l'équation de Van't Hoff (IB.1). Il existe divers développements de cette forme dans la littérature, permettant de calculer $\ln K(T)$. Par exemple [LEM80] :

$$\Delta G_T \cdot \Delta G_{T^\circ} + (\Delta C_{p_{T^\circ}} - \Delta S_{T^\circ}) (T - 298,15) - T \Delta C_{p_{T^\circ}} \ln(T / 298,15) \quad (\text{IB.4a})$$

$$\lg K_T \cdot - \Delta G_T / (2,3026 R T) \quad (\text{IB.4b})$$

(voir aussi [CRI64], [WAG82]).

Ces calculs d'intégration introduisent un paramètre important : une température de référence, T_r . Dans la littérature, T_r prend différentes valeurs.

Par exemple :

- * T_r est la valeur pour laquelle $\ln K(T)$ est maximale, $(\frac{\partial \ln K}{\partial T})_{T=T_r} = 0$ pour Harned et Embree [HAR34].
- * Wold [WOL72] fait correspondre T_r à une mesure expérimentale, qui définit le domaine de validité du calcul ($T_r \pm T_1$ °C).

Discussion :

L'équation de Van't Hoff (IB.1) est intéressante pour calculer $\ln K(T)$, lorsque l'enthalpie de la réaction est directement mesurée à différentes températures : une expression analytique de $\Delta H(T)$ peut en être déduite. Cependant, peu d'équilibres ont été ainsi étudiés. L'équation (IB.1) ne tient donc pas compte des difficultés chimiques et du manque de données expérimentales. Afin d'intégrer (IB.1) plus généralement, une hypothèse supplémentaire est donc nécessaire sur le comportement de ΔH en fonction de la température. L'hypothèse $\Delta H(T) \cdot \Delta H(T^\circ)$ est présentée (IB.2), mais de nombreux résultats expérimentaux montrent la non linéarité de $\lg K=f(T^{-1})$, comme nous le verrons par la suite pour [PIR76], [PAT82]. Par contre, nous citons l'ensemble des réactions isoélectriques (la différence des charges entre produits et réactifs est nulle), pour lesquelles les interactions électrostatiques sur l'enthalpie de la réaction sont négligeables ([SHO88]). La capacité calorifique correspondante est alors négligeable (aux interactions non électrostatiques prêt). Hormis cet exemple, (IB.2) semble insuffisant pour représenter correctement le comportement de l'enthalpie en fonction de T.

Un développement totalement empirique de K (ou $\ln K$), tel que le développement (IB.3), a pour but de calculer K sur un large domaine de température. Cela a été proposé pour $\ln K$, par Ives et Pryor [IVE55], avec $1 \leq i \leq 3$. Blandamer et col. ([BLA82]) ont comparé des mesures de la constante de dissociation de l'acide acétique et leurs ajustements suivant ce développement : ils ont conclu qu'il n'était pas toujours satisfaisant, notamment à cause de la corrélation entre plusieurs paramètres. Des développements plus longs semblent nécessaires. Harned [HAR33], ou Jenkins [JEN45] apportent, en plus du développement de Pryor, un terme en T^{-1} et un autre en $\ln(T)$. Le nombre de données nécessaires à l'ajustement risque alors de devenir supérieur au nombre de mesures existantes. Dans tous les cas dont nous venons de discuter, les développements empiriques ne s'appliquent qu'à des équilibres largement étudiés en fonction de la

température. Chaque terme, introduit dans le développement, est une fonction mathématique qui représente le comportement de K (ou $\ln K$ ou $\lg K$) sur un petit domaine de température. Ces termes n'ont donc pas de signification physico-chimique. Les formules empiriques sont valides sur un large domaine de température, mais utilisent un nombre important de paramètres à ajuster. Pour cette raison, elles ne peuvent être appliquées à un grand nombre d'équilibres chimiques.

En reliant les paramètres empiriques, a_i , des développements précédents, aux données thermodynamiques connues à $T=T^\circ$ (ΔC_p° , ΔS° ...), on obtient une interprétation qualitative immédiate de l'influence de chaque terme. On peut aussi introduire dans les développements, la température de référence T° , ce qui permet de choisir le domaine de validité du calcul : par exemple, les développements présentés par Lemire (eq. IB.4)[LEM80] définissent une température $T^\circ = 298,15^\circ\text{K}$. En fonction de ce choix, différentes approximations, plus ou moins grossières, sont envisageables. Nous soulignons que toute extrapolation est impossible en absence de données expérimentales. Comme nous l'avons vu, l'intégration de l'équation de Van't Hoff (IB.1) ne peut être réalisée sans approximation sur ΔH . Or, les données d'enthalpie proviennent directement des mesures de capacités calorifiques. C'est pourquoi il est courant de calculer les variations des fonctions thermodynamiques ($\ln K$, ΔH ...) avec T , à partir de celles déterminées pour la capacité calorifique. Nous portons alors nos hypothèses de calcul sur la capacité calorifique

Dans la littérature, différents développements ont été proposés pour calculer $C_p(T)$, sous une forme polynomiale ([HEL81], [TAN89], [SHO87], [GRE92]). Ces développements mathématiques ont pour but de calculer C_p sur le plus large domaine de température possible. Nous discutons ci-dessous du comportement de la capacité calorifique en fonction de la température, avec pour but de calculer $\ln K(T)$ et $\Delta G(T)$ pour tout équilibre chimique en solution ($P=1$ atm).

I/B-2 Développements empiriques de la capacité calorifique : discussion quantitative.

On peut écrire l'expression de la capacité calorifique sous la forme mathématique suivante, souvent admise pour les capacités calorifiques des solides ([GRE92]) :

$$C_{p(T)} = a + b T + c T^2 + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^2} + f \ln(T) + g T \ln(T) + h \sqrt{T} + i \frac{1}{\sqrt{T}} + j T^3 + k \frac{1}{T^3} \quad (\text{IB.5a})$$

En fait, les approximations sur C_p (ou ΔC_p) dépendent de la grandeur mesurée, c'est-à-dire de la précision sur la capacité calorifique. Par exemple, des mesures calorimétriques permettent d'atteindre une grande précision sur $C_p(T)$: de nombreux paramètres empiriques sont ajustables et le développement rend bien compte des mesures. A l'inverse, des mesures d'enthalpie libre $\Delta G(T)$ ne permettent souvent qu'une approximation grossière de $\Delta C_p(T)$ (voir Annexe 4 eq. A4.6 et A4.3), car son ajustement nécessite un modèle et des approximations qui y sont liées : un seul terme empirique suffit alors pour rendre compte des mesures. Nous étudions donc différentes simplifications à l'expression (IB.5a) et tentons de déterminer a priori le comportement de $C_p(T)$. Ainsi, nous en proposons, dans un premier temps, une interprétation physique.

- Interprétation physique du comportement de Cp en fonction de T :

Nous tentons ici d'expliquer le comportement de Cp en fonction de T. La capacité calorifique est de l'ordre de grandeur des énergies de rotations et vibrations des liaisons chimiques (voir équation d'Einstein de la capacité calorifique [KAR78]). Nous discutons donc du comportement global de Cp en fonction de la température, pour les solides :

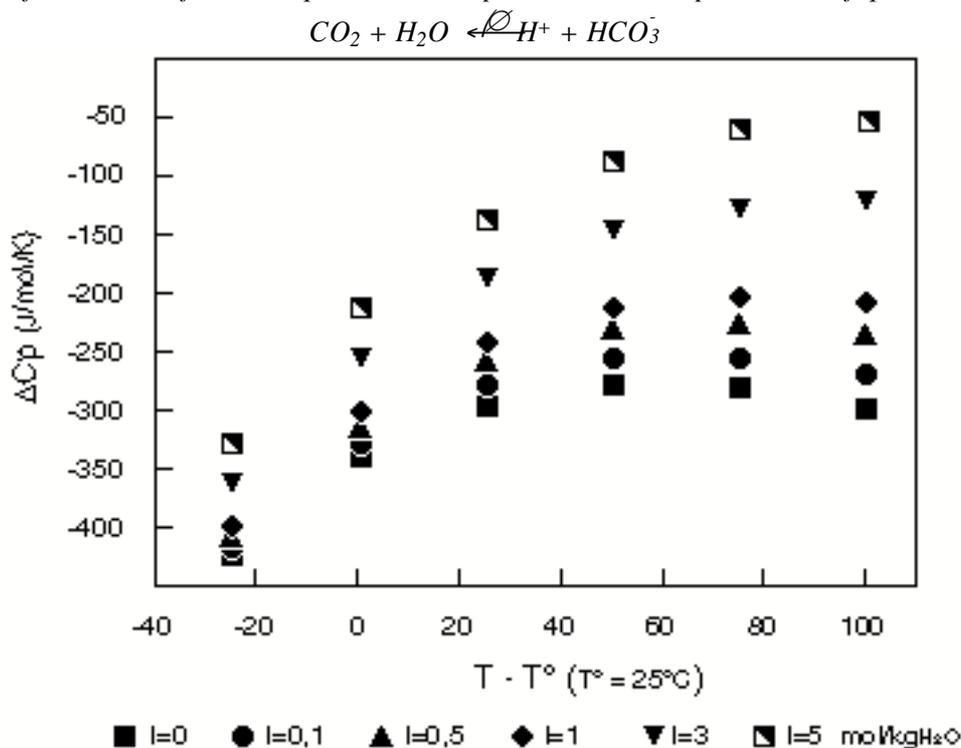
- Les températures basses entraînent le "gel" des degrés de liberté. La capacité calorifique est alors nulle.
- Les niveaux d'énergie de vibration et rotation se remplissent aux températures supérieures. La capacité calorifique est alors une fonction de T qui peut être linéaire ou polynomiale.
- Lorsque les niveaux d'énergie sont remplis, les énergies d'oscillation sont constantes en fonction de la température. Cp est constante.
- Aux températures les plus élevées, ces énergies suffisent à ioniser l'atome. Les niveaux d'énergie se dépeuplent et la capacité calorifique diminue en fonction de T croissant.

Pour les équilibres en solution, nous pensons que la force ionique influe sur le comportement de Cp en fonction de la température. Nous illustrons notre discussion par le tracé de $\Delta C_p = f(T)$ (Fig. IB.1), à différentes forces ioniques, de l'équilibre

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$, d'après les mesures de Patterson et col. [PAT82].

Remarque : ces mesures sont réalisées à pression de vapeur d'eau saturante, c'est-à-dire avec une pression variant en fonction de T. Nous citons ces résultats afin de discuter de l'allure de ΔC_p en fonction de T; nous négligeons ici l'influence de la pression, ce que nous justifierons au chapitre suivant. D'autres mesures de $\Delta C_p(T)$ montrent la même allure [HEL81].

Figure I.5 : Influence de la force ionique et de la température sur la capacité calorifique de l'équilibre



Pour les forces ioniques les plus faibles, nous constatons que les variations de Cp sont de forme parabolique, avec un maximum compris dans l'intervalle de température qui nous intéresse. Ce comportement semble général aux Cp d'espèces en solution (voir [HEL81]). Toutefois, Cp(T) est quasi constante aux forces ioniques les plus élevées, pour les températures supérieures à 70°C. Nous interprétons cette allure par l'importance des molécules d'eau libre sur les rotations-vibrations des espèces en solution.

- Lorsqu'elles deviennent importantes (T élevée), les énergies de rotation-vibration sont communiquées aux molécules d'eau environnantes : Cp diminue.
- A force ionique élevée, les molécules d'eau libres forment la sphère d'hydratation de l'espèce qui impose I (NaCl pour notre exemple). Les échanges d'énergie vibratoire peuvent alors diminuer en fonction de la disparition des molécules d'eau libres dans la solution. La capacité calorifique reste constante, tant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre l'ion et le milieu. A partir d'une température T*, les énergies de rotation-vibration suffisent à atteindre l'énergie de ionisation, pour laquelle Cp diminue.

A force ionique élevée, le comportement des Cp d'espèces en solution devrait être similaire à celui des Cp des solides, discuté plus haut.

A partir de nos conclusions a priori sur le comportement de Cp(T), nous envisageons les approximations suivantes :

Les variations de Cp en fonction de T sont

* constantes, si nous faisons la moyenne de Cp(T). Son comportement parabolique limite l'erreur commise.

* linéaires, si nous limitons le domaine de température à $\pm 25^\circ\text{C}$ autour de T° . Il s'agit d'une approximation du 1^o ordre en T.

* parabolique, si nous calculons $C_p(T)$ sur un plus large domaine de température. Il s'agit d'une approximation du second ordre en T.

Il est clair que seul la dernière approximation rend correctement compte des variations de ΔC_p avec T. Mais nous devons discuter la validité de ces approximations en fonction de $\Delta G(T)$ et $\lg K(T)$.

- Interprétation quantitative du comportement de C_p en fonction de T

Dans tous les cas, il semble que le comportement de la capacité calorifique, sur un domaine de température limité, soit correctement décrit avec 4 ou 5 paramètres seulement. On peut alors ramener l'équation (IB.5a) à [GRE92] :

$$C_p(T) = a + b T + c T^2 + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^2} \quad (\text{IB.5b})$$

Nous remarquons que les termes de l'expression de la capacité calorifique (IB.5) présentent des domaines de prédominance en T. Nous désignons par $T_{ab} = \frac{a}{b}$, la température d'équi-prédominance des termes "a" et

"bT" (de même $T_{ad} = \frac{d}{a}$, $T_{ac} = \sqrt{\frac{a}{c}}$, $T_{ae} = \sqrt{\frac{e}{a}}$, $T_{bc} = \frac{b}{c}$, $T_{db} = \frac{d}{b}$, $T_{dc} = \sqrt[3]{\frac{d}{c}}$, $T_{be} = \sqrt[3]{\frac{e}{b}}$,

$T_{be} = \sqrt[4]{\frac{e}{c}}$, $T_{de} = \frac{e}{d}$).

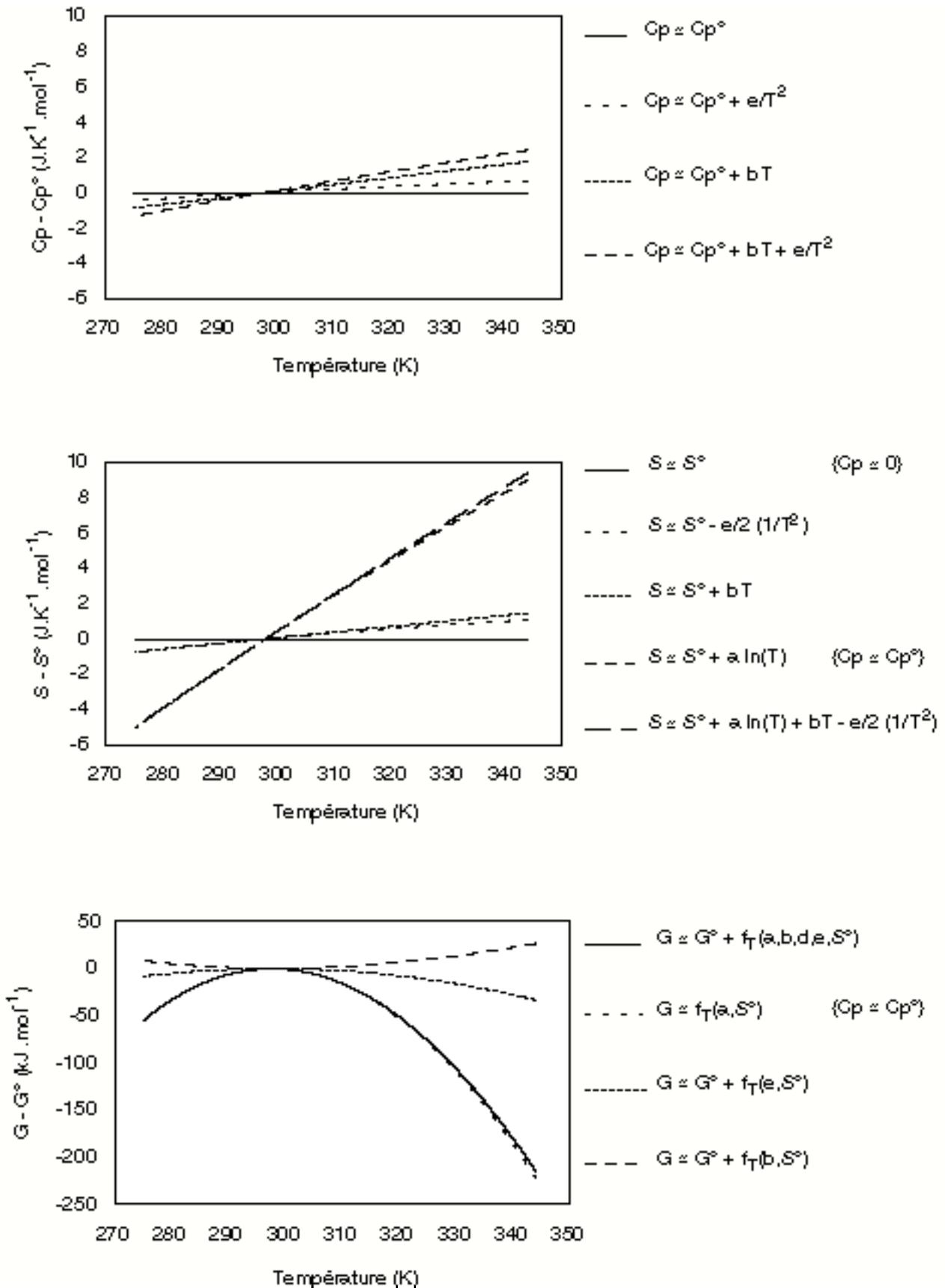
A partir de ces "bornes" de température, nous pouvons discuter quantitativement de l'expression (IB.5b) de la capacité calorifique, en utilisant des données de C_p en fonction de T. Nous notons au préalable que les données de capacité calorifique de complexes solubles d'actinides sont rares. Il s'agit de plus de déterminations parfois indirectes, déduites de mesures sur des solides, ou de données d'enthalpies. Nous proposons de comparer ici les variations, avec T, des fonctions thermodynamiques entre différents solides, dans le cadre d'une étude de chimie en solution. Les calculs sur les solides sont en effet utiles à la prédiction de solubilités. Nous estimons donc l'ordre de grandeur de l'influence de la température sur les potentiels thermodynamiques d'espèces en solution en étudiant le comportement de capacités calorifiques de composés solides.

Nous discutons ici de l'influence de la température sur différentes fonctions thermodynamiques, pour des solides d'uranium, dont les coefficients empiriques relatifs à ΔC_p sont répertoriés [GRE92]. Le domaine de validité de l'ajustement de a, b, c, d, e [GRE92] est très supérieur au domaine de température dont nous discutons. Nous avons déduit les équations (IB.6) et (IB.7) à partir de (IB.5b). Elles permettent de calculer les variations des différentes fonctions considérées sur un domaine de température.

$$H = a T + \frac{b}{2} T^2 + d \ln T - \frac{e}{T} \quad (\text{IB.6})$$

$$S = a \ln T + b T - d \frac{1}{T} - \frac{e}{2} \frac{1}{T^2} \quad (\text{IB.7})$$

Figures I.6,7,8 : Comparaison de l'influence des différents termes empiriques des équations (8, 10) et application au comportement de l'enthalpie libre G . Exemple : données de $UO_2(cr)$ [GRE92].



A partir de (IB.5b), (IB.6), (IB.7), nous traçons C_p , S et $G = f(T)$, pour $UO_2(cr)$ (figures I.6,7,8); nous y comparons les influences relatives de chacun des termes de ces équations. La capacité calorifique, l'entropie, l'enthalpie sont écrites C_p , S et H dans le but d'alléger l'écriture des équations, bien que ce soient les fonctions thermodynamiques de réaction qui nous intéressent (donc ΔC_p , ΔS et ΔH). Il faut noter que les variations des ΔX ($X = C_p, S \dots$), en fonction de T , sont relativement moins importantes que celles de chaque X impliqué dans ΔX , car on considère alors les différences des influences de T sur chaque espèce.

Remarques : nous avons calculé les courbes, présentées dans les figures I.5,6,7 pour chaque solide d'uranium étudié (voir tableau I). Les allures respectives des tracés de C_p , S et G en fonction de T sont identiques à celles du solide $UO_2(cr)$. Les coefficients "c" et "d" sont nuls pour la plupart des solides étudiés : ils n'apparaissent pas dans les figures et dans la discussion. Les coefficients c et d ne sont jamais ajustés ensemble dans l'équation (IB.5b) ([GRE92]).

Nous constatons que les variations de la capacité calorifique sont relativement faibles (voir Figure I.5). Les termes en bT et e/T^2 sont ici des corrections du terme constant (en T). L'approximation $C_p \cdot C_p^\circ$ semble donc être correcte. Le terme en a (terme constant de C_p) est toujours le terme prédominant, à température ambiante, dans les expressions de l'entropie et l'enthalpie (IB.6 et IB.7), comme le montrent les figures I.7, 8. Nous déduisons donc, des figures précédentes, que certains termes de l'équation (IB.5b) (c'est-à-dire les termes développés en a, b, c, d, e) n'exercent pas d'influence sur le comportement de $C_p(T)$. Sur le domaine de température étudié, les termes en c, d, e sont généralement négligeables devant les autres (voir Figure I.6,7,8). A partir de ces déductions, nous soulignons que les approximations à faire sur la capacité calorifique en fonction de T sont étroitement corrélées au domaine de température étudié. Cette conclusion s'applique également aux développements d'autres fonctions thermodynamiques, déduits de l'équation (IB.5b).

Afin de mieux déterminer l'influence relative de chacun des termes des équations (IB.5b), (IB.6) et (IB.7), nous calculons les températures d'équi-prédominance (présentées précédemment) pour les solides d'uranium étudiés (Tableau IB.I). Nous calculons également les variations extrêmes des valeurs de S et de G , sur un domaine de température de $100^\circ C$.

Tableau I/I: Domaines de prédominance des termes empiriques de l'équation (8), pour la capacité calorifique.

$C_p \cdot Cp^\circ \approx a$ quand $T_{ea} < T < T_{ab}$, valide entre T_{min} et T_{max} (grisé)

$$T_{ea} = \left| \frac{e}{a} \right|^{0.5} \text{ et } T_{ab} = \left| \frac{a}{b} \right|, \quad Cp \cdot \frac{e}{T^2} \text{ quand } T < T_{ea}, \quad Cp \cdot b T \text{ quand } T_{ab} < T.$$

X_{Tmax} (ou T_{min}) est la valeur maximale (ou minimale) de X (S ou G), pour un domaine de température de 290 à 390 K. Le domaine en T de validité de l'ajustement [GRE92] est grisé. Les températures T_{ea} et T_{ab} sont les valeurs (en K) pour lesquelles les influences de deux termes de (IB.5b) sont égales (respectivement les termes en e et b, par rapport au terme en a). Le paramètre empirique d de l'équation (IB.5b) est nul pour tous les solides présentés; les termes d/T et e/T² exercent tous les deux leur influence aux plus faibles températures. Nous calculons les variations maximales (sur le domaine de température grisé) pour l'entropie et l'enthalpie libre, afin d'estimer quantitativement l'influence de la température sur ces grandeurs.

	T_{ea}	T_{min}	T_{ab}	T_{max}	T_{ab}	$S_{Tmax}-S_{Tmin}$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	$G_{Tmax}-G_{Tmin}$ (kJ.mol ⁻¹)
U(cr)		298	923	941		8.5	0
UO ₂ (cr)	111	250		600	1978	19.7	17.0
UO _{2.6667} (cr)	119	233		600	3938	24.8	21.9
β.UO ₂ (OH) ₂	291	298		473		41.8	43.5
β.UO ₃	113	298		678	3450	25.1	25.1
UO ₃ .2H ₂ O(cr)		298	286	400		54.4	61.3
UCl ₃ (cr)	74	298		1000	1128	28.1	21.5
UCl ₄ (cr)	29	298		800	2197	36.3	30.1
UCl ₅ (cr)		298		600	3940	45.1	34.6
UCl ₆ (cr)	65	298		452	4946	52.9	41.1
UOCl(cr)	105	298		900	5283	21.7	15.3
UOCl ₂ (cr)	97	298		700	4449	29.0	22.5
UOCl ₃ (cr)	14	298		900	2640	35.1	30.2
UO ₂ Cl(cr)	93	298		1000	4050	26.9	24.3
UO ₂ Cl ₂ (cr)	100	298		650	6311	32.9	31.4
U ₂ O ₂ Cl ₅ (cr)	98	298		700	6588	66.9	50.8
(UO ₂) ₂ Cl ₃ (cr)	114	298		900	6353	62.7	54.3

Les valeurs de températures d'équi-prédominance du tableau I montrent que les termes développés en b et e (id c ou d) exercent une influence pour des domaines de température extrêmes ($T < 50^\circ K$ ou $T > 2000^\circ K$). Or, il n'existe pas, ou peu, de données expérimentales à ces températures. Lorsque la température augmente, "bT" est le terme correctif de Cp; lorsque T diminue, c'est " $\frac{e}{T^2}$ ". Nous avons évalué l'erreur commise en tenant compte d'une capacité calorifique indépendante de la température : $\left(\frac{Cp(T) - Cp(T^\circ)}{Cp(T)} \right)$, où nous calculons Cp(T) selon (IB.5b). L'erreur est de quelques pour-cents pour tous les solides d'uranium étudiés.

Sur l'ensemble des solides du tableau I, nous calculons Cp, S et G à toute température, sur un domaine de 100° (290 à 390 K) : la capacité calorifique ne varie pas plus de 20 J. K⁻¹ mol⁻¹, tandis que les variations d'entropie restent inférieure à 60 J. K⁻¹ mol⁻¹. Ceci induit des variations d'enthalpie libre de l'ordre de 50 kJ.mol⁻¹. Nous justifions ainsi l'approximation au premier ordre en T pour S ($S \cdot a \ln T$ ne varie que de 1 à 8% du calcul de S par (IB.7)) et H, ce qui est équivalent à Cp(T) constante. Donc, on peut

souvent négliger la correction du terme bT de l'équation (IB.5b); il s'agit de l'approximation classique sur la capacité calorifique en fonction de la température :

$$C_p \cdot C_p^\circ = a \quad (\text{IB.8})$$

Les résultats numériques du tableau I montrent que le terme bT de l'expression (IB.5b) intervient peu dans le domaine de température intéressant la chimie en solution. Par exemple, C_p de $U(\text{cr})$ peut être considérée constante entre 298 et 923 K (IB.8); son comportement en fonction de la température est linéaire (IB.9) entre 923 et 941K. Si nous ne négligeons pas le terme bT de l'expression (IB.5b), $C_p(T)$ est linéaire en fonction de la température (*on néglige alors les termes en d et e .*)

$$C_p \cdot a + b T \quad (\text{IB.9})$$

Un développement d'ordre supérieur de l'expression de $C_p(T)$ ne semble pas être intéressant sur un domaine de température limité. Nous rappelons que l'expression (IB.5b) a pour but de calculer la capacité calorifique sur un large domaine de température (500 à 700°C [GRE92]). Nous illustrons (IB.9) avec un équilibre en solution, en reprenant les résultats de Nguyen-Trung et Hovey [NGU90] sur la formation du nitrate d'uranyl. Ils ont mesuré la capacité calorifique de $UO_2SO_4(\text{aq})$ entre 10° et 50°C et ont interprété son comportement en fonction de la température suivant l'équation

$$C_p \cdot a + bT + cT^2 \quad (\text{IB.10})$$

D'après leurs résultats expérimentaux, nous calculons une erreur de $\pm 2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec l'approximation faite par les auteurs (IB.10), et de $\pm 4,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec (IB.9) ($C_p(T^\circ) \cdot 70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Cette dernière approximation semble donc correcte sur ce domaine de température (10° à 55°C), puisqu'elle induit une erreur relative limitée à quelques pourcents. Enfin, les mesures limitées à 50°C, ne justifient pas un terme en T^2 . Par contre, nous avons vu que l'approximation (IB.10) est nécessaire pour représenter correctement les variations de ΔC_p , avec T , de l'équilibre carbonate-bicarbonate aux forces ioniques $\leq 1\text{m}$, et sur un domaine de température de 125°C (voir Figure I.5). Ce développement devient cependant inutile, si le but recherché est de représenter $\Delta G(T)$ ou $\lg K(T)$. En effet, les mesures de potentiels redox ($\Delta G = -nFE$), en fonction de la température (voir par exemple [CAP92], [PAT82]), vérifient généralement, en première approximation

$$\Delta G \cdot \Delta G^\circ - \Delta S^\circ (T - T^\circ) \quad (\text{IB.11})$$

Cette approximation sur l'enthalpie libre est équivalente à l'approximation grossière sur la capacité calorifique

$$C_p \cdot 0 \text{ (et donc } S \cdot S^\circ) \quad (\text{IB.12})$$

Cette approximation peut donc être justifiée pour les espèces solubles sur un domaine de température restreint ($T \cdot T^\circ \pm 30^\circ\text{C}$), et pourrait être employée, pour une première évaluation, en choisissant une température de référence T° proche du domaine à étudier.

Nouveau développement de C_p en fonction de T

Nous venons de montrer plusieurs approximations pour calculer $C_p(T)$ a priori; leur validité dépend du domaine de température considéré et de la grandeur thermodynamique à extrapoler.

$$C_p \cdot 0 \text{ (IB.12)}$$

$$C_p \cdot C_p^\circ \quad (\text{IB.8})$$

$$C_p \cdot a + bT \quad (\text{IB.9})$$

$$C_p \cdot a + bT + cT^2 \quad (\text{IB.10})$$

En limitant le domaine de température, l'expression de la capacité calorifique peut raisonnablement être limitée à deux termes empiriques : un terme constant, a, toujours prédominant, et un éventuel terme correctif en T, qui dépend du domaine étudié. Nous pouvons alors limiter l'expression de (IB.5b)

$$C_{p(T)} \cdot C_{p(T^\circ)} + \alpha f(T) \quad (\text{IB.13})$$

où α est un paramètre ajusté (b, c, d, e) et $f(T)$ sa fonction en T associée. D'autre part, nous avons comparé les influences des différents termes de (IB.5b), et montré (Fig. IB.1, Tableau IB.I) que, sur un domaine de 100° (290 à 390 K) : $a \gg bT \gg \frac{d}{T}$ ou $\frac{e}{T^2}$

Nous pouvons donc écrire le développement (11a) avec des termes correctifs supplémentaires, respectivement négligeables (ou petits) devant le terme qui les précède. Les résultats du tableau I nous font ainsi penser à représenter le comportement de $C_p(T)$ sous forme de développement limité.

L'expression (11a) est alors équivalente au développement au premier ordre suivant

$$C_{p(T)} \cdot C_{p(T^\circ)} + \left(\frac{\partial C_{p(T^\circ)}}{\partial T}\right)_p \Delta T \quad (\text{IB.14})$$

$$\text{où } \left(\frac{\partial C_{p(T^\circ)}}{\partial T}\right)_p \Delta T \ll C_{p(T^\circ)}.$$

Si les termes d'ordres supérieurs de l'équation (IB.5b) apparaissent comme des corrections des termes qui les précèdent, nous pouvons poursuivre le développement limité (IB.14) de $C_p(T)$ à des ordres supérieurs en T. Pour cela, nous proposons de calculer les fonctions thermodynamiques f_T sous forme de développements de Taylor :

$$f(T) = \sum_n \frac{(T-T^\circ)^n}{n!} f^{(n)}(T^\circ) \quad (\text{IB.15})$$

(où $f^{(n)}$ est la dérivée partielle, par rapport à T, de rang n, de la fonction f)

Ces développements sont calculés autour d'une température T° (25°C), température de l'état de référence. La valeur de chaque fonction à T° (S_{T° , H_{T° , G_{T° , $\lg K_{T^\circ}$...) est une donnée, cohérente avec les bases de données existantes. La validité des équations est corrélée au choix de cette référence, T° .

Nous présentons ci-dessous (Tableau I/II) les développements de plusieurs fonctions thermodynamiques, selon (11c), en tenant compte des approximations (IB.12), (IB.8) et (IB.9).

Nous venons de voir que les mesures, directes (calorimétrie) ou indirectes ($\Delta H(T)$, $\Delta G(T)$), de la capacité calorifique ne permettent pas toujours d'ajuster correctement tous les paramètres d'un développement empirique tel que (IB.5b). Nous développons ici la capacité calorifique jusqu'au second

ordre en ΔT (id $T-T^\circ$) (IB.16), en négligeant $(\frac{\partial^2 C_p}{\partial T^2})_{T^\circ}$. D'autre part, nous ne présentons pas les ordres supérieurs en ΔT , bien qu'ils contiennent des termes en $C_{p_{T^\circ}}$ et $(\frac{\partial C_p}{\partial T})_{T^\circ}$. Nous développons $\ln K(T)$ à partir

de $\Delta G = -RT \ln K$ (où R est la constante des gaz parfaits) : (IB.20a,b).

de l'équation de Van't Hoff (1) : (IB.21).

Le développement des calculs est donnée en Annexe 4.

Tableau I/II : Développements de fonctions thermodynamiques en séries de Taylor, en $\Delta T = T-T^\circ$.

Les termes des développements dépendent des approximations considérées sur la capacité calorifique en

fonction de la température. Nous écrivons $X' = (\frac{\partial C_p}{\partial T})_{T^\circ}$ et $X'' = (X')'$.

C_{p_T}	0	$+ C_{p_{T^\circ}}$	$+ (\frac{\partial C_p}{\partial T})_{T^\circ} \Delta T$	(16)
S_T	S_{T°	$+ C_{p_{T^\circ}} \frac{\Delta T}{T^\circ} - \frac{1}{2} C_{p_{T^\circ}} (\frac{\Delta T}{T^\circ})^2$	$+ \frac{1}{2} T^\circ C_{p'_{T^\circ}} (\frac{\Delta T}{T^\circ})^2$	(17)
H_T	H_{T°	$+ C_{p_{T^\circ}} \Delta T$	$+ \frac{C_{p'_{T^\circ}}}{2} \Delta T^2$	(18)
G_T	$G_{T^\circ} - S_{T^\circ} \Delta T$	$- \frac{C_{p_{T^\circ}}}{2 T^\circ} \Delta T^2 + \frac{C_{p_{T^\circ}}}{T^\circ} \frac{(\Delta T)^3}{6 T^\circ}$	$- C_{p'_{T^\circ}} \frac{(\Delta T)^3}{6 T^\circ}$	(19)
$R \ln K_T$	$R \ln K_{T^\circ} + (\Delta S_{T^\circ} - R \ln K_{T^\circ}) (\frac{\Delta T}{T^\circ})$	$+ (\frac{\Delta C_{p_{T^\circ}}}{2} - \Delta S_{T^\circ} + R \ln K_{T^\circ}) (\frac{\Delta T}{T^\circ})^2$	$+ \Delta C_{p'_{T^\circ}} \frac{T^\circ}{6} (\frac{\Delta T}{T^\circ})^3$	(20a)
$R \ln K_T$	$R \ln K_{T^\circ} + (\frac{\Delta H_{T^\circ}}{T^\circ}) (\frac{\Delta T}{T^\circ})$	$+ (\frac{\Delta C_{p_{T^\circ}}}{2} - \frac{\Delta H_{T^\circ}}{T^\circ}) (\frac{\Delta T}{T^\circ})^2$	$+ \Delta C_{p'_{T^\circ}} \frac{T^\circ}{6} (\frac{\Delta T}{T^\circ})^3$	(20b)
$R \ln K_T$	$R \ln K_{T^\circ} - \Delta H_{T^\circ} \Delta(\frac{1}{T})$	$+ T^\circ \frac{\Delta C_{p_{T^\circ}}}{2} \Delta(\frac{1}{T})^2$	$- \frac{T^\circ}{6} \Delta C_{p'_{T^\circ}} \Delta(\frac{1}{T})^3$	(21)

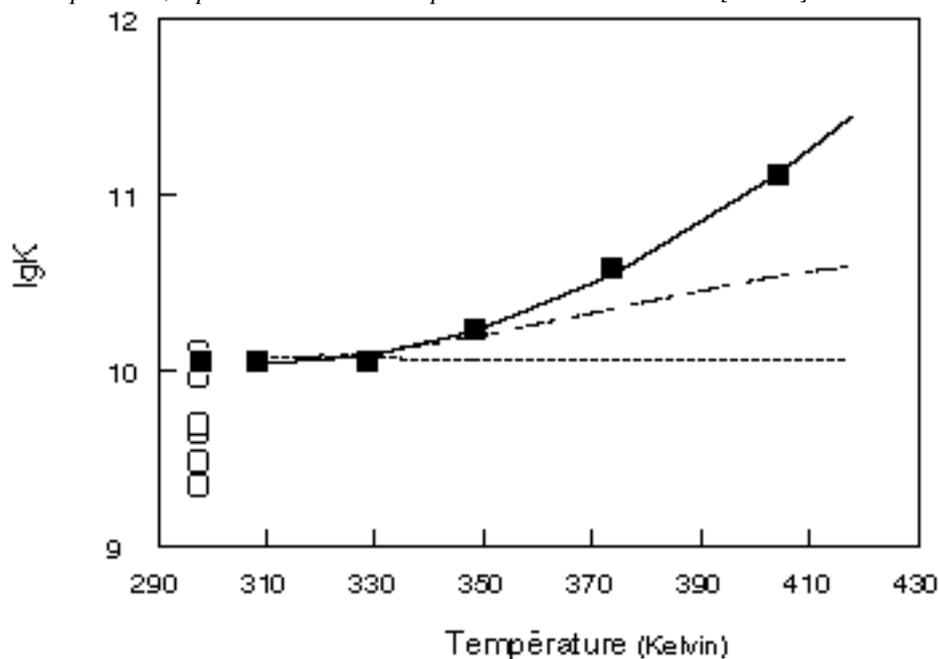
Les développements (IB.17) à (IB.21) identifient les grandeurs qui exercent une influence lors du calcul des fonctions thermodynamiques en fonction de T . Ainsi, nous retrouvons classiquement l'entropie au premier terme du développement de l'enthalpie libre (IB.11); la capacité calorifique intervient à partir du second ordre et $C_{p'_{T^\circ}}$ au troisième ordre. Pour les constantes d'équilibre, le principal terme influent dépend de l'enthalpie (*c'est-à-dire du bilan de chaleur de la réaction*) et est corrigé de termes ne dépendant que de la capacité calorifique (et de sa dérivée au troisième ordre) (IB.20b,21). Les ordres de grandeur de l'entropie et de $R \ln K_{T^\circ}$ sont à comparer (IB.20a) pour discuter de l'influence de T au premier ordre; la capacité

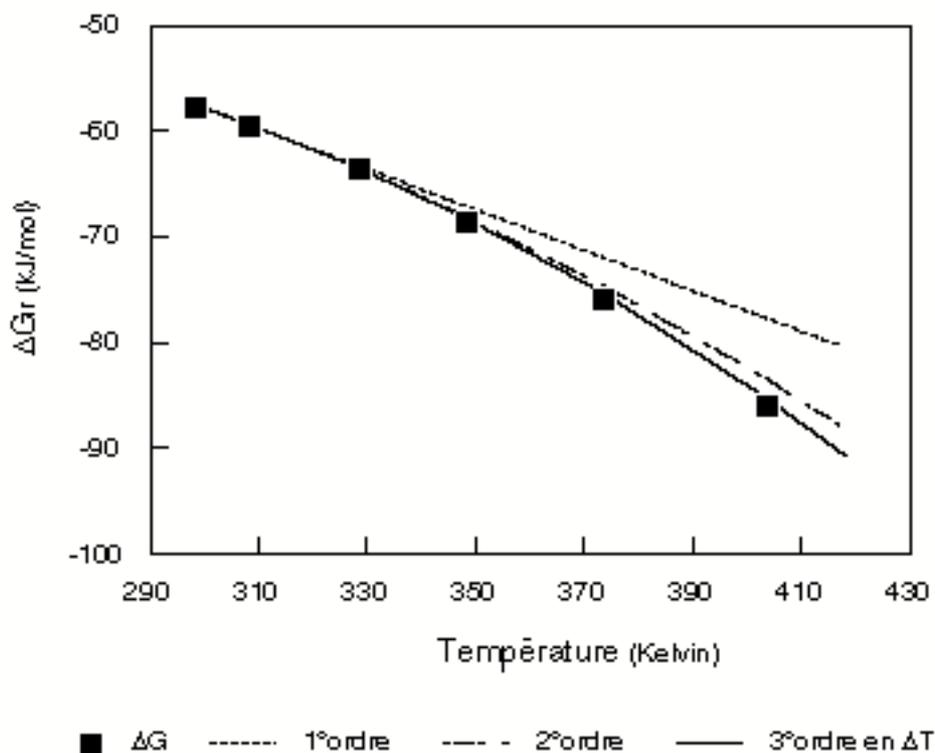
calorifique et sa dérivée Cp' sont alors les seuls paramètres des termes correctifs suivants. Dans ces développements (IB.19 à 21), la capacité calorifique n'intervient qu'au second ordre en ΔT. C'est pourquoi des approximations grossières sur Cp (IB.12,8) sont souvent satisfaisantes pour déterminer le comportement de ΔG ou de lnK.

Les développements que nous proposons (tableau IB.II) ont pour but d'extrapoler les valeurs de ΔG ou lnK, mesurées à la température standard (T° = 25°C), à toute température entre 0° et 100°C. Ce calcul est cohérent avec les bases de données existantes, car nous utilisons leurs valeurs pour les paramètres nécessaires (ΔCp_{T°}, ΔS_{T°}, ΔH_{T°}). Seul, ΔCp'_{T°} est ajusté.

Par ailleurs, les développements (IB.18) à (IB.21) offrent une interprétation approfondie des mesures faites à plusieurs températures : les mesures de lnK(T) permettent l'ajustement de ΔH_{T°}, ΔS_{T°}, et approximativement de ΔCp_{T°}. De même, les mesures de ΔG(T) (id potentiels redox) permettent l'ajustement de ΔS_{T°}, ΔCp_{T°}, et parfois de ΔCp'_{T°}. Nous illustrons ces possibilités, en exploitant les résultats expérimentaux de Piroshkov [PIR76], sur l'étude en fonction de la température de l'équilibre $UO_2^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2CO_3(aq)$

Figure I.9a,b : Calcul de la constante d'équilibre et de l'enthalpie libre tenant compte des différentes approximations du tableau I/II, pour l'équilibre $UO_2^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2CO_3(aq)$ en fonction de la température, à partir des résultats expérimentaux de Piroshkov [PIR76].





Nous calculons les valeurs de $\lg K$ suivant (IB.20a, b), au premier (IB.12), deuxième (IB.8) et troisième (IB.9) ordres en ΔT . A partir des valeurs de $\lg K$ à différentes températures [PIR76], nous ajustons les paramètres présents dans ces développements (Tableau III), en utilisant les développements (IB.19,20a et b).

Tableau I/III : Valeurs de l'entropie, de l'enthalpie, de la capacité calorifique et de sa dérivée (par rapport à T) de l'équilibre $\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$. Comparaison de différents ajustements.

		1 ^{er} ordre en ΔT	2 nd ordre en ΔT	3 ^{ème} ordre en ΔT	[PIR76]
ΔS_{T° (J/K/mol)	(19)	270	165	175	157
	(20a)	192	180	175	
ΔH_{T° (kJ/mol)	(20b)	10	-14	-5	-10
ΔC_{pT° (J/K/mol)	(19)		609	441	
	(20)		374	432	
$\Delta C_{pT^\circ}'$ (J/K ² /mol)	(19)			1,5	
	(20)			5	

Si nous comparons les ajustements réalisés au troisième ordre avec les valeurs proposées par Piroshkov, nous constatons un bon accord pour l'enthalpie, mais une plus forte différence sur la valeur de l'entropie. Nous expliquons cette différence par l'importance de la capacité calorifique dans le calcul de $\lg K$ (ou ΔG) en fonction de T : si on néglige les termes en ΔC_p , la valeur ajustée de ΔS_{T° est étroitement liée au domaine de température, comme le montrent nos ajustements au 1^o ordre en ΔT . Nos ajustements de ΔS_{T° et

ΔC_{pT° à partir de (IB.19) et (IB.20) donnent des résultats identiques. Enfin, la valeur de ΔC_{pT° est difficile à ajuster, car elle fait partie de termes de corrections très faibles.

Pour cet équilibre, les domaines de validité des approximations, au 1^o, 2nd et 3^{ème} ordre en ΔT , sont respectivement ($T^\circ + 25$ K), ($T^\circ + 40$ K), ($T^\circ + 80$ K). Nous avons placé (voir Figure I.9a : symboles creux) des mesures de $\lg K$ à $T = T^\circ$ ($I = 0$), provenant de différents auteurs [GRE92] : les différences entre ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de l'influence de la température (sur 100 K). On évalue ici l'importance de la température sur les valeurs de $\lg K$: il s'agit d'une correction généralement faible, à comparer aux erreurs de mesure et de calcul de correction de force ionique. Nous déduisons, des valeurs de $\lg K$, l'enthalpie libre de la réaction et en traçons les variations en fonction de T (voir Figure I.9b) : les approximations au premier et second ordres sont sensiblement améliorées. Les mesures de potentiels redox en fonction de la température montrent en effet un comportement généralement linéaire de E (id ΔG) en fonction de T . D'une façon générale, les variations de $\lg K$ avec la température doivent, de préférence, être calculées à partir du développement de l'enthalpie libre (IB.19). Les développements de $\lg K(T)$ (IB.20a,b) nous ont permis ici d'identifier les grandeurs (S_{T° , H_{T° , C_{pT° ...) qui exercent une influence lors du calcul des fonctions thermodynamiques en fonction de T ; ils sont par ailleurs, utiles pour déterminer l'enthalpie d'une réaction en solution.

I/C Influence de la température sur les coefficients d'activité :

Nous avons déterminé l'influence de la température sur l'enthalpie libre G (ainsi que C_p , S , H , lgK), pour un système fermé à pression constante. Or, la composition du système est la principale variable d'un équilibre chimique. Dans le cas d'un système ouvert, la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit (à P constante) :

$$(dG)_P = -S dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (IC.1)$$

L'enthalpie libre molaire partielle μ_i est appelée potentiel chimique d'un constituant i , μ_i , et $(\mu_i dn_i)$ est le travail chimique reçu dans un déplacement infinitésimal de l'équilibre. L'enthalpie libre molaire partielle est égale à

$$\begin{aligned} \mu_i &= RT \ln a_i + \mu_i^\circ \\ &= RT \ln \gamma_i + RT \ln m_i + \mu_i^\circ \end{aligned} \quad (IC.2)$$

où m_i est la concentration molale du constituant i .

$(RT \ln \gamma_i)$ est le travail à fournir (à P et T constantes) pour une mole de i , lors du passage d'une solution infiniment diluée, à une solution réelle de même concentration. Cette grandeur est égale à l'enthalpie libre d'excès, G^{ex} , définie ([STO79]) par

$$G^{ex} = G^{réel} - G^{idéal} \quad (IC.3)$$

Cette définition est exacte pour d'autres fonctions thermodynamiques. En utilisant les relations différentielles (à P constante) qui relient ces fonctions entre elles (voir Annexe 4), de nouvelles équations linéaires sont obtenues :

$$\Delta G^{ex} = R (\Delta \ln \gamma) \quad (IC.4)$$

$$\Delta S^{ex} = -R (\Delta \ln \gamma + T \Delta(\ln \gamma)') \quad (IC.5)$$

$$\Delta H^{ex} = -R T^2 \Delta(\ln \gamma)' \quad ([MIL79]) \quad (IC.6)$$

$$\Delta C_p^{ex} = -RT(2\Delta(\ln \gamma)'+T \Delta(\ln \gamma)'') \quad (IC.7)$$

où $\Delta(\ln \gamma)'$ et $\Delta(\ln \gamma)''$ sont respectivement les dérivées partielles, premières et secondes, par rapport à la température. Nous soulignons que les relations (IC.4 à 7) sont exactes, c'est-à-dire ne font appel à aucune hypothèse.

Les corrections de force ionique sur l'enthalpie (et C_p) sont nulles si l'influence de la température n'est pas prise en compte (IC.6, 7). Les mesures d'enthalpie réalisées par Ullman et Schreiner [ULL88] confirment ce comportement. Ils ont mesuré ΔH_f des complexes carbonate de U(VI), Np(VI) et Pu(VI) : $\Delta H(I)$ sont constants de 0,4 M à 1,08 M.

L'équation (IC.3) présente une relation linéaire entre fonction d'excès et fonction thermodynamique de solutions réelles. Les équations présentées dans le Tableau IB.II sont donc valides pour les fonctions d'excès. Nous lions ainsi l'influence de la température aux coefficients d'activité : nous pouvons alors calculer l'influence de la température sur les coefficients d'activité, en utilisant conjointement une théorie de correction de force ionique. Nous avons retenu (§ I-B) deux théories semi-empiriques pour le calcul de

coefficients d'activité (Pitzer et la TIS). Les calculs, tenant compte de l'influence de la température sur ces deux théories, sont un critère supplémentaire quant au choix de la théorie à utiliser pour la suite de nos calculs.

I/C-1 Théorie de Pitzer en fonction de la température :

Les coefficients d'activité en fonction de la température sont calculés en fonction de T, en ajustant les paramètres de Pitzer (IA.9) à chaque température et pour chaque électrolyte. Des équations empiriques de chaque paramètre (A^ϕ , β° , β^1 et C^ϕ) ont été proposées pour NaCl, CaCl₂ et Na₂SO₄ [APE88]. Par exemple, Silvester [SIL77] propose des développements, en T, de chaque paramètre (A^ϕ , β° , β^1 et C^ϕ) pour NaCl : 12 nouveaux paramètres ajustés sont nécessaires. De nombreuses données expérimentales sont exigées, dans ces conditions, pour calculer ainsi l'influence de T. Afin de simplifier cette approche empirique, Pitzer [PIT79][PHU86] a limité la dépendance de chaque coefficient, en fonction de T, au premier ordre; il présente ainsi les dérivées partielles (en T) premières de β° , β^1 et C^ϕ , ajustées pour de nombreux électrolytes 1-1 et quelques électrolytes 1-2, 2-2 et 3-1.

Un calcul correct des β^i demande l'ajustement de nombreux paramètres empiriques, comme l'a proposé Silvester [SIL77] pour NaCl. Un calcul approché de l'influence de la température par la théorie de Pitzer semble donc nécessaire.

Dans le but d'apprécier l'approximation faite au premier ordre [PIT79], et d'explorer d'autres possibilités de rendre compte de l'influence de T sur les coefficients de Pitzer, nous calculons β° , β^1 et C^ϕ à différentes températures, pour des mesures de γ_{\pm} publiées en fonction de T. L'algorithme utilisé, pour ajuster les coefficients de Pitzer dans ce travail, a été écrit en Pascal, et exploite la méthode du SIMPLEX ou du BOOTSTRAP [CAC89]. Les coefficients de Pitzer sont calculés ici pour KCl [BOG84], NaCl [CHI70][CHI72][MUS70], LiCl [APE88][CAM79], CaCl₂ [RAR77] et SrCl₂ [APE88]. A partir de ces ajustements, nous mettons en équation les variations de chaque coefficient en fonction de T, en introduisant plusieurs paramètres empiriques (entre trois et cinq par coefficient de Pitzer). Les résultats de notre étude montrent que :

- seul le terme représentant les interactions électrostatiques, $A^\phi(T)$, peut être calculé a priori.

$$A^\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_o \rho_w}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^{3/2} \quad ([PIT79])$$

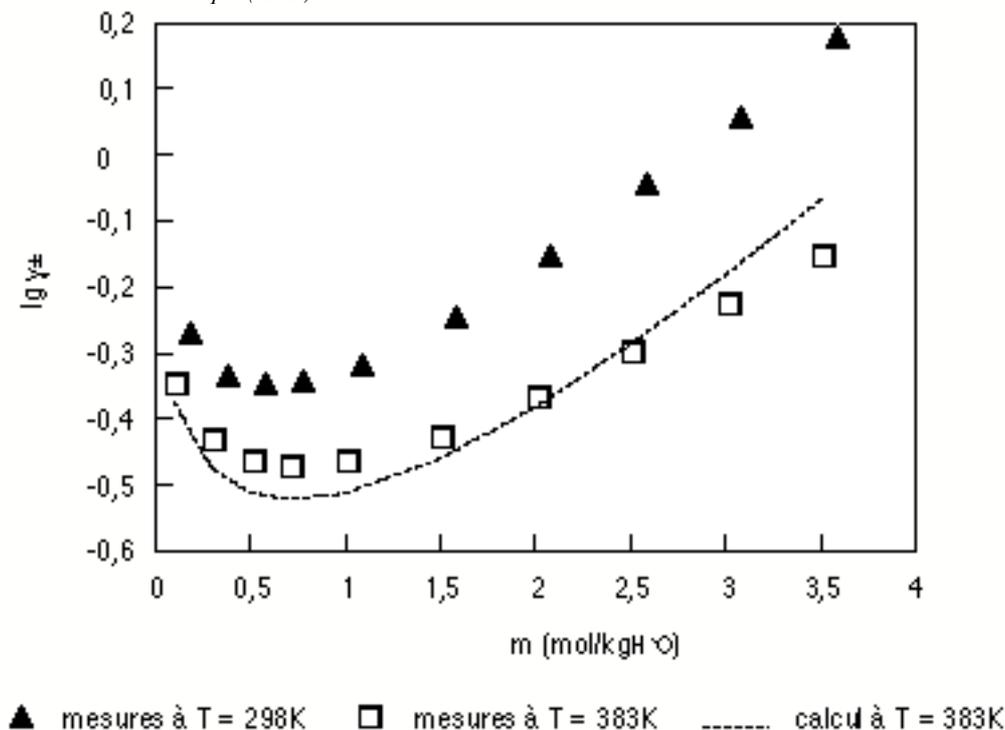
où ρ_w et D sont respectivement la densité et la constante diélectrique du solvant (eau).

Sa valeur double entre 25° et 300°C : l'influence de la température s'exerce essentiellement sur ce paramètre. La décroissance de la constante diélectrique du solvant est le facteur qui impose les variations de A^ϕ . Donc, il est possible de calculer, en première approximation, les coefficients d'activité à différentes températures, en négligeant toute autre variation que celle de A^ϕ (voir Figure I.10).

- Les coefficients β^1 , qui sont dans le terme du second viriel du développement de Pitzer, ne peuvent être calculés a priori, en fonction de la température. D'après les résultats de nos ajustements, la courbe $\beta^0 = f(T)$ a généralement une allure parabolique. $\beta^0(T)$ a une valeur maximale pour une température T_{\max} qui dépend de l'électrolyte considéré. Les allures des paramètres β^1 que nous avons ajustés, en fonction de T , diffèrent pour chaque électrolyte : il ne semble pas possible de calculer a priori l'influence de la température sur ces paramètres. Ceci oblige à ajuster les paramètres de Pitzer pour chaque température.

- Le coefficient du troisième viriel de l'expression de Pitzer, C^ϕ , exerce une influence pour des températures supérieures à 300°C.

Figure I.10 : Influence de la température sur le coefficient d'activité moyen de SrCl_2 . Comparaison entre des mesures faites à 298K et 383K ([APE88]), et le calcul a priori de $\lg\gamma_{\pm}$ avec l'équation de Pitzer, en considérant l'influence de T (383K) limitée au terme électrostatique (id A^ϕ).



Les variations des coefficients de Pitzer sont importantes (au moins pour les électrolytes étudiés) entre 0° et 100°C. Il est clair qu'une approximation au premier ordre ne rend pas compte de l'influence de T sur ces paramètres. Dans le meilleur des cas, l'influence de T , qui est une approximation du premier ordre limitée au terme électrostatique (voir Figure I.10), nécessite trois paramètres supplémentaires à ajuster en fonction de T ($\frac{\partial\beta^0}{\partial T}$, $\frac{\partial\beta^1}{\partial T}$ et $\frac{\partial C^\phi}{\partial T}$).

I/C-2 Théorie de l'interaction spécifique en fonction de la température :

Les deux paramètres utilisés dans la TIS, D et ε , sont dépendants de la température.

Comme pour la théorie de Pitzer, le coefficient de Debye-Hückel,

$$D(I) = \frac{a \sqrt{I}}{1 + b \sqrt{I}}$$

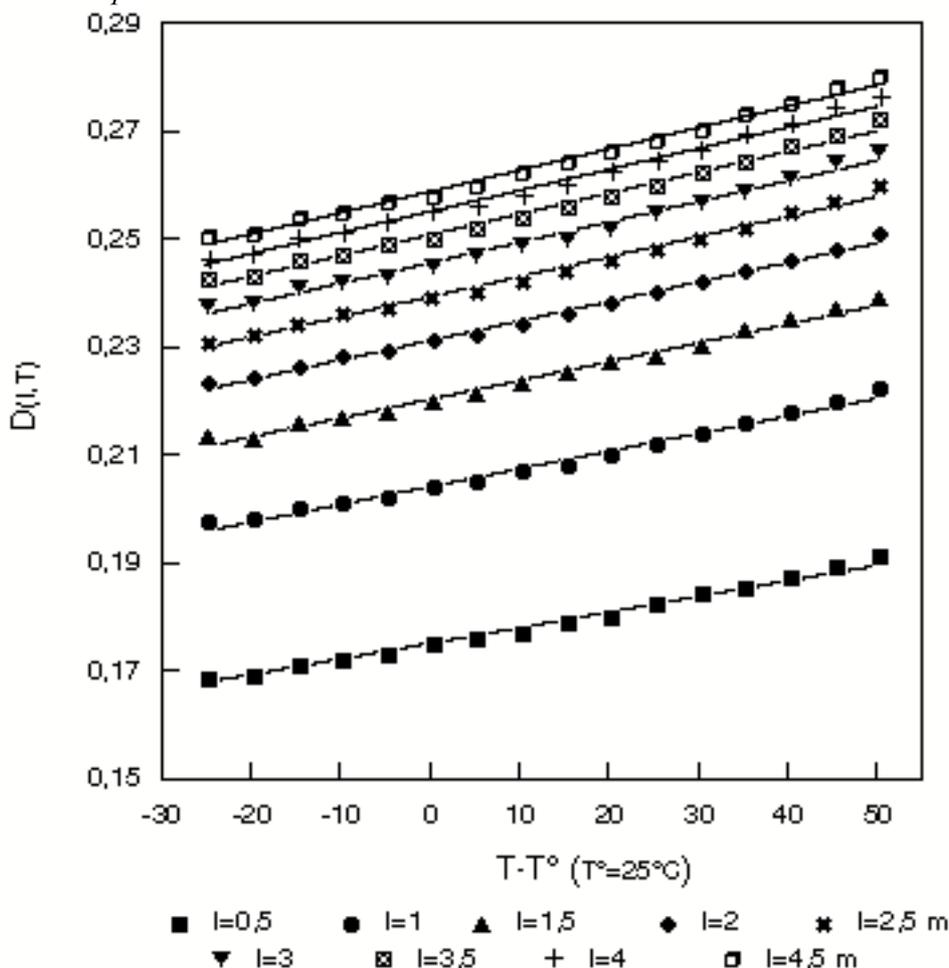
peut être calculé a priori en fonction de la température : les valeurs de a et b sont connus à des températures comprises entre 0° et 75°C [GRE92]. A partir de ces données, nous calculons $D(T)$. La linéarité de D en fonction de T est une approximation correcte à toute force ionique, sur une centaine de degrés; D' est indépendant de I et T (voir Figure I.11).

Nous en déduisons :

$$D(I,T) \cdot D(I,T^\circ) + D'(T^\circ) \Delta T \tag{IC.8}$$

Remarque : cette approximation est donnée dans un but de simplification (au premier ordre) mais nous soulignons que $D(T)$ peut être calculé de façon exacte.

Figure I.11 : Influence de la température sur le terme de Debye-Hückel, D , employé dans la TIS, à différentes forces ioniques.



Le coefficient d'interaction spécifique de la TIS, ϵ , est indépendant de la force ionique [GUG55] et n'est généralement déterminé qu'à l'état standard ($T=T^\circ$). Nous ajustons le coefficient d'interaction spécifique, ϵ , à différentes températures, pour quelques électrolytes, dont les mesures de coefficients d'activité ont été publiées (Cf références dans Tableau IC.I). A partir de l'hypothèse de Guggenheim (ϵ est indépendant de la force ionique [GUG55]), nous calculons $\epsilon(T)$ en faisant une moyenne, pondérée par la force ionique, des ϵ calculés à chaque force ionique par l'équation de la TIS.

Remarque : Bien que les $\epsilon(T)$ soient indépendants de la force ionique, il est important que leur ajustement soit mené sur le même domaine de force ionique que le domaine d'application demandé à la TIS. Nous extrapolons certaines données, de leur domaine expérimental au milieu de référence ($I \leq 4 \text{ mol/kgH}_2\text{O}$ à $I = 0$). Aussi, les valeurs de coefficients d'activité aux forces ioniques élevées sont importantes : nous attribuons un poids à chaque mesure de γ_{\pm} suivant sa force ionique associée.

Les variations de $\epsilon(T)$ en fonction de la température sont faibles et linéaires, sur un domaine limité en température, comme le montrent les tracés de $\epsilon(T)$ en fonction de ΔT , pour différents électrolytes chlorure, perchlorate et carbonate (voir Figure I.11). Nous proposons donc de développer le coefficient d'interaction spécifique au premier ordre en ΔT (Tableau IC.I).

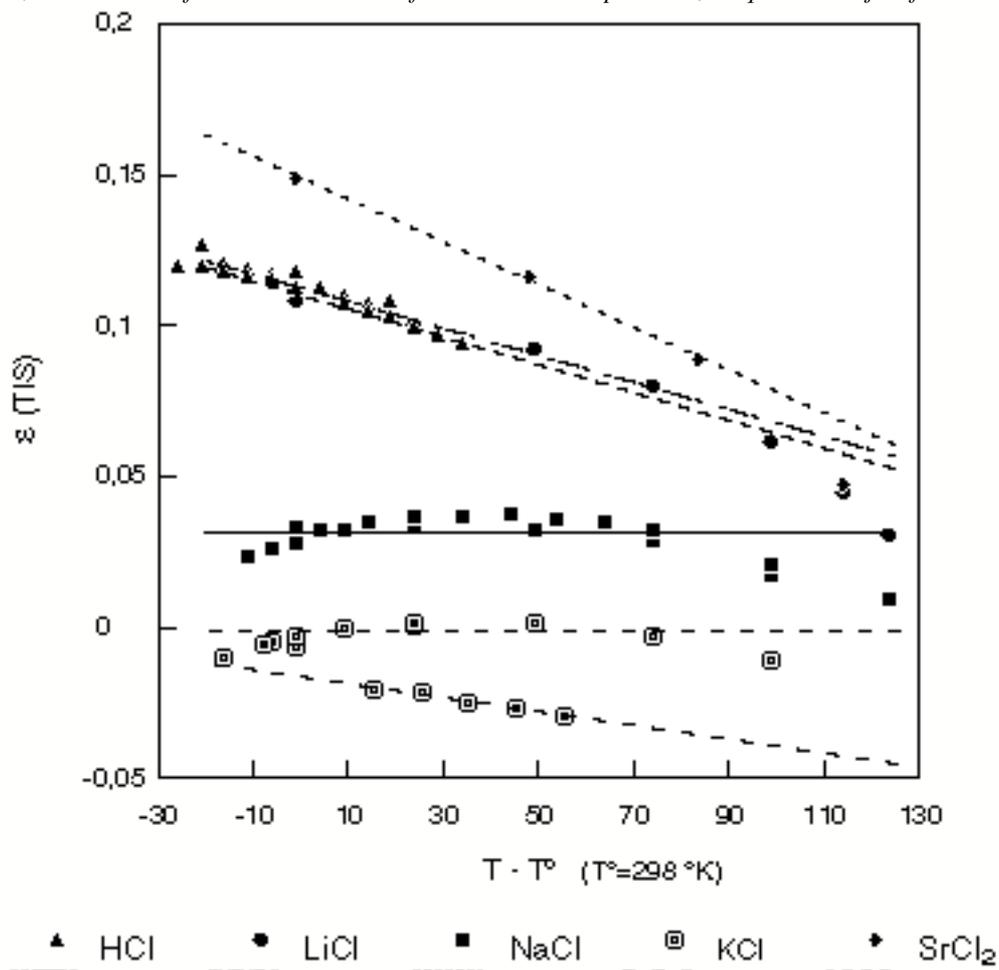
$$\varepsilon(T) \cdot \varepsilon(T^\circ) + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{T^\circ} \Delta T \quad (\text{IC.9})$$

Tableau I/IV : Coefficients ε et $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{T^\circ}$ ($= \varepsilon'$) de l'équation (23), calculés à partir de mesures de γ_{\pm} publiées, et de mesures de potentiels redox, en fonction de la température.

	ε_{T° (kg.mol ⁻¹)	ε'_{T° (10 ⁻⁴ kg.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Références
HCl	0,115	-4,6	[ROB41], [SAN85]
LiCl	(0,09)	(-4,4)	[GIB73], [HOL83] ([CAM79], [APE88])
NaCl	0,035 (0,035)	1,2 (-2)	[GIB74], [HAR39], [LIU72], [MUS70], [ROB41]
KCl	-0,01 (0,00)	-2,2 (0,0)	[CAR60], [HAR37], [HOL83] [BOG84], [DIB89], [HOR42]
SrCl ₂	0,15	-10	[APE88]
HClO ₄	0,13	0	[HAA65]
Na ₂ CO ₃	-0,05	-14,1	[MAT82]

Nous présentons (tableau IC.I) des valeurs de ε et ε' , ajustées à partir de données expérimentales mesurées à pression variant avec la température (valeurs et références en italiques). De nombreuses mesures de coefficients d'activité moyens sont en effet réalisées à pression de vapeur saturante, et s'étendent sur un large domaine de température ($T > 300^\circ\text{C}$). Ces valeurs varient peu des valeurs que nous ajustons à partir de mesures faites à pression atmosphérique, sur un domaine limité en température ($T < 100^\circ\text{C}$). Nous en concluons que l'influence de la pression est un phénomène secondaire, par rapport à l'influence de la température, pour les conditions qui nous intéressent ($T < 100^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$). Nous notons une plus grande variation entre les valeurs de ε' , car son ajustement dépend étroitement du domaine de température retenu : cela est dû au comportement du second ordre en ΔT^2 du coefficient d'interaction spécifique, aux plus fortes températures. Nous ne pouvons pas savoir, ici, si ce comportement (en ΔT^2) est lié à un effet de la pression sur ε . Nous présentons les tracés de $\varepsilon(T)$ en fonction de ΔT , avec la totalité de nos ajustements (voir Figure I.11) : nous ne constatons pas de différence notable entre les valeurs de $\varepsilon(T)$ ajustées à partir des deux types de mesures énoncées ci-dessus.

Figure I.12 : Coefficients d'interaction spécifiques de la TIS, en fonction de la température. Ajustement fait à partir de mesures de γ_{\pm} publiées (Tableau IC.1), pour quelques électrolytes. Nous présentons deux ajustements possibles de $\epsilon(T)$ pour KCl, les écarts entre publications étant importants. Il faut noter que l'échelle des ϵ (ordonnées) est très dilatée, en raison des faibles variations en fonction de la température; ce qui est une justification de (IC.9).



Les paramètres ajustés $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{T^{\circ}}$ sont souvent négatifs. Il est possible que l'augmentation du mouvement brownien fasse globalement diminuer l'activité des espèces. L'accroissement de la température augmente les distances entre ions, ce qui diminue les interactions à courtes distances (id ϵ). Cette remarque n'est pas valable pour $\Delta \epsilon$, car ce coefficient, relatif à un équilibre, est une différence de coefficients relatifs à des espèces considérées individuellement.

Les coefficients d'interaction ont un comportement qui peut être décrit par une équation du second ordre, en ΔT^2 (voir Figure I.12). Toutefois, une approximation du premier ordre (IC.9) est correcte, car le domaine de température étudié est limité (étude des solutions, donc pas de changement de phase sous 1 atm.) et les variations de ϵ , avec la température, sont faibles. D'autre part, les déterminations expérimentales de coefficient d'interaction spécifique, $\Delta \epsilon$, sont des différences de ϵ (produits - réactifs), déterminés par mesures de K ou E en fonction de la température. Cette différence peut "masquer" un comportement au second ordre en ΔT^2 des ϵ individuels qui la composent; les $\Delta \epsilon$ vérifient alors la validité d'une approximation au premier ordre (IC.9). Par exemple, Capdevila [CAP92] a déterminé des pentes de

$\Delta\varepsilon(T)$ en fonction de la température, par des mesures de potentiels redox (voltamétrie cyclique) en fonction de I et T.

Nous développons ici une nouvelle expression de la TIS, prenant en compte l'influence exercée par la température, en introduisant un unique paramètre supplémentaire, $(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T})_P$. Une mesure à température imposée ($T \neq T^\circ$) est donc suffisante pour extrapoler un coefficient d'activité à toute température entre 0° et 100°C. En utilisant les approximations faites sur le terme de Debye-Hückel (IC.8) et sur le terme empirique (IC.9) de la TIS, nous proposons :

$$\lg \gamma_{I,T} = -z^2(D_{I,T^\circ} + (\frac{\partial D}{\partial T})_{I,T^\circ} \Delta T) + m(\varepsilon_{T^\circ} + (\frac{\partial \varepsilon}{\partial T})_{T^\circ} \Delta T) \quad (IC.10)$$

Nous avons montré précédemment que tous les paramètres nécessaires pour extrapoler les fonctions thermodynamiques en fonction de la température (Tableau IC.I) sont connus ou peuvent être mesurés. Les paramètres de la TIS sont connus en fonction de la force ionique et peuvent être mesurés en fonction de la température (IC.8,9). De la même façon que pour les $\varepsilon_{(i,j)}$ [GRE92], les paramètres $(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T})_{T^\circ}$ peuvent être répertoriés, à l'exemple du tableau IC.I. Le calcul des influences conjointes de la force ionique et de la température devient alors possible pour les fonctions thermodynamiques classiques. En reprenant l'approximation du premier ordre faite sur la TIS (IC.10) et à partir des fonctions d'excès (IC.3), nous développons K, G, H, S, Cp en utilisant :

$$X_{I,T} = X_{I,T^\circ} + X'_{I,T^\circ} \Delta T = X_{0,T^\circ} + X^{ex}_{I,T^\circ} \Delta T + (X'_{0,T^\circ} + (X^{ex})'_{I,T^\circ}) \Delta T$$

$$\begin{aligned} \lg K_{I,T} &= \lg K_{0,T^\circ} + \Delta z^2 D_{I,T^\circ} - m \Delta \varepsilon_{T^\circ} \\ &+ (\frac{\Delta s_{0,T^\circ} - \lg K_{0,T^\circ}}{T^\circ} + \Delta z^2 D'_{I,T^\circ} - m \Delta \varepsilon'_{T^\circ}) \Delta T \end{aligned} \quad (IC.11)$$

$$\begin{aligned} G_{I,T} &= G_{0,T^\circ} + r T^\circ (-z^2 D_{I,T^\circ} + m \varepsilon_{T^\circ}) \\ &- (S_{0,T^\circ} + r z^2 (D_{I,T^\circ} + T^\circ D'_{I,T^\circ}) - r m (\varepsilon_{T^\circ} + T^\circ \varepsilon'_{T^\circ})) \Delta T \end{aligned} \quad (IC.12)$$

$$\begin{aligned} S_{I,T} &= S_{0,T^\circ} + r (z^2 (D_{I,T^\circ} + T^\circ D'_{I,T^\circ}) - m (\varepsilon_{T^\circ} + T^\circ \varepsilon'_{T^\circ})) \\ &+ (\frac{C_{p0,T^\circ}}{T^\circ} + 2 r (z^2 (D'_{I,T^\circ} - m \varepsilon')) \Delta T \end{aligned} \quad (IC.13)$$

$$\begin{aligned} H_{I,T} &= H_{0,T^\circ} + r T^{\circ 2} (z^2 D'_{I,T^\circ} - m \varepsilon'_{T^\circ}) \\ &+ (C_{p^\circ} + 2 r T^\circ (z^2 D'_{I,T^\circ} - m \varepsilon'_{T^\circ})) \Delta T \end{aligned} \quad (IC.14)$$

$$\begin{aligned} C_{pI,T} &= C_{p0,T^\circ} + 2 r T^\circ (z^2 D'_{I,T^\circ} - m \varepsilon'_{T^\circ}) \\ &+ (C_{p'0,T^\circ} + 2 r (z^2 D'_{I,T^\circ} - m \varepsilon'_{T^\circ})) \Delta T \end{aligned} \quad (IC.15)$$

où $r = R \ln(10)$, $x = X/r$, $\varepsilon' = (\frac{\partial \varepsilon}{\partial T})_{T^\circ}$

Remarque : Nous soulignons l'influence de la force ionique sur l'entropie, en calculant les influences de la force ionique et de la température séparément :

- Si on applique à la constante d'équilibre, $\lg K(T,I)$, une correction de température, puis une correction de force ionique, l'expression de $\lg K(T,I)$ obtenue comprend un terme où l'entropie dépend de la force ionique I , $\Delta S(T^\circ, I)$.

- Si on applique ces corrections dans l'ordre inverse, l'entropie est d'abord calculée à la force ionique désirée, I° , puis extrapolée à une température T° . L'expression de $\lg K(I,T)$ comprend alors un terme où l'entropie correspond aux conditions désirées, $\Delta S(I^\circ, T^\circ)$.

En établissant la différence des deux développements, nous déterminons la dépendance en I de l'entropie.

Une approximation du premier ordre (IC.11 à 15) semble suffisante pour évaluer de façon correcte les influences de la force ionique (0 à 4m) et de la température (0 à 100°C, P=1atm), sur les fonctions thermodynamiques. Tous les paramètres nécessaires à une extrapolation sont connus ou peuvent être mesurés. Cette extension à la théorie de l'interaction spécifique n'introduit que deux paramètres empiriques ϵ et ϵ' ; l'extrapolation d'une constante d'équilibre K (ou E) est ici possible à partir de seulement deux mesures à températures différentes. Un calcul plus précis des coefficients d'activité pourrait faire intervenir un développement de $\epsilon(i,j)$ (donc $D(I,T)$) du second ordre en ΔT . Des mesures précises, en fonction de T , sont alors nécessaires pour ajuster ce paramètre supplémentaire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[AND91] : Anderson G.N., Castet S., Schott J., Mesmer R.E.
The density model for estimation of thermodynamic parameters of reactions at high temperatures and pressures.
Geochimica et Cosmochimica Acta 55 (1991)

[APE88] : Apelblat A., Oscarson J.L., Christensen J.J., Izatt R.M.
Estimation of activity and osmotic coefficients of strong electrolytes in water at elevated temperatures.
J. Solution Chemistry 17, n°2 (1988)

[BLA82] : Blandamer M.J., Burgess J., Robertson R.E., Scott J.M.
Chem. Rev. 82, 259-286 (1982)

[BOG84] : Bogaerts W.F., Van Haute A.A.
Determination of activity coefficients for KCl at elevated temperatures
J. Electrochem. Soc. 131, n°1 (1984)

[CAC89] : Caceci M.
Anal. Chemistry 61, n°20, 2324 (1989)

[CAM79] : Campbell A.N., Bhatnager O.N.
Osmotic and activity coefficients of lithium chloride in water from 50 to 150°C.
Can. J. Chem. 57, 2542 (1979)

[CAP91] : Capdevila H., Vitorge P.

Temperature and ionic strength influence on U(VI/V) and U(IV/III) redox potentials in aqueous acidic and carbonate solutions.

J. of Radioanal. & Nucl. Chem. 143, n°2 403-414 (1990)

[CAP92] : Capdevila H.

Thèse de doctorat de l'université Paris XI Orsay France: Données thermodynamiques sur l'oxydoréduction du plutonium en milieux acide et carbonate. Stabilité de Pu(V). (1992)

[CAR60] : Caramazza R.

Activity coefficients of aqueous KCl

Gazz. Chim. Ital. 90, 1721 (1960)

[CHA90] : Chandratillake M.R., Robinson V.J.

Correcting for ionic strength effects in the Chemval thermodynamic database
Chemval Project, CEC EUR12975

[CHI70] : Chia-Tsun Liu, Lindsay W.T. Jr.

Osmotic coefficients of aqueous sodium chloride solutions from 25 to 130°

J. of Physical Chem.. 74, n°2 (1970)

[CHI72] : Chia-Tsun Liu, Lindsay W.T. Jr.

Thermodynamics of sodium chloride solutions at high temperatures

J. of Solution Chem.. 1, n°1 (1972)

[CIA80] : Ciavatta L.

The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria

Ann. Chim. (Rome) 551-567 (1980)

[CON86] : Conti G., Giani P., Tiné M.R.

Heat capacities of aqueous mixed electrolyte solutions at high temperatures. Application of the Pitzer equations to the mixed system K-Na-Cl-SO₄

J. of Solution Chem.. 15, n°4 (1986)

[CRI64] : Criss C.M., Cobble J.W.

The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions : V- The calculation of ionic heat capacities up to 200°C. Entropies and heat capacities above 200°C.

J. Am. Chem. Soc. 86, 5390-5393 (1964)

[DEB23] : Debye P., Hückel E.

Physik z. 24, 185-334 (1923)

[DIB89] : Dibrov A., Suprun M.M., L'vov S.N.

Activity coefficients of individual ions at high temperatures

trans. from Zhurnal Fizicheskoi Khimii 63, 3182-3185 (1989)

[GIB73] : Gibbard H.F. Jr., Scatchard G.

Liquid- vapor equilibrium of aqueous lithium chloride, from 25° to 100°C and from 1.0 to 18.5 molal, and related properties.

J. Chem. Eng. Data 18, 293 (1973)

[GIB74] : Gibbard H.F. Jr., Scatchard G., Rousseau R.A., Creek J.L.

Liquid-vapor equilibrium of aqueous sodium chloride, from 298 to 373 K and from 1 to 6 mol kg⁻¹, and related properties.

J. Chem. Eng. Data 19, 281 (1974)

- [GRE91] : Grenthe I., Lagerman B.
 Studies on the metal carbonate equilibria. 22. A coulometric study of the uranium(VI)-carbonate system, the composition of the mixed hydroxide carbonate species
 Acta Chem. Scand. 45, 122-128 (1991)
- [GRE92] : Grenthe I., Fuger J., Konings R.J., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H.
 Chemical thermodynamics of Uranium
 NEA OECD, North Holland (1992)
- [GUG55] : Guggenheim E.A., Turgeon J.C.
 Trans. Faraday Soc. 51, 1747 (1955)
- [HAA65] : Haase R., Dücker K.H., Küppers H.A.
 Activity coefficients and dissociation constants of aqueous nitric acid and perchloric acid solutions.
 Phys. Chem. 69, 97 (1965)
- [HAR33] : Harned H.S., Hamer W.J.
 J. Am. Chem. Soc. 55, 2194 (1933)
- [HAR34] : Harned H.S., Embree N.D.
 J. Am. Chem. Soc. 56, 1050 (1934)
- [HAR37] : Harned H.S., Cook M.A.
 The thermodynamics of aqueous potassium chloride solutions from electromotive force measurements.
 J. Am. Chem. Soc. 59, 1290 (1937)
- [HAR39] : Harned H.S., Cook M.A.
 The thermodynamics of aqueous sodium solutions from 0 to 40° from electromotive force measurements.
 J. Am. Chem. Soc. 61, 495 (1939)
- [HEL81] : Helgeson H.C., Kirkman D.H., Flowers G.C.
 Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures (IV)
 Am. J. Sci. 281, 1249-1516 (1981)
- [HOL83] : Holmes H.F., Mesmer R.E.
 Thermodynamic properties of aqueous solutions of the alkali metal chlorides to 250°C
 J. Phys. Chem. 87, 1242 (1983)
- [HOR42] : Hornibrook W.J., Janz G.J., Gordon A.R.
 J. Am. Chem. Soc. 64, 513 (1942)
- [IVE55] : Ives D.J.G., Pryor J.H.
 J. Chem. Soc. 2104 (1955)
- [JEN45] : Jenkins H.O.
 Trans. Faraday Soc. 41, 138 (1945)
- [KAR78] : Karapétianz M.
 Thermodynamique chimique
 Editions de Moscou (1978)
- [KHO86] : Khoo K.H.
 Activity coefficients in mixed-electrolyte solutions
 J. Chem. Soc., Faraday trans. 1 (1986)
- [LEM80] : Lemire R.F., Tremaine P.R.
 Uranium and Plutonium equilibria in aqueous solutions to 200°C.
 Chem.Eng.data 25, 361-370 (1980)

- [LIN82] : Linder P.W., Murray K.
Correction of formation constants for ionic strength, from only one or two data points : an examination of the use of the extended Debye-Hückel equation
Talanta 29, 177-382 (1982)
- [LIU72] : Liu Chia-tsun, Lindsay W.T. Jr.
Thermodynamics of sodium chloride solutions at high temperatures.
Journal of solution chemistry 1, 45-69 (1972)
- [MAT82] : Matuzenko M.Yu., Yegorov V.Ya., Zaembo V.I., Puchkov L.V.
Thermodynamic parameters of aqueous solutions of alkali carbonates at 298-573 K.
trans. from *Geokhimiya* 3, 381-386 (1982)
- [MIL79] : Millero F.J.
Effects of pressure and temperature on activity coefficients
Activity coefficients in electrolyte solutions volume II by Pytkowicz P.D., CRC Press (1979)
- [MON90] : Monnin C.
The influence of pressure on the activity coefficients of the solutes and on the solubility of minerals in the systems Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O to 200°C and 1kbar, and to high NaCl concentration.
Geochimica et Cosmochimica 54, 3265-3282 (1990)
- [MUS70] : Mussini T., Pagella A.
Activity coefficients and transference numbers of aqueous NaCl and CaCl₂ at various temperatures and concentrations.
La Chimica e l'industria. 52, n°12 (1970)
- [NGU90] : Nguyen-Trung C., Hovey J. K.
Thermodynamics of complexed aqueous uranyl species. 1- Volume and heat capacity changes associated with the formation of uranyl sulfate from 10 to 55°C and calculation of the ion-pair equilibrium constant to 175°C.
J. Phys. Chem. 94, 7852-7865 (1990)
- [PAT82] : Patterson C.S., Slocum G.H., Busey R.H., Mesmer R.E.
Carbonate equilibria in hydrothermal systems : first ionization of carbonic acid in NaCl media to 300°C.
Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1653-1663 (1982)
- [PIR76] : Piroshkov A.V., Nikolaeva N.M.
Determination of the stability constant UO₂CO₃ at the temperature from 25 to 150°C.
Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR 5, 55-59 (1976)
- [PIT73] : Pitzer K.S., Mayorga G.
Thermodynamics of electrolytes II- Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent.
J. of Physical Chem. 77, n°19 (1973)
- [PIT79] : Pitzer K.
Theory : ion interaction approach
Activity coefficients in electrolyte solutions, vol I. Edited by Pytkowicz R.M., CRC press (1979)
- [PUI91] : Puigdomenech I., Rard J.A., Wanner H.
Guidelines for temperature corrections
OCDE NEA Data Bank (1991)
- [RAR77] : Rard J.A., Habenschuss A., Spedding F.H.
A review of the osmotic coefficients of aqueous CaCl₂ at 25°C
J. of Chem.& Eng.data 22 n°2, 180-186 (1977)

[RIG89a] : Riglet C., Robouch P., Vitorge P.
Radiochimica Acta 46, 85-94 (1989)

[RIG89b] : Riglet C.
Thèse de l'université Paris VI France : Chimie du neptunium et autres actinides en milieu carbonate (1989)

[ROB41] : Robinson R.A., Harned H.S.
Some aspects of the thermodynamics of strong electrolytes from electromotive force and vapor pressure measurements.
Chem. Rev. 28, 419 (1941)

[SAN85] : Sankar M., Macaskill J.B., Bates R.G.
Activity coefficients of hydrochloric acid and ionic interactions in the system HCl-LiCl-H₂O from 5 to 45°C.
J. of solution chem. 14, 333-344 (1985)

[SHO87] : Shock E.L.
Thèse. Université de Colombia, Berkeley (1987)

[SHO88] : Shock E.L., Helgeson H.C.
Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5kb and 1000°C
Geochim. Cosmochim. Acta 52, 2009-2036 (1988)

[SIL77] : Silvester L.F., Pitzer K.S.
Thermodynamics of electrolytes. 8- High temperature properties, including enthalpy and heat capacity, with application to sodium chloride
J. Phys. Chem. 81, n°19 (1977)

[SIL78] : Silvester L.F., Pitzer K.S.
Thermodynamics of electrolytes. X- Enthalpy and the effect of temperature on the activity coefficients
J. of solution Chemistry 7, n°5 (1978)

[STO79] : Stokes R.H.
Thermodynamics of solutions
Activity coefficients in electrolyte solutions volume I by Pytkowicz P.D., CRC Press (1979)

[SYL77] : Sylvester L.F., Pitzer K.S.
Thermodynamics of electrolytes. I- high temperature properties including enthalpy and Cp, with application to NaCl
J. of solution Chemistry 7, n°5 (1977)

[TAN89] : Tanger J.C., Helgeson H.C.
Am. J. Sci. 288, 19-98 (1989)

[TIA85] : Tialowska-Mocharla H., Atkinson G.
Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures. 6. Activity coefficients of aqueous CaCl₂-CaBr₂ mixtures at 25°C.
J. Phys. Chem. 89, 4884-4887 (1985)

[TOR86] : Torrent J., Sanz F, Virgili J.
Activity coefficients of aqueous perchloric acid
J. of solution Chem. 15 n°4, 363-375 (1986)

[ULL88] : Ullman W.J., Schreiner F.
Calorimetric determination of the enthalpies of the carbonate complexes of U(VI), Np(VI), and Pu(VI) in aqueous solutions at 25°C.
Radiochim. Acta 43, 37-44 (1988)

[WOL72] : Wold S.
J. Am. Chem. Soc. 76, 369 (1972)

II - STABILITE DES COMPLEXES CHLORURE D'ACTINIDES : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer la cohérence et la qualité des données publiées concernant la complexation des actinides par les chlorures.

Nous examinons ici la stabilité des complexes chlorure de différents actinides par une revue bibliographique. La méthodologie de ce travail reprend celle utilisée dans la récente revue bibliographique TDB de l'OCDE sur l'uranium [GRE92]. La qualité de cette dernière revue justifie que nous ne présentions pas dans ce chapitre un examen redondant des données sur la chimie de l'uranium en milieu chlorure (*nous avons abouti à des conclusions concordantes*); nous reprendrons donc les conclusions de cette étude pour cet élément, tout en présentant les données bibliographiques sous forme de tableaux. Notre examen porte sur les transuraniens Np, Pu et Am, à leurs degrés d'oxydation stables en solution.

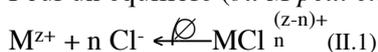
Nous proposons dans un premier temps une analyse critique des études publiées, en mettant en évidence certaines erreurs méthodologiques. Lorsque les données sur une étude sont suffisantes (*données expérimentales publiées, ou digitalisées à partir de figures*), les valeurs de constantes de formation, et leurs incertitudes associées, sont recalculées et parfois réajustées.

A partir de nos conclusions, nous intercomparons les différentes valeurs répertoriées, en utilisant la théorie de l'interaction spécifique, TIS [GRE92] (voir Annexe 1). Lorsque les données sont satisfaisantes, l'extrapolation des constantes de formation est réalisée à force ionique nulle. Toutefois, les études de complexation en milieux chlorure sont réalisées à force ionique contrôlée le plus souvent par des ions perchlorates. Le faible pouvoir complexant des chlorures explique les importantes concentrations nécessaires pour mettre en évidence les complexes $AnCl_i$ qui ne sont donc pas toujours négligeables par rapport à celles des ions perchlorates. Le mélange de deux anions en quantité pondérale rend alors délicate l'application de la TIS (voir § I/A.4). Néanmoins, nous reprenons en première approximation la méthodologie de la TDB sur l'uranium qui emploie la TIS dans ces conditions. Nous intégrons ainsi ces variations de milieux dans les incertitudes associées au coefficient empirique de la TIS et à $\lg\beta_i^\circ$. La validité des valeurs de constantes d'équilibre à force ionique nulle, et les coefficients d'interaction spécifique (TIS) associés sont discutés.

II/A - BIBLIOGRAPHIE : revue

Les techniques expérimentales généralement retenues pour étudier la complexation des actinides en milieu chlorure, sont l'extraction liquide-liquide et la spectrophotométrie. Le calcul des concentrations des espèces solubles est basé sur la loi d'action de masse et le bilan de matière.

Pour un équilibre (où M peut être un cation actinide ou actinyl)



la loi d'action de masse s'exprime par la constante de formation du complexe monomère $MCl_n^{(z-n)+}$

$$\beta_n(M) = \frac{[MCl_n^{(z-n)+}]}{[M^{z+}] [Cl^-]^n}$$

Le bilan de matière de M peut alors s'écrire pour les différents complexes formés :

$$C_{M_{aq}} = [M^{z+}] (1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [Cl^-]^i) \quad (II.2)$$

II/A-1 - Les méthodes spectrophotométriques :

Elles permettent généralement d'identifier chacune des espèces et révèlent alors tout changement intervenant dans l'équilibre étudié; une variation importante des spectres provient en effet d'un changement dans la sphère de coordination de l'ion étudié, c'est-à-dire signifie la création d'un complexe. D'autre part, les réactions de complexation et la stœchiométrie des espèces formées peuvent être directement suivies, par exemple suivant le calcul classique suivant (en absence de polymère).

La loi de Beer-Lambert permet de prévoir l'absorbance à chaque longueur d'onde (compte tenu des égalités (II.1) et (II.2)) :

$$A = \sum_{i=0}^n \epsilon_i [MCl_i^{(z-i)+}] = [M^{z+}] (\sum_{i=0}^n \epsilon_i \beta_i [Cl^-]^i)$$

$$\text{d'où } \frac{A}{[M]_{tot}} = \frac{\sum_{i=0}^n \epsilon_i \beta_i [Cl^-]^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i [Cl^-]^i} \quad (II.3)$$

$$\text{En introduisant } K = \frac{\beta_{i+k}}{\beta_i} = \frac{[MCl_{i+k}^{(z-i-k)+}]}{[MCl_i^{(z-i)+}] [Cl^-]^k}$$

$$\text{on vérifie : } \left(\frac{A}{[M]_{tot}} \right) = \frac{K [Cl^-]^k \epsilon_{i+k} + \epsilon_i}{K [Cl^-]^k + 1} \quad (II.4)$$

dans le cas où l'absorbance est due majoritairement aux deux complexes $MCl_i^{(z-i)+}$ et $MCl_{i+k}^{(z-i-k)+}$.

Le point de demi réaction est défini par :

$$[\text{MCl}_i^{(z-i)+}]_{\frac{1}{2}} = [\text{MCl}_{i+k}^{(z-i-k)+}]_{\frac{1}{2}}$$

d'où $K [\text{Cl}^-]_{\frac{1}{2}}^k = 1$ et $\left(\frac{A}{[\text{M}]_{\text{tot}}}\right)_{\frac{1}{2}} = \frac{\epsilon_i + \epsilon_{i+k}}{2}$ (II.5)

De plus, en dérivant (II.4) et en appliquant (II.5), on trouve $\left(\frac{\partial \lg \frac{A}{[\text{M}]_{\text{tot}}}}{\partial \lg [\text{Cl}^-]}\right)_{\frac{1}{2}} = \frac{k}{2} \frac{\epsilon_{i+k} - \epsilon_i}{\epsilon_{i+k} + \epsilon_i}$

On vérifie ainsi le coefficient stœchiométrique k. La vérification des points de demi réaction, ou encore la stœchiométrie des complexes, n'est pas toujours possible par manque de données expérimentales (spectres, absorbances ou ϵ_i) dans les divers travaux spectrophotométriques de la littérature que nous présentons ci-dessous. Les résultats y sont donc souvent difficilement réinterprétables.

Nous examinons ci-dessous différentes études publiées sur la complexation d'actinides par les chlorures. L'ensemble des valeurs de constantes de formation recensées est donné sous forme de tableaux récapitulatifs pour chaque état d'oxydation.

II/A-2 - Les techniques de partage :

Ces techniques supposent de déterminer le mécanisme d'extraction ou de fixation (sur un solvant ou une résine), puis d'élution. On suppose généralement que seul M^{z+} est extrait de la phase aqueuse, les complexes chlorure s'opposant à l'extraction. Cette hypothèse peut n'être qu'une approximation. Toute réaction concurrente, due notamment aux impuretés des réactifs organiques, peut induire des erreurs d'interprétation.

Le coefficient de distribution entre les différentes phases est défini comme étant le rapport

$$K_d = \frac{C_{\text{M}_{\text{orga}}}}{C_{\text{M}_{\text{aq}}}} \quad (\text{II.6})$$

En introduisant $K_d^0 = \frac{C_{\text{M}_{\text{orga}}}}{[\text{M}^{z+}]}$, le coefficient de distribution en absence de ligand et l'égalité (II.2) dans l'expression du coefficient de partage (II.6), on obtient l'équation de distribution classiquement employée

$$\frac{K_d^\circ}{K_d} = 1 + \sum_1^n \beta_n [Cl^-]^n \quad (II-7)$$

De nombreux auteurs linéarisent (II-7) afin de déterminer β_n , à partir du tracé de la courbe représentative des variations de $\frac{K_d^\circ}{K_d}$ en fonction de $[Cl^-]$.

En supposant la formation de $MCl^{(z-1)}$ uniquement :

$$\frac{K_d^\circ}{K_d} \cdot 1 + \beta_1 [Cl^-] \quad (II.7a)$$

Si $MCl^{(z-2)}$ se forme également, on peut utiliser de même la relation :

$$\frac{K_d^\circ}{K_d} - 1 \cdot \beta_1 + \beta_2 [Cl^-] \quad (II.7b)$$

Les traitements graphiques, basés sur les régressions linéaires précédentes, supposent implicitement pour évaluer les incertitudes que l'erreur absolue sur $\frac{K_d^\circ}{K_d}$ et sur $[Cl^-]$ soit la même pour tous les points; c'est en fait l'erreur relative qui est généralement constante. Il est donc préférable d'utiliser une représentation log-log : $\lg(Kd)$ en fonction $\lg([Cl^-])$, ce que nous faisons quand les données sont disponibles dans la publication examinée. Ce traitement est classique. Dans le domaine où $MCl_n^{(z-n)+}$ est le complexe majoritaire, l'expression (II.7) montre que :

$$\lg(Kd_n) \cdot \lg(Kd_0) - \lg(\beta_n) - n \lg([Cl^-]) \quad (II.7c)$$

Ainsi, $\lg(Kd)$ est une fonction linéaire de $\lg([Cl^-])$, de pente $-n$, les droites représentatives des variations de $\lg(Kd_n)$ et $\lg(Kd_0)$ se coupant pour $\lg[Cl^-]_n = -\frac{1}{n} \lg(\beta_n)$

l'expression (II.7c) permet donc de déterminer le coefficient stoechiométrique, n , et la constante de formation, β_n .

Par ailleurs, les droites représentatives des variations de $\lg(Kd_n)$ et $\lg(Kd_{n+m})$ se coupent pour

$$\lg[Cl^-]_{n,m} = \frac{1}{m} \lg\left(\frac{\beta_n}{\beta_{n+m}}\right) \quad \text{et} \quad \lg(Kd)_{n,m} \cdot \lg(Kd_{1/2}) - \lg(\beta_n) - n \lg([Cl^-])_{n,m}$$

ce qui permet de déterminer directement les constantes successives.

Pour estimer $\lg(Kd_{1/2})$, on procède alors de la façon suivante : on suppose que $\frac{\beta_{n+m}}{\beta_n}$ correspond à $[Cl^-]$ pour laquelle $\lg(Kd)$ mesuré est de 0,3 ordres de grandeur sous la droite représentative des variations de $\lg(Kd_{n+m})$.

En effet, dans le cas où

$$C_M \cdot MCl_n^{(z-n)} + MCl_{n+m}^{(z-n-m)}, \text{ pour } [Cl^-] = [Cl^-]_{n,m}$$

$$\lg(Kd) = \lg(Kd_{1/2}) - n \lg(\beta_n) - n \lg([Cl^-]_{n,m}) - \lg\left(1 + \frac{\beta_{n+m}}{\beta_n} [Cl^-]_{n,m}^m\right) \\ \cdot \lg(Kd)_{n,m} - \lg(2)$$

La détermination graphique des constantes de formation de $MCl_n^{(z-n)+}$ n'est pas toujours possible à partir des données publiées, mais cette méthode nous permet de corroborer (ou non) l'interprétation qui a été proposée. Nous proposons ci-dessous une illustration de ce travail, pour une étude de complexation de Am(III) réalisée par Grenthe [GRE62], par technique d'extraction :

Grenthe a interprété ses mesures de coefficients d'extraction Kd en milieux $H(Cl^-, ClO_4^-)$ 4M, par la formation de deux complexes d'américium trivalent; les constantes respectives sont $\beta_1 = 0,69 \pm 0,03$ et $\beta_2 = 0,18 \pm 0,04$. Nous représentons ces mesures de Kd en fonction de leur concentration de chlorure respective, suivant les linéarisations (II.7a,b) utilisées par l'auteur (voir Figures II.1a,b), et par une représentation $\lg(Kd) = f(\lg[Cl^-])$ (voir Figure II.1c). Nous constatons ainsi que les mesures de Kd n'obéissent plus à la relation (II.7a) au delà de $[Cl^-] = 0,5M$; cette divergence avec la droite théorique (figure II.1a) pourrait signifier alors la formation d'un second complexe. Les mesures suivent correctement la droite (II.7b), ce qui confirme cette dernière hypothèse (figure II.1b). Les linéarisations des mesures en fonction de $[Cl^-]$ (figures I.1a,b) sont donc cohérentes avec la formation de deux complexes chlorure sur le domaine étudié, et le faible écart statistique des mesures avec la droite de régression (II.7b) semble être un bon indicateur de leur qualité. Cependant, la courbe logarithmique tracée à partir des valeurs β_i proposées par l'auteur ne correspond pas aux mesures de Kd à partir de $\lg[Cl^-] = -0,1$ (figure II.1c). La présentation non-linéaire des mesures de Kd permet ici de mettre en évidence un problème sur les mesures qui peut être dû à la formation d'un autre complexe (au moins) sur le domaine chlorure étudié. Toutefois, nos calculs semblent confirmer l'existence de seulement deux complexes. Il est donc possible qu'une erreur systématique altère les mesures, ce qui reste indécidable en représentation linéaire. Les valeurs de constantes d'équilibre sont donc incertaines.

Nous appliquons cette démarche à quelques études employant une technique d'extraction, soit directement à partir des données de coefficients de partage publiées, soit en les digitalisant sur les figures publiées (voir Annexe 6). Nous tentons ainsi d'évaluer la validité de certaines conclusions proposées notamment par linéarisation.

Figures II.1 : examen critique de résultats publiés issus d'une technique d'extraction.
 Exemple : complexation de Am(III) en milieu $H^+(ClO_4^- ; Cl^-)$ 4M [GRE62].

Figure II.1a : linéarisation (II.7a), valide si un unique complexe se forme.

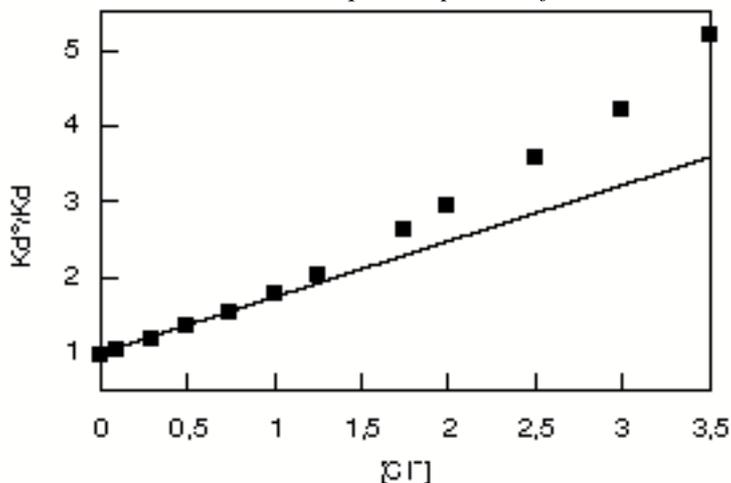


Figure II.1b : linéarisation (II.7b), valide si deux complexes se forment.

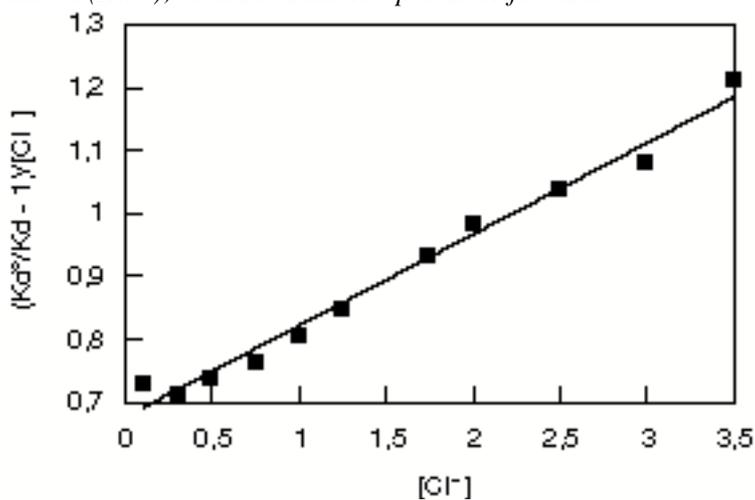
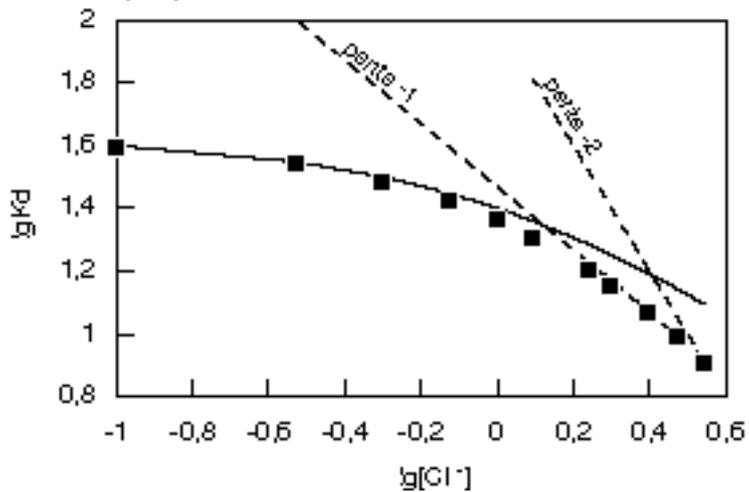


Figure II.1c : représentation log-log



II/A-3 - Valences III :

Neptunium, plutonium :

Les cations trivalents de Np et Pu sont facilement oxydables à l'air, ce qui explique le faible nombre de résultats publiés.

Ward et Welch [WAR56] ont utilisé une technique d'échange d'ions sur une résine cationique Amberlite afin de déterminer la constante de dissociation $\frac{1}{\beta_1}$ du complexe chlorure du plutonium. HCl est l'éluant utilisé, avec une concentration variant de 0,2 à 1M. La détermination de $\frac{1}{\beta_1}$ ou β_1 semble difficile pour les raisons suivantes :

La concentration en chlorure peut être insuffisante pour constater l'existence éventuelle d'un complexe à deux chlorures.

Chaque variation de la concentration en chlorure entraîne en même temps une variation de la force ionique.

L'extraction peut être accompagnée d'une oxydation.

Shiloh et Marcus [SHI65] ont donné les valeurs de constante de complexation de ces éléments, par mesures spectrophotométriques en milieu (H_2SO_4 , LiCl) à 25°C. Une concentration élevée en chlorures ($[\text{LiCl}] > 6\text{M}$) a été nécessaire pour voir apparaître des changements spectraux, ce qui rend l'exploitation de ces résultats difficile. Enfin, les valeurs données de β_n sont faibles (tableau II/I) et les constantes de complexation β_n nous semblent dépourvues de signification.

Les données existantes ne permettent pas une extrapolation à force ionique nulle de constantes de formation de complexes chlorure de U(III), Np(III) ou Pu(III). Nous n'avons pas distingué de valeur suffisamment fiable pour déterminer une valeur de $\lg\beta_1^\circ$ pour Pu(III). Par manque de données, nous suggérons d'examiner les valeurs de constantes de complexation de Am(III) pour, si possible, interpréter la complexation de l'ensemble des actinides trivalents par les chlorures.

Américium :

Ward et Welch [WAR56] ont déterminé, suivant la même technique que pour Pu(III), la constante de dissociation $1/\beta_1$ de l'américium. A partir de l'équation (II.4), les auteurs ont utilisé l'équation :

$$K = [\text{Cl}^-]^n / \left(\frac{K_d^\circ}{K_d} - 1 \right)$$

Selon les auteurs, le premier complexe chlorure apparaît à partir de $[\text{Cl}^-] = 0,2\text{M}$, ce qui ne semble pas justifié graphiquement. En effet, la courbe représentative des variations de $1/K_d = f([\text{Cl}^-])$ est une droite et un complexe à (au moins) deux chlorures semble se former à partir de $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$, ce qui est la concentration en chlorure maximale utilisée pour ces mesures. On ne peut donc pas vérifier la stœchiométrie du ou des complexes d'ordre supérieur. Il n'est également pas possible de déterminer précisément les domaines d'existence de ces complexes. Ward et Welch ont proposé une valeur de dissociation du premier complexe chlorure, pour deux forces ioniques. Les imprécisions dues à la méthode choisie et le faible domaine de $[\text{Cl}^-]$ étudié rendent ces valeurs de $\frac{1}{\beta_1}$ incertaines.

Grenthe [GRE62] a également choisi une technique d'extraction, sur résine Dowex. Le milieu expérimental était $\text{H}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 4M, à 20° C. La force ionique est contrôlée et la concentration en Cl^- varie sur un large domaine. L'auteur a vérifié l'absence de complexe polynucléaire et a déterminé les constantes $\beta_{1(\text{Am})}$ et $\beta_{2(\text{Am})}$ par la méthode de Fronæus ([FRO53]). Nous avons discuté ces résultats précédemment (voir figures II.1).

D'autres auteurs, Bansal et col. [BAN64], ont employé une technique d'échange d'ions. Ils ont étudié les équilibres de complexation de Am^{3+} en milieu $\text{H}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 1M et $\text{Na}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 1M à 26°C. Les variations des valeurs ajustées pour les deux milieux sont importantes (respectivement $\beta_1 = 0,9 \pm 0,1$ et $\beta_1 = 1,4 \pm 0,1$) : elles s'expliquent sans doute par les changements d'activité des ions H^+ et Na^+ , mais aussi par l'influence probable du pH sur la sensibilité de la technique (respectivement pH = 0 et 3). Tout comme Ward et Welch, les concentrations de Cl^- semblent insuffisantes pour ajuster une valeur de β_2 . Leur détermination de la constante β_1 est graphique (Eq. II.4b); nous avons réexaminé ces déterminations (voir Annexe 6 : figures 4) et avons constaté que la dispersion des résultats expérimentaux permet difficilement de confirmer la formation d'un unique complexe. Cependant, la prise en compte d'un second complexe ne nous a pas permis de minimiser sensiblement les écarts types avec les mesures de K_d de Bansal. Nous avons ainsi recalculé des valeurs de constantes de formation, en milieu $\text{H}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 1M et $\text{Na}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 1M, proches de celles des auteurs ($\beta_1 = 0,99$ et 1,31 respectivement).

Peppard & al. [PEP62] ont déterminé une valeur de $\beta_{1(\text{Am})}$ par une technique d'extraction par solvant; l'extractant choisi était HDO ϕ P dilué dans du toluène. Le milieu expérimental était $\text{H}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 1M à 22°C. La concentration maximale en Cl^- employée semble insuffisante pour déduire une constante de complexation β_2 . Les auteurs ont présenté une résolution graphique de β_n suivant l'équation (II.4a), qui ne met pas en évidence AmCl_2^+ pour $[\text{Cl}^-] \leq 1\text{M}$.

Sékine [SEK65] a également choisi cette méthode (TTA + TBP dans CCl_4) dans un milieu NaClO_4 4M. L'auteur a fait une étude parallèle avec des lanthanides et a déterminé des constantes de complexation identiques pour Am(III) et son correspondant par analogie (4f) Eu(III) , ce qui avait déjà été constaté par Bansal [BAN64]. D'autre part, la formation de AmCl_2^+ a été proposée pour $[\text{Cl}^-] > 1\text{M}$, ce qui est en accord avec les résultats de Peppard à $I = 1\text{M}$.

Khopkar et col. [KHO71] ont utilisé l'extraction par HDNNS dilué dans du n-Hexane. Les milieux aqueux sont $\text{X}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 1M. à 30°C , avec X : Li, H, Na, NH_4 . L'effet du changement de milieu sur la détermination des constantes β_n est important, l'extractant employé y étant sans doute très sensible. Les auteurs ont déterminé une valeur de $\beta_2(\text{Am})$, bien que le domaine de Cl^- soit assez restreint ($[\text{Cl}^-] \leq 1\text{M}$). Cette restriction du domaine expérimental nous semble une source d'incertitude sur cette valeur : en effet, les résultats des travaux précédents prévoient généralement qu'à cette concentration limite en chlorure, il ne peut y avoir au plus que quelques pourcents de AmCl_2^+ en solution. L'importante incertitude sur la valeur de β_2 se reporte probablement sur l'ajustement de β_1 .

Avec une technique similaire, une évaluation plus récente des β_n a été proposée par Fukasawa et col. [FUK82]. L'extraction a été réalisée avec HDEHP à 20°C , en milieu $\text{Li}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 3M. La concentration $[\text{H}^+]$ était fixée à 0,15M, ce qui limite le risque d'hydrolyse. Cette étude porte sur plusieurs lanthanides et actinides trivalents : Fukasawa et col. ont constaté, en accord avec d'autres résultats ([BAN64], [SEK65]), que le pouvoir complexant des actinides(III), en milieu chlorure, est identique à celui des lanthanides(III), ceci jusqu'au curium, puis généralement plus important pour les éléments plus lourds. Le domaine de concentration en chlorure étudié a permis aux auteurs de proposer des valeurs de $\beta_1(\text{Am})$ et $\beta_2(\text{Am})$. Les auteurs ont calculé la stœchiométrie des complexes AmCl_n^{3-n} en dérivant $\lg(\text{Kd})$ en fonction du $\lg([\text{Cl}^-])$, afin de vérifier l'absence d'un éventuel complexe à 3 ligands. Nous soulignons toutefois que les valeurs ajustées s'écartent des mesures expérimentales aux concentrations en chlorure les plus élevées du domaine étudié, ce qui gêne l'interprétation de ces dernières mesures de Kd.

Markus et Shiloh [MAR69] ont procédé à une étude spectrophotométrique en milieu LiCl 13,7M. Ils ont constaté un changement spectral par rapport au milieu acide, à partir de $[\text{LiCl}] = 4\text{M}$, essentiellement à 235 nm et 503 nm où l'absorption respectivement croissait et décroissait. Ces deux bandes d'absorption ont servi de base à l'étude spectrophotométrique. Ce travail offre des résultats très différents des autres études de complexation énumérées ci-dessus, en raison du milieu particulier employé. La concentration du milieu expérimental choisi ne permet pas de comparer les valeurs ajustées des constantes de formation des complexes AmCl_i^{3-i} par la TIS.

Stadler et Kim [STA88] ont également employé la spectrophotométrie d'absorption et ont constaté une faible variation du coefficient d'absorption molaire en fonction de la concentration en chlorure ($\lambda = 503,2\text{ nm}$). Les auteurs ne déduisent pas de valeur de constante d'équilibre de ce travail.

milieu (NaCl)	ϵ (mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	variations de ϵ
0,1M	427,5	
1,0M	418,2	2,2 %
3,0M	412,8	3,4 %
5,0M	407,2	4,7 %

La faiblesse des variations spectrales nous fait penser à la prédominance de complexes sphère externe, dont nous discuterons ultérieurement.

S.L. Phillips [PHI82] a fait une compilation des données sur les constantes de formation et extrapolé des valeurs à diverses forces ioniques, employant les équations de Debye-Huckel et de Davies jusqu'à 3M. Nous intégrons ces calculs dans les tableaux récapitulatifs à suivre.

Curium, Berkelium, Californium :

Fukasawa et col. [FUK82] ont mené des mesures sur ces trois éléments, avec la même démarche que pour l'américium. Nous constatons une légère augmentation de l'aptitude de ces actinides à être complexés par les chlorures en fonction du numéro atomique, que les auteurs interprètent par un mécanisme de sphère interne. La contraction des ions d'actinides lourds nous semble également être une explication.

Ward et Welch [WAR56] ont proposé une valeur de β_1 pour ces éléments à I = 0,195M et 0,5M (HCl). Mais leur démarche expérimentale (voir Am(III)) est discutable.

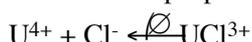
Tableau II/I : compilation des constantes de formation des complexes chlorure des actinides trivalents.

Métal	Temp	milieu	β_1	β_2	Ref.
U	25°C	(H ₂ SO ₄ ,LiCl) >6M	(1,3±0,3) 10 ⁻³		SHI(65)
Np	25°C	(H ₂ SO ₄ ,LiCl)12M	4 10 ⁻³	1 10 ⁻⁵	SHI(65)
Pu	25°C	HCl 0,207M	2,25		WAR(56)
Pu	25°C	HCl 0,5 M	1,72		WAR(56)
Pu	25°C	HCl 1M	0,91		WAR(56)
Am	25°C	HCl 0,206M	2,25		WAR(56)
Am	25°C	HCl 0,5M	1,72		WAR(56)
Am	22°C	H(ClO ₄ ,Cl)1M	0,9±0,2		PEP(62)
Am	20°C	H(ClO ₄ ,Cl)4M	0,69±0,03	0,18±0,04	GRE(62)
Am	26°C	H(ClO ₄ ,Cl)1M	0,9±0,1		BAN(64)
Am	26°C	Na(ClO ₄ ,Cl)1M	1,4±0,1		BAN(64)
Am	25°C	Na(ClO ₄ ,Cl)4M	0,71	0,2	SEK(65)
Am	25°C	LiCl 13,7M	6,16 10 ⁻³	2 10 ⁻⁵	MAR(69)
Am	30°C	H(ClO ₄ ,Cl)1M	0,72±0,04	0,30±0,03	KHO(71)
Am	30°C	Li(ClO ₄ ,Cl)1M	0,56±0,02		KHO(71)
Am	30°C	Na(ClO ₄ ,Cl)1M	1,04±0,05	0,43±0,05	KHO(71)
Am	30°C	NH ₄ (ClO ₄ ,Cl)1M	1,31±0,05	1,08±0,05	KHO(71)
Am	20°C	Li(ClO ₄ ,Cl)3M	0,55±0,03	0,22±0,02	FUK(82)
Am	25°C	0,5M	1,55		PHI(82)
Am	25°C	1M	1,38		PHI(82)
Am	25°C	2M	2,04		PHI(82)
Am	25°C	3M	3,89		PHI(82)
Cm	20°C	Li(ClO ₄ ,Cl)3M	0,72±0,04	0,72±0,04	FUK(82)
Bk	20°C	Li(ClO ₄ ,Cl)3M	0,72±0,04	0,72±0,04	FUK(82)
Cf	20°C	Li(ClO ₄ ,Cl)3M	0,72±0,04	0,72±0,04	FUK(82)

II/A-4 - Valences IV :

Uranium :

Nous reprenons les remarques de la TDB de l'AEN OCDE de l'uranium [GRE92] sur cet élément. Les résultats sélectionnés sont ceux de Ahrland et col. [AHR54], de Day et col. [DAY55] et de Sobkowski [SOB61]. Cette revue a également exploité les résultats de Vdovenko et col. [VDO63]. Le travail présenté dans la TDB propose l'extrapolation à force ionique nulle de la constante de l'équilibre



Aucune valeur de $\lg\beta_2^\circ$ n'est proposée, en raison du manque de données fiables (uniquement [DAY55]).

Les valeurs d'extrapolation de l'uranium seront reprises avec les conclusions de l'ensemble de notre travail bibliographique.

Ahrland et Larsson [AHR54] ont étudié la complexation de l'uranium (IV) en mesurant le potentiel redox du couple U(VI)/U(IV). Le choix du milieu est fonction de la stabilité de U^{4+} ($HClO_4$ 0,6M; $NaClO_4$ 0,4M), avec $[NaCl] \leq 0,5M$. Les auteurs ont fait varier les proportions et concentrations de U(VI) et U(IV) sans constater de différence sur leurs mesures potentiométriques et ont conclu à l'absence d'espèce polynucléaire, malgré les assez fortes concentrations d'uranium employées ($4 \cdot 10^{-2} M$). Ahrland et Larsson ont exploité l'évolution de la quantité $X=1+\sum_n\beta_n[Cl^-]^n$, qu'ils font apparaître dans le développement du potentiel : une faible augmentation de X en fonction de $[Cl^-]$ pourrait signifier qu'il n'existe qu'un seul complexe en solution. Mais les faibles concentrations de ligand employées ne permettent pas de détecter un éventuel complexe très faible. Il s'agit d'une méthode intéressante qualitativement car elle montre l'apparition de complexe par ajouts successifs de ligand. Mais Ahrland et Larsson ne semblent pas avoir tenu compte des changements de force ionique faits dans ces conditions et donc de l'accroissement du potentiel de jonction introduit dans leurs mesures.

Sobkowski [SOB61] a utilisé également la potentiométrie en milieu HCl du couple U(VI)/U(IV), pour une seule force ionique. Les importantes concentrations en uranium employées (0,1M à 0,15M) n'ont pas été prises en compte dans le calcul, ce qui engendre une erreur sur les différentes forces ioniques considérées et sur l'évaluation des potentiels. Sobkowski a proposé une mise en équation des mesures de potentiels en fonction de \sqrt{I} , suivant la loi limite de Debye-Hückel, qui n'offre pas une correction suffisante pour les forces ioniques utilisées.

Day et col.[DAY55] ont proposé une détermination des β_n par une méthode d'extraction liquide-liquide, en utilisant le TTA comme extractant. Le milieu a été imposé par $NaClO_4$, avec $[HClO_4] = 1,05M$ afin d'éliminer tout risque d'hydrolyse. Les concentrations en uranium étaient 1 à 4 millimolaires, et $[Cl^-]$ varie jusqu'à 2M, à force ionique constante (égale à 2M). Cet important domaine de concentration en chlorure a permis de déterminer une valeur de β_2 . Day et col. ont constaté une augmentation du pouvoir complexant avec la température, ce qui a été vérifié par d'autres travaux ([DAY54], [AWA81] ...). L'erreur

estimée à 10% sur l'évaluation des constantes β_1 et β_2 doit être réévaluée pour β_2 en raison des importants changements de milieu.

Vdovenko et col. [VDO62] ont employé une méthode de RMN pour l'étude de différents complexes faibles. La solution étudiée était constituée de U^{4+} dilué dans $HClO_4$ 2M. Les ajouts de NaCl ont fait varier I de 2,2M à 2,7M et entraînent des incertitudes dues au changement de milieu. Cette étude ne permet pas de donner une valeur de constante précise et donne des valeurs de constante assez différentes de celles des autres publications présentées ici.

Neptunium :

Il existe peu de mesures concernant Np(IV), sans doute en raison de la faible stabilité de ce degré d'oxydation en milieu acide. La préparation de Np(IV) a souvent été réalisée par ajout de Fe(II) à des solutions acides de Np(V) : il est à noter que l'ajout d'un "polluant" peut perturber les mesures, notamment pour les méthodes d'extraction comme nous l'avons déjà souligné.

Danesi & al [DAN71] ont choisi une méthode d'extraction (extractant : TTA). L'expérience a été réalisée en milieu $H(ClO_4, Cl)$ 4M à 25°C, avec plusieurs concentrations de Np ($7,2 \cdot 10^{-4}$ à $4,5 \cdot 10^{-2}$ M) afin de vérifier l'absence de complexe polynucléaire. Les auteurs ont interprété leurs mesures par la formation de deux ou trois complexes de Np(IV). Nous avons digitalisé les coefficients de partage afin d'examiner leur comportement en fonction de la concentration de chlorure (voir Annexe 6 : figures 1). Par linéarisation, nous vérifions la présence d'au moins deux complexes chlorure. La courbe logarithmique théorique, calculée suivant les valeurs de constantes β_1 et β_2 proposées par les auteurs, suit les mesures de Kd avec un léger décalage, qui pourrait indiquer l'influence d'un troisième complexe. Les données digitalisées ne nous permettent pas de conclure.

La même technique (extractant : HD) a été employée par Patil et Ramakrishna [PAT75] en milieu $H(ClO_4, Cl)$ 2M, avec une concentration en chlorure limitée à 1M. Les auteurs ont identifié la formation de $NpCl^{3+}$ et $NpCl_2^{2+}$ sur ce domaine d'étude et ont proposé $\beta_1 = 0,9 \pm 0,1$ et $\beta_2 = 0,7 \pm 0,1$. Nous avons calculé la courbe logarithmique théorique à partir de ces valeurs et constatons que la valeur de constante de formation de $NpCl^{3+}$ apparaît légèrement surestimée (voir Annexe 6 : figure 5). Ceci peut être dû à la méthode d'ajustement par linéarisation (II.7b) employée par les auteurs, qui prend peu en compte les mesures de Kd à faible concentration de ligand. Nous avons recalculé β_1 et β_2 en tentant de minimiser les écarts types aux faibles concentrations en chlorure et en déduisons des valeurs légèrement différentes de celles des auteurs: $\beta_1 = 1,0 \pm 0,1$ et $\beta_2 = 0,6 \pm 0,1$. Nous remarquons que la stabilité des complexes à un et deux chlorures de Np(IV) est alors plus cohérente avec celle de Th(IV), proposée par les mêmes auteurs ($\beta_1 = 1,3 \pm 0,1$ et $\beta_2 = 0,5 \pm 0,1$). Par ailleurs, Shilin et Nazarov [SHI66] ont déterminé les valeurs de β_1 et β_2 également par extraction, à la même force ionique. Leurs résultats corroborent la plus grande stabilité de $NpCl^{3+}$ à $I = 2M$ ($\beta_1 = 1,1$), ce qui est en accord avec notre correction précédente. Par contre, la valeur de β_2 proposée par Shilin et Nazarov est supérieure à notre calcul suivant les mesures de Patil et col. Nous

remarquons cependant que Shilin et col. ont interprété leurs mesures par la présence de trois complexes chlorure : il nous semble que leur valeur de β_3 est à mettre en doute, car elle n'est pas vérifiée pour une force ionique plus élevée [DAN71]; dans cette hypothèse, la valeur de β_2 proposée par Shilin est surestimée. Shilin et Nazarov ont réalisé des mesures à forces ioniques plus faibles, qu'ils interprètent par la formation de NpCl^{3+} (0,5M et 1M) et NpCl_2^{2+} (I = 1M) . Ces résultats sont en accord avec les résultats de Danesi [DAN71].

Barbanel et Meirav'eva [BAR73] ont proposé par une méthode spectrophotométrique les constantes $\beta_1(\text{Np})$ et $\beta_2(\text{Np})$, à une force ionique de 9M (HClO_4). Ce choix rend incertaine toute exploitation pour un autre milieu que celui étudié par ces auteurs.

Plutonium :

Des études récentes sur la stabilité du plutonium en milieu acide perchlorique [CAP91] ont montré que la dismutation du Pu(IV) en Pu(III) et Pu(VI) a lieu en milieu acide ($-\lg([\text{H}^+]) \cdot 0,5$). Le choix du milieu est donc particulièrement important, afin de ne pas mesurer un effet à deux causes : la complexation du Pu(IV) avec les chlorures et sa disparition (partielle) par dismutation. Il semble que les travaux menés en milieu $[\text{H}^+] \leq 1\text{M}$ présentent ce risque. Il devient alors très difficile d'étudier l'équilibre de complexation si $C_{\text{Pu(IV)}}$ varie au cours des mesures à cause de tels phénomènes parasites.

Rabideau et Cowan [RAB55] ont interprété leurs mesures de potentiel du couple $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ en milieu $\text{H}(\text{ClO}_4;\text{Cl})$ 1M par la formation du complexe PuCl^{3+} . En faisant l'hypothèse que Pu(III) n'est pas complexé dans de telles conditions, la constante d'équilibre entre PuCl^{3+} et Pu^{4+} peut être déterminée ($\Delta E^\circ = -0,0591 \lg(1 + \beta\text{Cl})$). Or les quelques valeurs proposées dans la littérature concernant la complexation du Pu(III) semblent ne pas vérifier l'hypothèse de départ. En effet, si on calcule $\beta(\text{IV})$ à partir des valeurs de $\beta(\text{III})$ présentées (§II-1) issues du potentiel en milieu acide (en absence de ligand) et des mesures de Rabideau et Cowan en milieux chlorure, on obtient une augmentation sensible de la valeur proposée. Ceci est souligné par les valeurs de $\beta(\text{IV})$ plus importantes que présentent d'autres travaux.

Une détermination par échange d'ions a été faite par Grenthe et Nören [GRE60] à force ionique 4M (HClO_4). La concentration en chlorure varie de 0 à 3,5M, ce qui permet aux auteurs de déduire des valeurs de β_1 et β_2 par la méthode de Frönæus. La concentration en Pu est maintenue faible ($1,2 \cdot 10^{-5}$ M), ce qui permet de la négliger lors du calcul de force ionique. Toutefois, [Pu] faible risque d'augmenter le risque d'erreur sur les mesures de K_d , dû aux impuretés. Les auteurs ont proposé la formation de PuCl_3^+ , pour leurs conditions expérimentales ($\beta_3 = 0,1 \pm 0,1$), ce qui équivaut à environ $C_{\text{Pu(IV)}/6}$ pour $[\text{Cl}^-] = 3,5\text{M}$.

Tableau II/II : compilation des constantes de formation des complexes chlorure des actinides tétravalents.

M	Temp	milieu	β_1	β_2	β_3	Ref.
□	20°C	(H,Na)ClO ₄ 1M	2±0,5			AHR(54)
□	10°C	(H,Na)ClO ₄ 2M	3,3			Day(55)
□	25°C	(H,Na)ClO ₄ 2M	1,21	1,14		Day(55)
□	40°C	(H,Na)ClO ₄ 2M	0,91	0,8		Day(55)
□	25°C	(HClO ₄) 0,25M	4			SOB(61)
□	25°C	(HClO ₄) 0,64M	2,95			SOB(61)
□	25°C	(HClO ₄) 1M	2,5			SOB(61)
□	25°C	(HClO ₄) 1,44M	2,14			SOB(61)
□	25°C	(HClO ₄) 2,25M	1,82			SOB(61)
□	20°C	H(ClO ₄ ,Cl)2M	6±1,5			VDO(62)
□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)2M	0,33			BUN(74)
□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)3M	0,76			BUN(74)
□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)3,9M	1,06			BUN(74)
□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 4M	2	0,16		SILLEN
□□	20°C	H(ClO ₄ ,Cl)0,5M	1,4			SHI(66)
□□	20°C	H(ClO ₄ ,Cl)1M	0,92	0,58	0,33	SHI(66)
□□	20°C	H(ClO ₄ ,Cl)2M	1,1	0,7		SHI(66)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)4M	0,77±0,06	0,79±0,06		DAN(71)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)4M	0,92±0,06	0,27±0,14	0,25±0,07	DAN(71)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)9M	2,12	3,04		BAR(73)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)2M	0,9±0,1	0,7±0,1		PAT(75)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)2M	1,0±0,1	0,6±0,1		réinterprétation
□□	25°C	1M	0,91			PHI(82)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)1M	2,1			RAB(51)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)1M	0,58			RAB(55)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)2M	1,24	0,34		NEW(57)
□□	20°C	H(ClO ₄ ,Cl)4M	1,4±0,2	1,2±0,2	0,1±0,1	GRE(60)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)4M	2,4±0,1			DAN(66)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)4M	2±0,06	0,16±0,03		DAN(66)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)2M	1,42±0,04	0,23±0,06		BAG(76)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)1M	1,7			FUG(83)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)2M	1,4			FUG(83)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl)4M	1,65			FUG(83)

Danesi et col. [DAN66] ont proposé une étude de complexation par une méthode d'extraction par solvant avec TTA à 0,05M dilué dans du benzène, à 25°C. Le milieu expérimental est le même que celui choisi par Grenthe [GRE60] et la concentration de Pu employée reste inférieure à $3 \cdot 10^{-4}$ M. La détermination des constantes de formation par une méthode graphique a conclu à l'existence d'un unique complexe, ce qui semble en désaccord avec les autres résultats de la littérature, mais l'ajustement numérique des auteurs a été optimisé en introduisant β_2 . D'importantes incertitudes sur les mesures expérimentales pourraient être à l'origine de cette différence. La formation de PuCl_3^+ n'est pas vérifiée dans cette étude à $I = 4\text{M}$.

La même méthode a été utilisée par Bagawde et col. [BAG76], dans un milieu HClO_4 2M, à 25°C. Toutefois, le domaine chlorure étudié se limite à $[\text{Cl}^-] \leq 1\text{M}$. Une étude graphique montre l'existence de deux complexes. $[\text{Cl}^-]_{\text{max}}$ employée ne suffit pas à mettre en évidence l'existence d'un éventuel complexe à trois chlorures, mais la formation de PuCl_2^{2+} à $[\text{Cl}^-] \leq 1\text{M}$ nous laisse prévoir une probable formation de PuCl_3^+ pour une concentration en chlorure quatre fois supérieure, étudiée par Danesi.

Par ailleurs, l'acidité des milieux étudiés par Rabideau [RAB55] et dans une moindre mesure par Bagawde [BAG76] nous semble insuffisante pour garantir la stabilité de Pu(IV). Sa probable dismutation partielle implique pour ces résultats la sous-estimation des constantes de formation des espèces $\text{PuCl}_n^{(z-n)+}$ ($n = 1; 2$).

II/A-5 - Valences V :

Neptunium :

Une valeur de constante de complexation a été proposée par Gainar et Sykes [GAI64] en milieu HClO_4 2M. Une technique d'échange d'ions sur résine cationique a été employée et les valeurs de constantes de complexation β_n ont été déduites graphiquement à partir des coefficients de distribution. Les auteurs ont conclu à l'existence d'un unique complexe chlorure pour $[\text{Cl}^-] \leq 2\text{M}$. Nous reprenons ici les valeurs de K_d publiées (voir Annexe 6 : figure 2) et vérifions l'absence d'autre complexe que $\text{NpO}_2\text{Cl}^\circ$ dans ces conditions. Par contre, nous calculons une valeur de β_1 plus faible que celle des auteurs : $\beta_1 = 0,45$.

La même remarque s'applique au travail de Vasudeva Rao et col. [RAO79]. Il s'agit d'une étude d'extraction par solvant (DNNS) en milieu $\text{Na}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 2M. Les auteurs ont vérifié l'absence de complexe polynucléaire ainsi que la stabilité de la valence et ont déterminé les constantes graphiquement avec une concentration limitée en chlorure à 1M. Mais seulement trois mesures ont été réalisées en fonction de $[\text{Cl}^-]$, ce qui limite l'interprétation et rend la détermination des constantes de complexation peu fiable (voir Annexe 6 : figure 3).

Danesi et col. [DAN74] ont réinterprété leurs mesures potentiométriques (Hg/HgCl_2) en concluant à l'absence de complexation de NpO_2^+ en milieu $\text{Na}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 4M, ce qui confirme la faible aptitude de Np(V) à la complexation par les chlorures.

Neck et col. [NEC94] ont interprété leurs mesures de K_d en milieu $\text{Na}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 5M par la formation des complexes $\text{NpO}_2\text{Cl}^\ominus$ et $\text{NpO}_2\text{Cl}_2^-$. La formation du complexe chlorure anionique de $\text{Np}(\text{V})$ n'exerce cependant qu'une faible influence sur les mesures réalisées en milieu concentré. Ces résultats restent cohérents avec les conclusions des précédentes études (voir Annexe 5 : figure 8), mais sont difficiles à prendre en compte pour le calcul des coefficients d'activité par la TIS en raison du milieu employé.

Plutonium :

Les quelques valeurs existantes sont extrapolées des données en milieux acides, ou à partir de déterminations faites sur d'autres éléments transuraniens : voir DOE report (S.L. Phillips May 1982), Salt repository project.(J.A. Schramke, S.V. Mattigod, Dhanpat Rai -June 1987). Nous n'avons trouvé aucune étude expérimentale portant sur la complexation de PuO_2^+ par les ions chlorure.

Tableau II/III : compilation des constantes de formation des complexes chlorure des actinides pentavalents.

Métal	Temp	milieu	β_1	β_2	Ref.
□□	25°C	$\text{H}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 2M	$0,51 \pm 0,06$		GAI(64) réinterprétation
□□	25°C	$\text{Na}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 4M	0		DAN(74)
□□	25°C	$\text{Na}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 2M	$0,38 \pm 0,04$		RAO(79)
□□	25°C	$\text{Na}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 5M	$0,90 \pm 0,05$	$0,195 \pm 0,02$	NEC(94)
□□	25°C	0	0,68		DOE, SRP

II/A-6 - Valences VI :

Uranium :

L'uranium (VI) a fait l'objet de nombreuses recherches, notamment en milieu chlorure. Nous reprenons ici les conclusions de la TDB de l'AEN OCDE [GRE92]. L'extrapolation par la TIS de β_1 et β_2 a été réalisée à partir des résultats de Bednarczyk [BED78], Ahrland [AHR51] et Awasthasi [AWA81].

Bednarczyk et Fidelis [BED78] ont proposé une détermination de β_1 et β_2 par une méthode d'extraction avec HDEHP. L'élution a été faite avec HCl 2M, à 25°C et une évaluation graphique a défini les constantes.

Ahrland [AHR54] a utilisé la potentiométrie en milieu $\text{Na}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 1M à 20°C. La mesure du potentiel a été faite avec des rapports $[\text{U}(\text{VI})]/[\text{U}(\text{IV})]$ variés. Les auteurs n'ont pas décelé l'existence d'un complexe à deux chlorures. Ils ont corroboré leur détermination par une étude spectrophotométrique dans les mêmes conditions.

Enfin, Awashi et Sundaresan [AWA81] ont procédé à cette étude en milieu $\text{H}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ à diverses forces ioniques et températures. Les complexes à un et deux chlorures ont été clairement mis en évidence. Les auteurs ont identifié un tri-chloro-complexe UO_2Cl_3^- pour une force ionique supérieure à 5M.

Neptunium :

al Niaimi et col. [NIA70] ont proposé des valeurs de β_n par une technique potentiométrique. Le milieu expérimental était HClO_4 (0,3-0,5)M, en atmosphère inerte (N_2). Le potentiel du couple VI/V a été mesuré avec une concentration en Cl^- variant jusqu'à 0,2M. $\beta(\text{VI})$ a été déterminé en négligeant la valeur de β_V : la valeur donnée pour $\beta(\text{VI})$ par al Niaimi et col. est donc celle de $(\beta_{\text{VI}} - \beta_V)$. D'autre part, le domaine d'étude en chlorure semble restreint pour identifier clairement la stoechiométrie de complexes faibles.

L'extraction par solvant (TTA) a été employée par Danesi et col. [DAN71], en milieu NaClO_4 4M. Différentes concentrations de neptunium ont été choisies pour vérifier l'absence de complexe polynucléaire ($7,2 \cdot 10^{-4}$ à $4,5 \cdot 10^{-2}$ M). Danesi et al proposent deux ajustements différents des β_n : avec un unique complexe ou bien avec les complexes à un et deux chlorures. La première estimation a été retenue par les auteurs, ce qui semble numériquement assez étonnant . De plus, le domaine en chlorure étudié variant de 0 à 4 M, il est probable que deux complexes chlorure coexistent dans ces conditions. Cette étude ne détaille pas les coefficients de distribution et il n'est donc pas possible de vérifier ces conclusions. Une mesure potentiométrique a été réalisée en parallèle et l'interprétation de Danesi et col. montre une plus grande stabilité de NpO_2Cl^+ .

Bednarczyk et Fidelis [BED78] ont réalisé la même étude sur $\text{Np}(\text{VI})$ que sur $\text{U}(\text{VI})$ et nous en reprenons les remarques .

Plutonium :

Il existe relativement peu de valeurs de constantes de formation de complexes chlorure de $\text{Pu}(\text{VI})$ et les différents résultats présentés ici sont peu concordants.

Une étude par spectrophotométrie d'absorption a été menée par Newton et Baker [NEW57]. Deux complexes chlorure ont été identifiés en milieu $\text{H}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ 2M, à 25°C. La concentration des chlorures allant de 0 à 1,8 M, de nouvelles bandes sont apparues à 505, 635, 837 et 987 nm. Les auteurs ont proposé

trois couples de solutions possibles pour la détermination des constantes de complexation. Une étude à température plus élevée (50°C) a indiqué un déplacement de l'équilibre (II.1) vers la droite, dans ce même milieu.

Buppelmann, Kim et Lierse [**BUP88**] ont également choisi la spectrophotométrie pour étudier la complexation du Pu(VI) en milieu chlorure. Le milieu employé était NaCl 5M, et la formation des complexes à un et deux chlorures a été proposée. Cependant, le milieu étudié rend peu précise une exploitation des résultats à un autre milieu.

La méthode d'extraction par solvant (TTA) a été employée par Ghosh et al [**GHO65**] en milieu H(ClO₄,Cl) 4M. [Cl⁻] variait de 0 à 2M et les auteurs ont constaté graphiquement l'apparition d'un second complexe à partir de 1,75 M en chlorure. Ceci rend difficile la détermination de β_2 , à cause du choix du domaine d'étude ([Cl⁻] = 2M). Les auteurs ont constaté que Pu(VI) pouvait être réduit en Pu(IV) par effet de la lumière durant l'extraction.

Bednarczyk et Fidelis [**BED78**] ont étudié le plutonium à cette valence en employant la même méthodologie que pour leurs travaux sur l'uranium et le neptunium. (Voir nos remarques précédentes).

Tableau II/IV : compilation des constantes de formation des complexes chlorure des actinides hexavalents.

Métal	Temp	milieu	β_1	β_2	Ref.
□	20°C	NaClO ₄ 1M	0,8 ± 0,2		AHR(51)
□	10°C	Na(ClO ₄ ,Cl) 2M	0,58		Day(54)
□	25°C	Na(ClO ₄ ,Cl) 2M	0,88		Day(54)
□	40°C	Na(ClO ₄ ,Cl) 2M	1,14		Day(54)
□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 0,852M	0,38 ± 0,04		DAV(57)
□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 0,651M	0,46 ± 0,04		DAV(57)
□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 0,552M	0,38 ± 0,04		DAV(57)
□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 0,403M	0,39 ± 0,04		DAV(57)
□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 0,303M	0,41 ± 0,04		DAV(57)
□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 0,254M	0,45 ± 0,04		DAV(57)
□	25°C	Na(ClO ₄ ,Cl) 1,24M	2,28 10 ⁻²		HEF(60)
□	25°C	Na(ClO ₄ ,Cl) 0,54M	2,42		OHA(67)
□	25°C	Na(ClO ₄ ,Cl) 0,82M	1,40		OHA(67)
□	25°C	Na(ClO ₄ ,Cl) 1,06M	0,89		OHA(67)
□	20°C	HClO ₄ 8M	0,82	0,05	LAH(70)
□	25°C	HCl 2M	0,75 ± 0,15	0,23 ± 0,18	BED(78)
□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 0,6M	1,005		BUN(74)
□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 2M	1,06		BUN(74)
□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 4M	2,01		BUN(74)
□	25°C	0	1,70± 0,08	0,06± 0,02	AWA(81)
□	35°C	0	1,86± 0,09	0,08± 0,02	AWA(81)
□	45°C	0	2,04± 0,10	0,10± 0,02	AWA(81)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 0,3M	0,48		NIA(70)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 0,4M	0,44		NIA(70)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 0,5M	0,46		NIA(70)
□□	25°C	HCl 2M	0,62		Sillen
□□	25°C	Na(ClO ₄ ,Cl) 4M	0,7 ± 0,1	0,03 ± 0,06	DAN(71)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 0,5M	0,5		SMI76
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 3M	0,81	0,16	SMI76
□□	25°C	HCl 2M	0,92 ± 0,1	0,27 ± 0,07	BED(78)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 2M	1,2	0,3	NEW(57)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 2M	1,25	0,35	NEW(57)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 2M	1,35	0,4	NEW(57)
□□	25°C	H(ClO ₄ ,Cl) 4M	1,05	0,16	GHO(65)
□□	25°C	HCl 2M	0,80 ± 0,15	0,25 ± 0,15	BED(78)
□□	25°C	NaCl 5M	0,88 ± 0,02	0,15 ± 0,02	BUP(88)

II/B INFLUENCE DES TECHNIQUES DE MESURE :

Comme nous l'avons déjà souligné, la plupart des études de complexation en milieu chlorure exploitent une technique extractive (voir Annexe 5 : symboles ronds). Pour Am(III), Pu(III) et Np(IV), nous n'avons trouvé aucune étude utilisant une autre technique. Cependant, nous constatons que certains résultats obtenus avec d'autres techniques sont dissemblables. Ainsi, l'unique étude de technique non-extractive de notre bibliographie sur Np(V) (mesures potentiométriques [DAN71] [DAN74]) est la seule à conclure à l'absence de complexation de NpO_2^+ par les ions chlorure. De la même façon, les résultats potentiométriques divergent sensiblement de ceux issus des méthodes extractives pour Pu(IV) ou Np(VI). La troisième technique que nous avons symbolisée (voir Annexe 5 : losanges) est la spectrophotométrie d'absorption; seulement deux études ont employé cette technique, respectivement pour Pu(IV) et Pu(VI). Nous expliquons ce faible nombre de résultats spectrophotométriques par la faible sensibilité de cette technique à la complexation par les chlorures; nous discuterons de ce point ultérieurement. Nous concluons quant à l'influence des techniques de mesure, en soulignant le risque d'erreur systématique lié à l'utilisation généralisée d'une technique unique. Par conséquent, l'incertitude des valeurs de constantes d'équilibre à force ionique nulle est importante.

II/C - DISCUSSION DES $\Delta\epsilon(i,j)$ DE LA TIS EN MILIEU CHLORURE :

La revue critique que nous avons présenté ci-dessus a pour but d'établir un bilan des connaissances sur la formation des complexes chlorure d'actinides. Nous avons souligné quelques erreurs méthodologiques (notamment sur la stabilité des degrés d'oxydation), et avons finalement identifié peu de mesures et interprétations fiables. Par ailleurs, nous avons constaté l'importante variation des milieux étudiés : la mise en évidence de certains complexes demande en effet des concentrations élevées en chlorure. Des corrections de force ionique sont alors nécessaires pour évaluer la cohérence des différentes déterminations de chacune des constantes de formation des espèces chlorurées d'actinides. Pour cela, nous utilisons la théorie de l'interaction spécifique (voir discussion §I). L'équation de la TIS appliquée aux constantes d'équilibre (Annexe 1 : $\lg(K(I)) = \lg(K(0)) + \Delta z^2 D(I) - \Delta(\epsilon) m$) est directement proportionnelle à la force ionique lorsqu'il n'y a qu'un électrolyte majoritaire en solution. Le tracé de

$$\lg(K(I)) - \Delta z^2 D(I) = \lg(K(0)) - \Delta(\epsilon) I \quad (\text{II.8})$$

est donc linéaire en fonction de I; la théorie de l'interaction spécifique introduit un unique coefficient empirique, $\Delta\epsilon$: il s'agit graphiquement de l'opposé de la pente de la droite de régression (eq. II.8). C'est cette propriété que nous exploitons.

Comme nous l'avons déjà vu, la multiplicité des milieux complique l'application de la TIS (voir §I) : parfois, la concentration d'ions chlorure ne peut être négligée vis-à-vis de l'ion inerte à la réaction étudiée qui est employé pour fixer la force ionique (ClO_4^- le plus souvent). Les coefficients d'interaction spécifiques du milieu chlorure sont accessibles pour un mélange d'électrolyte si une relation est établie

entre leurs concentrations pour une expérience donnée (par exemple, $m_{Cl^-} = f(m_{ClO_4^-})$), ce qui est délicat pour une étude bibliographique où différents modes opératoires sont utilisés. Nous choisissons dans un premier temps de négliger les variations de milieux entraînées par l'ajout d'ions chlorure, en raison du manque de données disponibles : nous justifions ici cette approximation par l'incertitude associée aux valeurs de constantes de formation publiées. Nous pouvons alors tracer les régressions de la TIS (eq. II.8) pour les complexes chlorure identifiés dans notre revue bibliographique (voir Annexe 5). Ces régressions montrent généralement la faible cohérence des différentes valeurs de constantes de formation issues de la littérature. Suivant ce constat et en tenant compte des incertitudes associées à chaque valeur de $\lg K$, la détermination de $\Delta\varepsilon$ par régression de la TIS, à partir des valeurs de constantes d'équilibre issues de notre revue, est peu satisfaisante. Les plages de variations obtenues (voir Annexe 3 : tableau 2) dépendent d'une approximation qui néglige les variations de milieux chlorure-perchlorate. Cette approximation a également été faite dans différents travaux utilisant la TIS (par exemple la TDB [GRE92]), avec l'hypothèse suivante : $\Delta\varepsilon_{(i,ClO_4^-)} \cdot \Delta\varepsilon_{(i,Cl^-)}$.

Pour un équilibre donné, l'incertitude sur $\Delta\varepsilon$ est un témoin de la cohérence des différentes déterminations de $\lg K$, et détermine l'incertitude portant sur la valeur des constantes d'équilibre à l'état standard. Nous discutons ici des variations de ce paramètre pour chaque équilibre étudié. Pour cela, nous cherchons dans un premier temps à distinguer le comportement des $\Delta\varepsilon$ relatifs aux milieux chlorure et perchlorates. Puis, nous discuterons les comportements respectifs des $\Delta\varepsilon$ dans ces deux cas, et dans le cas d'un mélange d'électrolyte classiquement utilisé dans les études publiées précédentes.

Afin de déterminer l'ordre de grandeur de l'influence de la force ionique sur les constantes d'équilibre en milieux chlorure et perchlorate, indépendamment des études présentées dans notre bibliographie, nous examinons les valeurs de coefficients d'interaction spécifique individuels, ε , des cations métalliques (voir Annexe 1). Les ε des cations actinides, que nous exploitons, ont plusieurs origines.

Obtention des coefficients d'interaction spécifique de la TIS à partir des données bibliographiques :

La plupart des coefficients d'interaction de la TIS connus ont été déterminé en milieu perchlorate, en raison des méthodologies expérimentales classiquement employées. Nous reprenons ici plusieurs valeurs publiées qui ont été établies suivant la même méthodologie [RIG89] [GRE92] [CAP92]. Cependant, de nombreux coefficients d'interaction d'actinides ne sont pas connus; c'est le cas en particulier des complexes chlorurés cationiques. Nous exploitons les propriétés des ε pour proposer un ensemble de valeurs en milieu perchlorate.

- Les coefficients d'interaction spécifique individuels sont dépendants du rayon ionique, ce qui entraîne des similitudes entre les interactions spécifiques des actinides et celles des lanthanides. Nous avons exploité cette analogie pour M^{3+} et M^{4+} (M : U, Np, Pu et Am) avec respectivement les données sur La^{3+} , Ce^{3+} et Th^{4+} . Il en est de même entre actinides M pour un degré d'oxydation fixé.

- A partir des données publiées en milieu perchlorate, nous avons montré que les coefficients ε des actinides sont fonction de la charge des ions métalliques (voir §I : Figure I.1); les ions actinyles MO_2^z présentent une

charge apparente aux interactions spécifiques de $(z+1)$: nous disposons ainsi des ordres de grandeurs des ϵ recherchés.

Les coefficients d'interaction spécifique d'actinides sont peu connus en milieu chlorure. Dans un premier temps, nous avons calculé les ϵ de la TIS à partir de l'équation de Pitzer, lorsque les données sont disponibles. Les résultats obtenus sont souvent corrélés à la façon d'opérer le calcul : nous proposons par exemple une valeur de $\epsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}^-)$ égale à 0,36, avec des variations de 0,08 suivant que l'on tienne compte de la moyenne, moyenne pondérée, ou valeur optimisée pour les données de coefficients d'activité ou osmotiques générées par l'équation de Pitzer. Nous avons également tenu compte d'analogies entre lanthanides et actinides de même degré d'oxydation.

A partir des valeurs ainsi obtenues, nous vérifions que le comportement des coefficients d'interaction spécifique, en fonction de la charge de l'ion actinide, est similaire en milieux chlorure et perchlorates : $\epsilon(\text{M}, \text{Cl}^-)$ augmente avec la charge de M. De plus, ils restent toujours inférieurs aux coefficients relatifs au milieu perchlorate (voir Annexe 3 : tableau 1). Nous estimons en première approximation un facteur 1/2 entre les coefficients $\epsilon(\text{M}, \text{ClO}_4^-)$ et $\epsilon(\text{M}, \text{Cl}^-)$. Ainsi, les ions de charge apparente +2 ont un coefficient ϵ de l'ordre de 0,13 ($0,3 \pm 0,04$ pour $\epsilon(\text{M}, \text{ClO}_4^-)$), de charge +3 de 0,26 à 0,35 (0,47 à 0,69), de charge +4 de l'ordre de 0,36 (0,84) .

A partir des coefficients d'interaction individuels ϵ proposés en milieux chlorure et perchlorate, nous déduisons les coefficients d'interaction $\Delta\epsilon$, relatifs aux équilibres de complexation étudiés dans notre revue. Nous constatons que les $\Delta\epsilon_{\text{Cl}^-}$ calculés sont inférieurs aux $\Delta\epsilon_{\text{ClO}_4^-}$. Nous attribuons cette diminution à l'intégration partielle de la formation des complexes chlorure faibles dans le terme du second viriel de la TIS (voir §I/A.4). En effet, l'apparition de MCl^{z-1} induit une diminution de la charge globale de M en solution, et donc des coefficients d'interaction ϵ (voir §I : Figure I.1). Ces valeurs de $\Delta\epsilon$ sont obtenues indépendamment des études de complexation de notre revue bibliographique. Nous présentons alors pour chaque régression de la TIS les droites de pentes $-\Delta\epsilon_{\text{ClO}_4^-}$ (*Annexe 5 : pointillé alterné*) et $-\Delta\epsilon_{\text{Cl}^-}$ (*Annexe 5 : pointillé régulier*), que nous comparons à la régression déduite de notre analyse critique. On constate plusieurs cas :

- la droite de régression de la TIS est différente des droites calculées a priori pour les milieux perchlorates. C'est le cas de Am(III) et Pu(III), pour lesquels les valeurs de coefficient d'interaction spécifique ϵ des complexes chlorure sont difficiles à estimer. La faible cohérence des résultats bibliographiques suivant la TIS ne permet pas d'établir une valeur fiable de $\Delta\epsilon$, c'est-à-dire de constante d'équilibre à l'état standard fiable.

- la droite de régression est proche de celle calculée en milieu chlorure (cas de Np(IV), Pu(IV)). Notre étude bibliographique vérifie alors la validité des approximations retenues pour déterminer les coefficients d'interaction spécifique individuels $\epsilon(\text{M}, \text{Cl}^-)$. Nous notons que c'est avec les degrés d'oxydation 4 des actinides que l'on obtient le meilleur accord avec les calculs a priori de la TIS. Il s'agit des ions actinides qui présentent la plus forte aptitude à la complexation, ce qui pourrait expliquer une bonne sensibilité des mesures de complexation pour ces éléments.

- les résultats bibliographiques exploités par la TIS suivent la droite calculée en milieu perchlorate à faible force ionique, puis se situent entre les droites calculées pour les deux milieux aux forces ioniques supérieures (cas de Np(VI) : Annexe 5 figure 9). Ce comportement s'explique par la proportion de chlorure en solution, qui est souvent croissante avec la force ionique employée.

Conclusion

Nous avons constaté que l'aptitude des actinides à être complexés par les chlorures semble vérifier l'ordre classique $An(IV) > An(VI) > An(III) > An(V)$. Dans tous les cas, les complexes chlorure restent faibles et leur formation nécessite généralement des concentrations en chlorure importantes. Pour mettre en évidence la formation de tels complexes, la presque totalité des études menées ont exploité une technique d'extraction. Et pourtant, les trois études potentiométriques recensées ici (Pu(IV), Np(V) et Np(VI)) montrent des résultats divergents de l'ensemble des études d'extraction. Nous discuterons plus loin des raisons du faible nombre d'études spectrophotométriques (2 études).

Le traitement des résultats bibliographiques par la théorie de l'interaction spécifique nous a permis de montrer un faible niveau de cohérence entre les données de constantes de complexation, pour plusieurs équilibres de formation. Nous avons focalisé notre discussion sur les coefficients de la TIS, $\Delta\epsilon$, qui permettent de calculer les constantes d'équilibre à l'état standard. Leur détermination à partir des résultats bibliographiques est très aléatoire car elle inclut les erreurs systématiques et les erreurs intrinsèques à chaque mesure. Afin d'évaluer l'ordre de grandeur des $\Delta\epsilon$ de chaque équilibre de complexation, nous avons alors proposé un ensemble de valeurs de coefficients d'interaction spécifiques individuels, ϵ , pour les milieux chlorure et perchlorate, en explicitant leurs différentes propriétés. Les valeurs de $\Delta\epsilon$, ainsi calculées, bornent généralement les valeurs et incertitudes associées, déterminées par régression de la TIS. D'une façon générale, les coefficients d'interaction de la TIS restent peu influents sur la spéciation, ce qui rend leur détermination difficile.

Ces conclusions montrent les importantes incertitudes associées à la détermination de constantes de complexation d'actinides par les chlorures à l'état standard. C'est pourquoi nous proposons une étude expérimentale de certains équilibres de complexation, qui a pour but de lever des imprécisions soulignées précédemment. Nous sélectionnerons pour cela une technique de mesure différente des techniques d'extraction avec lesquelles la plupart des données de la littérature ont été réalisées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[AHR54] : Ahrland S., Larsson R.
The complexity of Uranium(IV) chloride, bromide and thiocyanate.
Acta Chimica Scandinavica **8**, 137-150 (1954)

[AWA81] : Awasthi S.P., Sundaresan M.
Spectrophotometric & calorimetric study of uranyl cation/chloride anion system in aqueous solution.
Indian Journal of Chemistry (1981)

- [BAG76] : Bagawde S.V., Ramakrishna U.V., Patil S.K.
Complexing of tetravalent plutonium in aqueous solutions.
J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1339-1345 (1976)
- [BAN64] : Bansal B.M.L., Patil S.K., Sharma H.D..
Chloride, nitrate and sulphate complexes of europium(III) and americium(III).
J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 993-1000 (1964)
- [BAR73] : Barbanel Yu A., Murav'eva L.P.
Use of differential spectra to study equilibria in systems with several complexes. II- Lower chloride complexes of neptunium(IV).
trans. from Radiokhimiya 15 n°2, 227-236 (1973)
- [BED78] : Bednarczyk L., Fidelis I.
Determination of stability constants of U(VI), Np(VI) and Pu(VI) with chloride ions by extraction chromatography.
J. of Radioanalytical Chem.. 45, 325-330 (1978)
- [BUN74] : Bunus F.T.
An ion exchange study of uranium (U^{4+} and UO_2^{2+}) complex species with Cl^- as ligand.
J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 917-920 (1974)
- [BUP86] : Büppelmann K., Magirius S., Lierse C., Kim J.I.
Radiolytic oxidation of americium(III) to americium(V) and plutonium(IV) to plutonium(VI) in saline solution.
J. of less common metals 122, 329-336 (1986)
- [BUP88] : Büppelmann K., Kim J.I., Lierse C.
Chemical behaviour of plutonium in aqueous chloride solutions.
Radiochimica Acta 44/45, 65-70 (1988)
- [CAP91] : Capdevila H., Vitorge P.
Temperature and ionic strength influence on U(VI/V) and U(IV/III) redox potentials in aqueous acidic and carbonate solutions.
J. of Radioanal. & Nucl. Chem. 143, n°2, 403-414 (1990)
- [COR84] : Cordfunke E.H.P., Kubaschewski O.
The thermochemical properties of the system uranium-oxygen-chlorine.
Thermochimica Acta 74, 235-245 (1984)
- [DAN66] : Danesi P.R., Orlandini F., Scibona G.
Aqueous chemistry of actinide elements. Determination of the stability constant of nitrate, chloride and bromide complexes of Pu(IV).
J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1047-1054 (1966)
- [DAN71/74] : Danesi P.R., Chiarizia R., Scibona G., D'Alessandro G.
Stability constants of nitrate and chloride complexes of Np(IV), Np(V) and Np(VI) ions.
J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 3503-3510 (1971) / 36, 2396 (1974)
- [DAV57] : Davies E.W., Monk C.B.
Spectrophotometric studies of electrolytic dissociation
442-448 (1957)

[DAY54] : Day R.A., Powers R.M.

Extraction of Uranyl ion from some aqueous salt solutions with 2-thenoyltrifluoroacetone.
3895-3897 (1954)

[DAY55] : Day R.A., Wilhite R.N., Hamilton F.D.

Stability of complexes of uranium(IV) with chloride, sulfate and thiocyanate
77, 3180-3182 (1955)

[FRO53] : Frönaeus S.

Svensk Kem.Tidskr 65, 19 (1953)

[FUK82] : Fukasawa T., Kawasuji I., Mitsugashira T.

Investigation on the complex formation of some lanthanoids(III) and actinoids(III) with chloride and bromide.
Bull Chem.Soc.Japan. 55, 726-729 (1982)

[GAI64] : Gainar I., Sykes K.W.

The spectro and stability of some neptunium complex ions in water and methanol.
J. of the Chemical Soc.. 86, 4452-4459 (1964)

[GHO65] : Ghosh Mazumdar A.S., Sivaramakrishnan C.K.

A study of the nitrate and the chloride complexes of plutonium(VI) by solvent extraction technique using TTA as the chelating extractant.

J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2423-2427 (1965)

[GRE60] : Grenthe I., Nören B.

On the stability of nitrate and chloride complexes of plutonium (IV).

Acta Chimica Scandinavica 14, 2216-2229 (1960)

[GRE62] : Grenthe I.

Chloride complexes of trivalent americium.

Acta Chimica Scandinavica 16 (1962)

[GRE92] : Grenthe I., Fuger J., Konings R.J., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H.

Chemical thermodynamics of Uranium

NEA OECD, North Holland (1992)

[HEF60] : Hefley J.D., Amis E.S.

A spectrophotometric study of the complexes formed between uranyl and chloride ions in water and water-ethanol solvents.

64, 870 (1960)

[JOB28] : Job P.

Annales de chimie (Paris) 9, 113-203 (1928)

[KHO71] : Khopkar P.K., Narayanankutty P.

Effects of ionic media on the stability constants of chloride, nitrate and thiocyanate complexes of americium (III) and europium (III).

J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 495-502 (1971)

[LAH70] : Lahr V.H., Knoch W.
Bestimmung von stabilitätskonstanten einiger aktinidenkomplexe. II- Nitrat und chloridkomplexe von uran, neptunium, plutonium und americium.
Radiochimica Acta 13, 1 (1970)

[LAN78] : Langmuir
Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits.
Geo. & Cosmochimica Acta 42, 547-569 (1978)

[LEM80] : Lemire R.F., Tremaine P.R.
Uranium and plutonium equilibria in aqueous solutions to 200°C.
Chem.Eng.data 25, 361-370 (1980)

[MAR69] : Marcus Y., Shiloh M.
A spectrophotometric study of trivalent actinide complexes in solution. IV- Americium with chloride ligands.
Israel Journal of Chemistry 7, 31-43 (1969)

[MAR81] : Marshall W.L., Franck E.U.
J. Phys. Chem. Ref. data 10, (1981)

[NEC94] : Neck V., Kim J.I., Kanellakopoulos B.
Thermodynamisches verhalten von Neptunium(V) in konzentrierten NaCl- und NaClO₄- lösungen.
Kernforschungszentrum Karlsruhe KfK 5301 (februar 1994)

[NEW57] : Newton T.W., Baker F.B.
The chemistry of the actinide elements.
John Wiley and sons Inc. New York (1957)

[NIA70] : Al-Niaini N.S., Wain A.G., Mc Kay H.A.C.
Stability constants of the chloride and nitrate complexes of neptunium(V) and neptunium(VI)
J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 977-986 (1970)

[PAT75] : Patil S.K., Ramakrishna V.V.
Complexing of Th(IV) and Np(IV) with chloride and fluoride ions.
Inorg. Nucl. Chem. Letters 11, 421-428 (1975)

[PEP62] : Peppard T.F., Mason G.W., Hucher I.
Stability constants of certain lanthanide (III) and actinide (III) chloride and nitrate complexes.
J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 881-888 (1962)

[PHI82] : Phillips S.L.
183° National Meeting, American Chemical Soc.(1982)

[RAB55] : Rabideau S.W., Cowan H.D.
Chloride complexing and disproportionation of Pu(IV) in hydrochloric acid.
J. Am.Chem.Soc. 77, 6145-6148 (1955)

[RAO79] : Vasudeva Rao P.R., Gudi, Bagawde S.V., Patil S.K.
The complexing of Np(V) by some inorganic ligands.
J of Inorg. Nucl. Chem. 41, 235-239 (1979)

[RIG87] : Riglet C., Vitorge P, Grenthe I.

Standard potentials of the ($\text{MO}_2^{2+} / \text{MO}_2^+$) systems for uranium and other actinides.
Inorganica Chimica Acta 133, 323-329 (1987)

[RIG89] : Riglet C., Robouch P., Vitorge P.

Standard potentials of the ($\text{MO}_2^{2+} / \text{MO}_2^+$) and ($\text{M}^{4+} / \text{M}^{3+}$) redox systems for neptunium and plutonium.
Radiochimica Acta 46, 85-94 (1989)

[ROB87] : Robouch P.

Contribution à la prévision du comportement de l'américium, du plutonium et du neptunium dans la géosphère; données chimiques.

Thèse de l'université L. Pasteur Strasbourg (1987)

[SEK65] : Sékine T.

Solvent extraction study of trivalent actinide and lanthanide complexes in aqueous solutions.
Acta Chimica Scandinavica 19 1435-1444 (1965)

[SHI65] : Shiloh M., Marcus Y.

Complex formation of neptunium(IV) with nitrate and chloride ions (I.V)
Israel Journal of Chemistry 3, 123-131 (1965)

[SHI66] : Shilin I.V., Nazarov V.K.

Complex formation of Np(IV) with nitrate and chloride ions.
Radiokhimiya 8, n°5, 514-519 (1966)

[SOB61] : Sobkowski J.

The oxidation-reduction potential of UO_2^{2+} , U^{4+} system.
J. Inorg. Nucl. Chem. 23, 81-90 (1961)

[SPA85] : Spahiu K.

Acta Chem. Scand. 39 1 (1985)

[STA88] : Stadler S., Kim J.I.

Rapport université Munich RCM 01188 (1988)

[STR58] : Stromatt R.W., Peekema R.M., Scott F.A.

Rp HW-58212

Hanford Atomic Products Operation, General Electric Co., Richland, Wa. (1958).

[VDO62] : Vdovenko V.M., Romanov G.A., Shcherbakov V.A.

Proton resonance study of complex formation of U(IV) with halide, sulfate, and perchlorate anions.
Radiokhimiya 5, n°6, 664-668 (1962)

[WAR56] : Ward M., Welch G.A.

The chloride complexes of trivalent plutonium, americium and curium.
J. of Inorg. Nucl. Chem. 2, 395-402 (1956)

III - COMPLEXATION :

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

La formation de plusieurs complexes chlorure d'actinides semble établie, essentiellement par des méthodes de partage. Nous avons présenté (§II) les difficultés d'interprétation de ces méthodes liées au contrôle de nombreux paramètres, tels que l'état d'oxydation (sensible pour Np, Pu) ou encore le partage de l'extractant entre les deux phases (aqueuses et organiques). C'est pourquoi nous proposons ici de vérifier la détermination de ces constantes de formation par d'autres méthodes.

Différentes techniques électrochimiques permettent de déterminer les potentiels d'oxydo-réduction des couples réversibles, c'est-à-dire de An(VI)/An(V) et An(IV)/An(III) [BOU83] [ROB87] pour les états d'oxydation les plus stables de An = U, Np, Pu, Am. Les mesures de potentiels redox en fonction de $[Cl^-]$ permettent alors de calculer les rapports de constantes de formation de complexes chlorure $\beta_i(V)/\beta_j(VI)$ ou $\beta_i(III)/\beta_j(IV)$, mais ne permettent pas de les dissocier en raison de l'irréversibilité des autres couples.

Par ailleurs, les mesures de solubilité mettent en évidence la formation de complexes en solution, mais la cinétique lente et les difficultés liées à la caractérisation des phases solides (matériel indisponible) limitent le domaine expérimental accessible en terme de temps et ne correspondent pas au but recherché ici, qui est d'étudier plusieurs radio-éléments à des états d'oxydation variés. Nous présenterons cependant, dans un chapitre ultérieur, une étude approfondie de la solubilité de l'américium en présence de chlorures.

La spectrophotométrie d'absorption permet d'identifier et de doser les différentes espèces présentes en solution par la mesure de l'absorbance correspondant à leurs longueurs d'onde caractéristiques; il s'agit donc d'une méthode adaptée aux études de complexation qui autorise un contrôle des états d'oxydation. L'examen des spectres d'absorption permet alors de déterminer le nombre d'espèces nouvelles formées. Il est généralement admis que la spectrophotométrie d'absorption est une méthode sensible à la complexation de sphère de coordination interne. Cette assertion est ambiguë : le résultat de mesure n'est pas directement la constante de formation du complexe sphère interne, mais dépend aussi de la stabilité du complexe sphère externe (voir Annexe 7).

La nature des complexes chlorure des ions lanthanides et actinides ne semble pas clairement établie dans la littérature. Breen et Horrocks [BRE83] ont interprété leurs mesures spectroscopiques de Eu(III) en milieu chlorure ≤ 5 M, par une complexation en sphère interne, c'est-à-dire le remplacement d'une molécule d'eau en coordination avec l'ion métallique, par un ion chlorure. Cependant, les mesures de Tanaka et Yamashita [TAN84] ne corroborent pas les conclusions précédentes pour des conditions identiques : les ions chlorure semblent rester alors dans la sphère d'hydratation externe de l'ion aquo, sans remplacer une des molécules d'eau de sphère interne. Ces phénomènes sont étudiés à des concentrations élevées en chlorures, et nous pensons probable que les effets liés à l'activité de l'eau suffisent à expliquer les différentes interprétations. Une interprétation moins ambiguë a été proposée par Choppin et col. [CHO65a,b] qui ont exploité les différences des enthalpies et entropies de formation de complexes chlorure et de complexes sphère-interne :

La complexation induit une combinaison ionique plus stable qui est un phénomène exothermique. Cependant, la déstructuration de la première sphère d'hydratation du cation est endothermique et le bilan énergétique d'une complexation de sphère interne est souvent endothermique. La rupture de sphère interne aboutit également à un bilan entropique positif. A l'inverse, la formation de complexes sphère externe bénéficie de l'énergie gagnée par un réarrangement ionique plus stable, tout en ne désorganisant pas beaucoup la première sphère d'hydratation. Bien que la sphère d'hydratation interne soit un peu perturbée, le bilan de réaction est alors exothermique, avec une diminution entropique.

Ces conclusions ont été proposées pour les lanthanides trivalents. Si nous suivons l'interprétation de Choppin, on peut examiner la nature des complexes chlorure d'actinides en discutant le signe des ΔH_f et ΔS_f de formation. Ainsi, $\Delta H_f(\text{AmCl}^{2+}) \cdot \Delta H_f(\text{EuCl}^{2+}) = - 0,05 \text{ kcal/mol}$ [CHO63] indiquerait un mécanisme de sphère externe pour Am(III); à l'inverse, $\Delta H_f(\text{PuO}_2\text{Cl}^+) \cdot 3,3 \text{ kcal/mol}$ [CLE79] pourrait désigner la formation de complexe chlorure sphère interne de Pu(VI). La spectrophotométrie d'absorption est dans ce cas sensible à la complexation par les chlorures. Si la concentration de chlorures est suffisante pour stabiliser un complexe sphère externe, nous chercherons à exploiter les faibles perturbations induites en sphère interne par spectrophotométrie. En effet, la substitution d'une molécule d'eau de la sphère de coordination interne d'un actinide An, par un ion Cl^- , devrait être accrue dans ces conditions. C'est pourquoi nous choisissons d'étudier la complexation de différents actinides par les chlorures, en utilisant la spectrophotométrie d'absorption.

Nous tentons dans un premier temps d'établir des analogies entre les différents actinides étudiés, pour un même degré d'oxydation. Nous limitons ainsi le nombre d'études nécessaires pour obtenir un examen d'ensemble sur la complexation des actinides par les chlorures, en identifiant les éléments représentatifs à étudier. Nos résultats expérimentaux, sur les radioéléments préalablement sélectionnés, seront alors comparés aux conclusions de notre compilation bibliographique (§I), afin de dresser un premier bilan.

III/A Bibliographie sur les études spectrophotométriques de complexation par les chlorures

En nous référant à l'uranium, nous distinguons ici les résultats obtenus par spectrophotométrie d'absorption pour les éléments transuraniens, selon leur état d'oxydation (*hormis l'état d'oxydation 5*) : différentes études spectrophotométriques ont montré la complexation de U(VI) par les chlorures [GRE92]; les complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ avec $n = 1$ à 3 ont été mis en évidence [AWA81]. A l'inverse, aucune étude similaire n'existe pour U(IV), bien que le complexe UCl^{3+} ait été identifié par des méthodes d'extraction ou électrochimiques. Il semble par ailleurs que les complexes chlorure de U(III) n'aient pas été clairement mis en évidence.

Nous remarquons que les résultats énumérés ne tiennent pas compte de l'aptitude des ions aquo à former des complexes, suivant leur degré d'oxydation. En effet, il est classiquement admis que cette

aptitude obéit à un ordre $M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+} \geq MO_2^+$. Or, la spectrophotométrie ne met pas en évidence la formation de complexes chlorure avec U(IV), à l'inverse de U(VI). La formation de complexes de U(III) n'étant pas établie, on s'attend, suivant l'ordre ci-dessus, à l'absence de complexe chlorure pour les éléments de degré d'oxydation 5. Nous examinons ci-dessous les différentes mesures de spectrophotométrie réalisées pour Np, Pu et Am, afin de vérifier les premières conclusions concernant l'uranium.

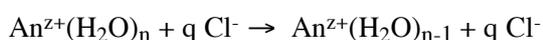
III/A-1 Neptunium :

Sykes et Taylor [SYK62] ont étudié la complexation de Np(VI) pour des concentrations de chlorure de 0 à 5M, et ont constaté des variations spectrales faibles. Aucune mesure quantitative n'accompagne les études menées sur Np(VI), en raison des très faibles coefficients d'absorption molaire mesurés (< 10).

Par contre, ces auteurs ont enregistré des variations spectrales de Np(IV) dans les mêmes conditions, pour des concentrations de chlorures supérieures à 3,7M. Ainsi, la bande d'absorption à 723 nm diminue en fonction de $[Cl^-]$. Sykes et Taylor ont interprété leurs résultats par la présence de plusieurs complexes $NpCl_n^{4-n}$. Ils suggèrent que $NpCl^{3+}$ se forme pour des concentrations inférieures à 2M, en absence de changement spectral, mais ne démontrent pas la stoechiométrie des complexes en solution. Les auteurs concluent que les ions Cl^- ne pénètrent pas réellement la sphère d'hydratation de Np(IV), ce qui explique les faibles valeurs de constantes de formation. Les résultats de Barbanel et Murav'eva [BAR73] semblent vérifier cette explication, par l'étude du spectre d'absorption de Np(IV) en fonction de la concentration de HCl. Selon ces auteurs, une concentration de 7 M HCl est nécessaire pour obtenir 50% de Np(IV) sous forme de complexes chlorure. Leurs mesures ont été réalisées en milieu 9M $HClO_4$, dans le but de contrôler la force ionique, et d'augmenter la réactivité de l'ion aquo Np^{4+} en le déshydratant partiellement. Ils ont fait varier la concentration de HCl de 0 à 1M, et proposé l'existence d'au moins deux complexes chlorure dans leurs conditions. Des changements spectraux importants ont été enregistrés à 960 nm, dès $[Cl^-] = 5 \cdot 10^{-3}M$, c'est-à-dire plusieurs ordres de grandeur inférieures aux concentrations de Syke et Taylor. La méthodologie de Barbanel et Murav'eva permet de stabiliser les complexes chlorure de Np(IV), en imposant une force ionique élevée. A $I = 9 M HClO_4$, la spectrophotométrie d'absorption est très sensible à la complexation par les chlorures, mais aussi aux effets dus à la concentration. De plus, nous avons vu que l'influence des coefficients d'activité est trop importante dans le cas de complexes faibles, pour être estimée et distinguée des effets dus uniquement à la complexation. L'interprétation quantitative des mesures de ces auteurs est de ce fait délicate et imprécise. Dans ces conditions, les changements spectraux peuvent être interprétés, soit par un équilibre de formation du type



soit par l'influence de l'activité de l'eau



D'autre part, nous pensons que l'effet des contre-ions perchlorates, peu complexants, est ici cumulé à la

déshydratation de Np^{4+} pour augmenter la complexation par les chlorures. Enfin, les ions perchlorates sont sans doute complexants de Np(IV) à ces fortes concentrations.

Différentes études spectrophotométriques de Np(V) n'ont pas montré de changement spectral en milieu chlorure [HIN49][SYK62]. Toutefois, Vasudeva Rao et col. [VAS79] ont constaté un déplacement vers les longueurs d'onde plus grandes et une diminution du pic de Np(V) à 980 nm, en fonction de la concentration de chlorure (NaCl 5M). Ces derniers résultats restent cohérents avec les précédents, car les domaines de concentration en chlorure étudiés ne sont pas les mêmes. Néanmoins, il semble que les variations spectrales soient insuffisantes pour déterminer une ou plusieurs constantes de formation de complexes chlorure.

III/A-2 Plutonium :

Newton et Baker [NEW57] ont étudié l'influence des chlorures sur le spectre d'absorption de Pu(VI) , à $I = 2\text{M HCl}$. Connick et al.[CON49] avaient auparavant constaté des variations du spectre de Pu(VI) en fonction de Cl^- , entre 830 et 840 nm. Newton et col. mettent en évidence de nouvelles bandes d'absorption, à 505, 635, 837 et 987 nm, qu'ils interprètent par la formation de complexes chlorure. Par contre les auteurs ne constatent pas d'augmentation de l'intensité de la bande d'absorption dans la région de 830 nm, en fonction de Cl^- , mais une diminution, contrairement aux résultats de Connick et al. Les auteurs montrent finalement l'existence de deux complexes chlorure. Les valeurs de constantes de formation proposées sont comprises entre 1.20 et 1.35 d'une part, et entre 0.30 et 0.40 d'autre part, respectivement pour β_1 et β_2 . Buppelmann et col. [BUP88] ont étudié le spectre de Pu(VI) en milieu NaCl . Selon les auteurs, leurs mesures confirment la formation de complexes chlorure entre 0,01M et 5M NaCl . Les auteurs proposent les coefficients d'extinction molaire et les espèces suivants :

490 $\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 830 nm attribué à PuO_2^{2+}

321 $\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 837 nm attribué à PuO_2Cl^+

239 $\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 843 nm attribué à PuO_2Cl_2

Ils identifient deux complexes chlorure, en concordance avec les conclusions de Newton et col. [NEW57]. Ces mesures sont réalisées en milieu acide ($\text{pH} = 0,5$) car l'hydrolyse masque la complexation de ligands à faible pouvoir complexant tels que les chlorures. Toutefois, la stoechiométrie des complexes chlorure ne semble pas clairement établie, pour les trois longueurs d'onde mesurées. Nous remarquons par ailleurs que les variations spectrales à 843 nm semblent insuffisantes pour déterminer sans ambiguïté le coefficient d'extinction molaire et la constante de formation qui y sont liés. Les différentes études de spectrophotométrie sur Pu(VI) semblent montrer l'existence de complexes chlorure $\text{PuO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$, mais une ambiguïté subsiste pour la valeur de n , pour un même domaine de $[\text{Cl}^-]$.

Nous n'avons recensé aucune étude spectrophotométrique sur Pu(IV) et Pu(V) en milieu chlorure.

III/A-3 Américium :

Shiloh et Marcus [SHI65] ont étudié l'influence des chlorures sur le spectre d'absorption de U(III). Entre 6M et 12M LiCl, les auteurs mettent en évidence une nouvelle bande d'absorption à 544 nm, qu'ils attribuent à un unique complexe UCl^{2+} . Les mêmes auteurs ont étudié la complexation de Am(III) en milieu chlorure en employant la spectrophotométrie d'absorption [MAR69]. Marcus et Shiloh interprètent leurs mesures par la présence de $AmCl^{2+}$ et $AmCl_2^+$, avec une diminution de l'absorbance à 503 nm, dont le coefficient d'extinction molaire varie, selon les auteurs, de $380 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $70 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $[LiCl] = 13,7 \text{ M}$. Nous notons toutefois que les constantes de formation ajustées sont faibles : suivant les résultats de Shiloh et Marcus, nous estimons que le premier complexe chlorure de l'américium ne représente que 2% de Am(III) en solution pour $[Cl^-] = 4M$, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de l'incertitude de ce type de mesure. Barbanel et Mikhailova [BAR69] ont déterminé une constante de formation de $AmCl^{2+}$ en milieu HCl et LiCl, en faisant varier les concentration de 0 à 12,6M et 10,75M respectivement. Ces études spectrophotométriques montrent des variations spectrales pour des concentrations de chlorures importantes : les constantes de formation ainsi déterminées incluent probablement une forte influence des coefficients d'activité, qui ne peut être distinguée des effets dus à la complexation.

Stadler et Kim [STA88] ont proposé des coefficients d'extinction molaire, ϵ , de Am(III) en fonction de la concentration de chlorure en solution, pour la longueur d'onde 503,2 nm à pH = 1. Selon les auteurs, le coefficient d'extinction molaire diminue de $427,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $[NaCl] = 0,1M$, à $412,8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $[NaCl] = 3M$ et $407,2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $[NaCl] = 5M$. Les auteurs n'ont pas interprété quantitativement leurs mesures. Différentes études montrent des changements spectraux de Am(III) en présence de chlorures, mais pour des concentrations très importantes. Il semble donc que un ou des complexes $AmCl_i^{3-i}$ existent, mais soit ils sont trop faibles pour être étudiés par spectrophotométrie d'absorption, soit leur spectre varie peu (ib. complexation sphère externe). Toutefois, les mesures récentes de Stadler et Kim indiquent une possibilité d'étudier la complexation de Am(III) par Cl^- , sur un domaine de concentrations plus limité. Nous soulignons cependant que ces variations représentent une diminution de 5% de l'absorbance maximale de Am(III), pour un domaine de concentration en chlorure allant jusqu'à la saturation de NaCl.

III/B Méthodologie :

Notre bibliographie sur les études spectrophotométriques d'actinides en milieu chlorure montre des analogies entre les actinides étudiés (U, Np, Pu et Am), concernant les variations spectrales en fonction des chlorures. Ainsi, les spectres d'absorption des actinides aux états d'oxydation 3 et 4 sont peu sensibles aux variations de la concentration de chlorures, tandis que l'état d'oxydation 5 ne montre pas de variation spectrale; par contre, les spectres d'absorption de U, Np et Pu à l'état d'oxydation 6 présentent des changements en fonction de $[Cl^-]$. Nous justifions ces similitudes en soulignant deux propriétés de la complexation par les chlorures :

- les complexes chlorure sont faibles (voir §I). De ce fait, la complexation par les chlorures est assez sensible à la réactivité des actinides, c'est-à-dire à leur état d'oxydation.
- les chlorures ont tendance à former des complexes sphère externe avec les actinides. Nous pensons que leur pénétration dans la sphère de solvation est fonction du nombre d'hydratation de l'ion métallique, et donc dépend de l'état d'oxydation de cet ion. Nous discuterons cette hypothèse plus loin.

Nous nous attendons donc à un comportement semblable des spectres d'absorption de U, Np, Pu et Am à un même état d'oxydation, en fonction de la complexation par les chlorures.

Nous utilisons ce raisonnement dans le but de limiter le nombre de mesures nécessaires pour évaluer l'importance de la complexation par les chlorures sur les actinides, pour leurs différents degrés d'oxydation stables. Nous choisissons d'étudier la complexation de Am(III) et Np(V), car ces degrés d'oxydation présentent un large domaine de stabilité. Nous corroborerons les résultats obtenus pour l'état d'oxydation 3 de l'américium, en étudiant la complexation de Pu(III). Nous examinerons la complexation des états d'oxydation 6 des actinides, en sélectionnant Pu(VI) en raison de l'intensité et de la résolution des bandes d'absorption de l'ion PuO_2^{2+} ($\epsilon = 566 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 830 nm en milieu $HClO_4$ M [WAG89]). Enfin, nous étudierons la formation de complexes chlorure de Pu(IV) : l'ion Pu^{4+} est plus contracté que U^{4+} ou Np^{4+} , ce qui pourrait influencer l'écrantage exercé par sa sphère de solvation vis-à-vis des chlorures, qui sont alors plus ou moins réactifs. Nous nous attendons alors à enregistrer des variations spectrales pour des concentrations de chlorure plus faibles que celles employées par Sykes et Taylor [SYK62], et à une force ionique inférieure à celle employée par Barbanel et Murav'eva [BAR69].

Les complexes formés par les chlorures sont faibles, ce qui nécessite le plus souvent d'importantes concentrations de Cl^- pour les mettre en évidence. Nous nous placerons en milieu acides, afin de limiter le risque d'hydrolyse qui pourrait altérer la formation de complexes faibles; de même, des ions perchlorates, très peu complexants, sont employés pour fixer la force ionique. Comme les chlorures sont également des complexants faibles, nous prenons en compte les effets complexants des ions perchlorates, afin de ne pas perturber l'interprétation de nos mesures par des réactions parasites non-négligeables. En premier lieu, nous

déterminons donc les domaines de concentrations suffisants à la mise en évidence des complexes des différents radioéléments énumérés ci-dessus : nous entamons chaque étude en enregistrant leurs spectres d'absorption (UV-Vis) en milieux perchlorate, chlorure 4M et HCl concentré (11,7M). Le milieu perchlorate est notre référence. Nous imposons $[Cl^-] = 4M$ comme limite supérieure aux études de complexation, en raison de l'influence excessive des coefficients d'activité à partir de cette concentration. Les spectres réalisés à HCl concentré présentent un intérêt qualitatif, car ils permettent d'identifier les bandes d'absorption significatives des complexes chlorure. Cette étude préliminaire nous permet de vérifier la sensibilité de la méthode pour Pu(III), Am(III), Pu(IV), Np(V) et Pu(VI). Lorsque les variations spectrales entre 0 et 4M en chlorure sont suffisantes pour être exploitées, nous réalisons des études à force ionique constante. Plusieurs forces ioniques seront imposées, afin de déterminer l'influence des coefficients d'activité en milieu chlorure, à l'aide de la théorie de l'interaction spécifique (TIS). Nous remarquons ici que les forces ioniques imposées devront rester élevées, en raison de la faiblesse des complexes chlorure. Nous réaliserons par ailleurs des mesures spectrales en fonction de la concentration totale de radioélément en solution, afin de vérifier l'absence de complexes polynucléaires. Nous notons cependant que leur formation est improbable, car les chlorures ne sont pas des ions pontants, contrairement aux ions OH^- ou CO_3^{2-} . Les coefficients d'extinction molaire des différents radioéléments seront mesurés en milieux chlorure, les concentrations totales étant mesurées par des techniques électrochimiques, de comptages ou de spectrométrie de masse.

Les résultats obtenus ici seront alors comparés avec ceux de notre étude bibliographique sur la complexation des actinides par les chlorures (§I), dans le but de présenter une première appréciation de l'influence des chlorures sur les actinides.

III/C Mode opératoire :

III/C-1 Appareillage :

L'enregistrement des spectres d'absorption est réalisé sur un spectrophotomètre CARY 17D, en employant des cuves en quartz.

Les différentes électrolyses sont effectuées à l'aide d'un montage à trois électrodes :

- une électrode de référence Ag/AgCl, plongée dans une allonge contenant une solution (sel inerte dissout imposant la force ionique + NaCl $2 \cdot 10^{-2}M$)
- une électrode auxiliaire qui est constituée d'un fil spiralé de platine
- une électrode de travail, qui est constituée d'une grille circulaire de platine dans le but d'obtenir une surface d'échange importante

Un potentiostat Tacussel PRT 40-1X fait passer un courant entre les électrodes auxiliaires et de travail; ce

courant est asservi à la différence de potentiel entre les électrodes de référence et de travail. Un intégrateur Tacussel IG6-N, branché en série entre l'électrode auxiliaire et le potentiostat, intègre la quantité d'électrons issus des échanges redox en solution (Coulombs) et indique le courant qui passe entre les électrodes auxiliaires et de travail. Un millivoltmètre Tacussel Minisis 20 000 indique le potentiel réellement imposé entre les électrodes de référence et de travail.

III/C-2 Obtention des différents degrés d'oxydation :

- Pu(VI) :

Le plutonium utilisé est conservé en solution nitrique normale, et sa teneur isotopique est la suivante :

238	0,026 ± 0,020 %
239	91,730 ± 0,005 %
240	7,685 ± 0,005 %
241	0,341 ± 0,001 %
242	0,219 ± 0,001 %

(Nous tenons à remercier le laboratoire de spectrométrie de masse DPR/SEMP d'avoir réalisé ces analyses).

Les états d'oxydation 3 et 4 du plutonium sont accessibles par électrolyse, à partir d'une solution de Pu(VI); c'est pourquoi nous préparons une solution mère de Pu(VI). Toutefois, ce degré d'oxydation est instable en milieu acide : le plutonium (VI) sera conservé en milieu carbonate, où ce degré d'oxydation est stable.

Nous diluons la solution plutonifère nitrique avec HClO₄ concentré. Une évaporation partielle, dans un four à micro-onde, permet d'éliminer les vapeurs nitreuses. Ensuite, nous chauffons la solution perchlorique jusqu'à obtention de fumées blanches oxydantes. Nous maintenons ainsi l'oxydation du plutonium pendant plusieurs minutes à l'aide d'un condenseur, puis nous diluons la solution avec de l'acide perchlorique 0,01N. Tout le plutonium est oxydé en Pu(VI). Nous neutralisons la solution plutonifère par ajout de NaHCO₃. PuO₂CO₃s est alors formé sous forme pulvérulente de couleur rose, et précipite lentement. Nous filtrons le solide, et le lavons pour éliminer les impuretés résiduelles. Finalement, Pu(VI) est dissout en milieu carbonate (couleur vert foncé) sous la forme du complexe carbonate limite PuO₂(CO₃)₃⁴⁻, que nous identifions et dosons par spectrophotométrie d'absorption. A partir de cette solution carbonate, nous préparons nos solutions de Pu(VI) de travail, par acidification et/ou dilution dans le milieu désiré.

- Pu(III) :

Pu(III) est directement obtenu par électroréduction de Pu(VI). Nous choisissons de réaliser cette électrolyse en milieu perchlorique, car le milieu chlorure est oxydant sous l'effet des rayonnements (voir §III), tandis que le milieu perchlorique est au contraire réducteur. D'autre part, le milieu perchlorique nous permet de doser PuO_2^{2+} , et de déduire le coefficient d'extinction molaire caractéristique de Pu^{3+} . Nous pourrions ainsi conserver Pu(III), en limitant les risques d'oxydation. Toutefois, la solution obtenue devra être suffisamment concentrée pour réaliser par la suite des changements de milieux.

Nous imposons un potentiel réducteur à une solution de PuO_2^{2+} en milieu perchlorique normal : la valeur du potentiel imposé est approximativement de 0 mV/ENH, c'est-à-dire de - 330 mV/Ag/AgCl à $I = 1 \text{ M}$.

A partir de cette solution perchlorique normale, nous préparons nos solutions de Pu(III) de travail, par dilution dans le milieu désiré.

- Pu(IV) :

L'électroréduction ménagée de Pu(VI) en Pu(IV) s'accompagne généralement de la formation de Pu(III). Par ailleurs, l'électroréduction de Pu(VI) en Pu(III) est irréversible. C'est pourquoi nous obtenons Pu(IV) par électrolyse de Pu(III), en imposant un potentiel oxydant de 1 V/ENH ($E' = 670 \text{ mV/Ag/AgCl}$). Le choix du milieu est particulièrement important pour la stabilité de Pu(IV) : Pu(IV) dismute jusqu'en milieu acide, et n'est par exemple stable que pour $[\text{HClO}_4] > 1 \text{ N}$ [CAP92]. C'est pourquoi nous choisissons de réaliser les électrolyses oxydantes de Pu(III) juste avant chaque série de mesures portant sur Pu(IV), et de rester en milieux acides, où $[\text{H}^+] \geq 2 \text{ N}$. Nous vérifions l'absence de produits de dismutation de Pu(IV) par spectrophotométrie.

- Am(III) :

Une solution d'Am(III) est placée en milieu HClO_4 1M, et dosée par spectrophotométrie d'absorption ($\epsilon = 420 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 503 nm). Nous vérifions que l'américium est sous forme d'ion aquo Am^{3+} . Nous obtenons les différentes solutions de travail par dilution.

- Np(V) :

De même que pour l'américium (III), Np(V) est stable au contact avec l'air. Par ailleurs, Np(V) dismute en milieux acides $\geq 2 \text{ M}$. Nous identifions NpO_2^+ par spectrophotométrie en milieux HClO_4 1 M, et obtenons les solutions de travail par dilution.

Toutes les solutions chlorure de mesure seront préparées en milieux acides, afin d'éviter les risques d'hydrolyse.

III/C-3 Préparation des solutions et mesures :

- Plutonium VI :

La stabilité de l'état d'oxydation 6 du plutonium est délicate à assurer; toutefois, comme nous le verrons plus tard, les conditions redox imposées par les chlorures sont probablement oxydantes, en raison des effets radiolytiques.

Nous réalisons une première série de mesures, par ajouts successifs de HCl 11,6 M, dans une solution HClO₄ 1 M, où $[PuO_2^{2+}]_0 = 2,17 \cdot 10^{-4}$ M. Pu(VI) est dosé après chaque ajout, entre 810 et 860 nm. La concentration totale d'ions chlorure varie de 0 à 4,75 mol/l, et la concentration totale de plutonium (VI) varie de $2,17 \cdot 10^{-4}$ à $1,76 \cdot 10^{-4}$ mol/l, pour un volume total constant de 16 ml. HCl est titré avec NaOH 4 M fraîchement préparée (titrisol Merck). En première approximation, les densités relatives des solutions sont prises en compte (conversion à l'échelle molale) pour déterminer les variations de densité de la solution mesurée (échelle molaire).

A la suite de cette expérience, nous réalisons des mesures à force ionique constante. Dans le but de mettre en évidence des complexes chlorure faibles, nous choisissons des forces ioniques élevées, tout en respectant le domaine de validité de la théorie de l'interaction spécifique : $I = 2,2$ et $3,5$ m. Pour imposer ces forces ioniques, nous préparons des solutions plutonifères de forces ioniques identiques deux à deux :

NaClO₄ 3,5 mol/kgH₂O (3 mol/l) + HClO₄ 0,1 M + Pu(VI) $2,79 \cdot 10^{-4}$ M

NaCl 3,5 mol/kgH₂O (3,27 mol/l) + HCl 0,1 M + Pu(VI) $2,79 \cdot 10^{-4}$ M

NaClO₄ 2,2 mol/kgH₂O (2 mol/l) + HClO₄ 0,1 M + Pu(VI)

NaCl 2,2 mol/kgH₂O (2,11 mol/l) + HCl 0,1 M + Pu(VI)

Nous préparons, avec la même dilution, une solution plutonifère en milieu HClO₄ 1M, dans le but de doser PuO₂²⁺ par spectrophotométrie ($\epsilon = 566 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 830 nm) et nous en déduisons C_{Pu(VI)} pour toutes les solutions préparées. Nous opérons une vérification de notre mesure de C_{Pu_{tot}} pour chaque solution, par comptage α par scintillation liquide entre 0 et 1024 keV.

HClO₄ est titré avec NaOH 0,1 M titrisol Merck, sur un banc de titrage TT-Processus2 Tacussel. HCl est préparé à partir d'une dose titrisol 0,1M Merck. Les solutions de perchlorate et chlorure de sodium sont préparées avec des produits normapur Merck.

Pour chaque force ionique, la solution NaCl est ajoutée à la solution plutonifère perchlorate par volumes successifs, directement dans une cuve en quartz d'un trajet optique de 10 cm. Un volume total de 20 ml est conservé constant. La même démarche est réalisée en parallèle avec une solution de référence sans plutonium, dont la concentration en chlorure est maintenue identique à la solution plutonifère. Nous

enregistrons le spectre d'absorption après chaque ajout de chlorure.

Afin de déterminer l'influence de la concentration de plutonium totale en solution, nous répétons l'expérience réalisée à $I = 3,5$ m, en faisant varier $C_{Pu(VI)}$. Pour cela, les solutions suivantes sont préparées :

$NaClO_4$ 3,5 mol/kg H_2O (3 mol/l) + $HClO_4$ 0,1 M + $Pu(VI)$ $3,94 \cdot 10^{-4}$ M

$NaCl$ 3,5 mol/kg H_2O (3,27 mol/l) + HCl 0,1 M + $Pu(VI)$ $3,94 \cdot 10^{-4}$ M

$NaClO_4$ 3,5 mol/kg H_2O (3 mol/l) + $HClO_4$ 0,1 M + $Pu(VI)$ $1,34 \cdot 10^{-4}$ M

$NaCl$ 3,5 mol/kg H_2O (3,27 mol/l) + HCl 0,1 M + $Pu(VI)$ $1,41 \cdot 10^{-4}$ M

$NaClO_4$ 3,5 mol/kg H_2O (3 mol/l) + $HClO_4$ 0,1 M + $Pu(VI)$ $1,12 \cdot 10^{-5}$ M

$NaCl$ 3,5 mol/kg H_2O (3,27 mol/l) + HCl 0,1 M + $Pu(VI)$ $1,23 \cdot 10^{-5}$ M

Les concentrations de plutonium sont déterminées par spectrophotométrie et comptage α , suivant le mode opératoire ci-dessus. Ces différences seront prises en compte lors du traitement numérique ultérieur. Nous procédons à trois séries de mesures, à partir des trois couples de solutions ci-dessus, en conservant le même mode opératoire.

- Plutonium III :

Une électrolyse quantitative de $Pu(VI)$ en $Pu(III)$ nous permet de déterminer le coefficient d'extinction molaire de Pu^{3+} en milieu $HClO_4$ 1M : $\epsilon = 37 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 600,3 nm, en accord avec la détermination de Capdevila [CAP92]. Nous préparons une solution de $Pu(III)$ fraîchement électrolysée en milieu $HClO_4$ 1M dont nous vérifions la pureté par spectrophotométrie d'absorption. La différence des coefficients d'extinction molaire de PuO_2^{2+} et Pu^{3+} nous permet en effet de distinguer $Pu(VI)$ résiduel en solution à moins de 0,5 % du plutonium total. A partir du coefficient d'extinction molaire ci-dessus, nous mesurons $C_{Pu(III);init} = 3,55 \cdot 10^{-2}$ M. Nous faisons varier le milieu de notre solution par dilution de 50 fois avec

HCl 4 M, fraîchement préparé avec une dose titrisol Merck

$HClO_4$ 4,11 M, titré avec $NaOH$ 1 M titrisol Merck

HCl concentré normapur 37%.

Le spectre d'absorption de chaque solution est enregistré entre 300 nm et 1100 nm.

- Plutonium IV :

Nous préparons une série de solutions de $Pu(III)$ en milieux HCl 2M, 3M, 4M, 5M, 6M, 8M et

10M. Ces solutions sont électrolysées quantitativement en Pu(IV), puis leur spectre d'absorption est enregistré entre 600 nm et 850 nm. $C_{Pu_{tot}}$ est déterminée à partir des solutions de Pu(III), avant chaque électrolyse. Les acides chlorhydriques sont préparés à partir de doses titrisol Merck jusqu'à $[HCl] = 5M$; pour les concentrations plus importantes, nous préparons HCl par dilution d'une solution titrée HCl 11,6 M. Cette première série de mesures devant mettre en évidence les changements spectraux, nous réalisons une seconde expérience, en préparant une solution de Pu(IV) en milieu $HClO_4$ 4M, en parallèle à la solution HCl 4M précédente.

Les coefficients d'extinction molaire de Pu(IV) sont calculés en milieux HCl 3M, 4M, 6M et $HClO_4$ 4M, à partir de mesures de C_{Pu} des solutions de travail par spectrométrie de masse.

Une série de mesure est ensuite réalisée à force ionique constante. Nous préparons dans un premier temps, les solutions suivantes :

$$HClO_4 \text{ 2,2 mol/kgH}_2O + [Pu(IV)] = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$HCl \text{ 2,2 mol/kgH}_2O + [Pu(IV)] = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$HClO_4 \text{ 3,2 mol/kgH}_2O \text{ (2,77M)} + [Pu(IV)] = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$HCl \text{ 3,2 mol/kgH}_2O \text{ (3M)} + [Pu(IV)] = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$HClO_4 \text{ 4,36 mol/kgH}_2O \text{ (3,58M)} + [Pu(IV)] = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$HCl \text{ 4,36 mol/kgH}_2O \text{ (4M)} + [Pu(IV)] = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

HCl est titré avec NaOH titrisol 1M Merck fraîchement préparée : $[HCl]$ est respectivement égale à 2,038 et 3,004 mol/l. De même pour $HClO_4$, nous déterminons respectivement 2,762 et 3,584 mol/l.

III/D Résultats et discussion :

III/D-1 Plutonium VI

Nous suivons les variations spectrales de Pu(VI) en fonction de la concentration en chlorures, à partir de son spectre d'absorption bien connu en milieu $HClO_4$ M (voir Figure III.1).

Figure III.1 : spectres d'absorption de Pu(VI) en milieux (HClO_4 1M et HCl xM).
 $C_{\text{Pu(VI)}} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

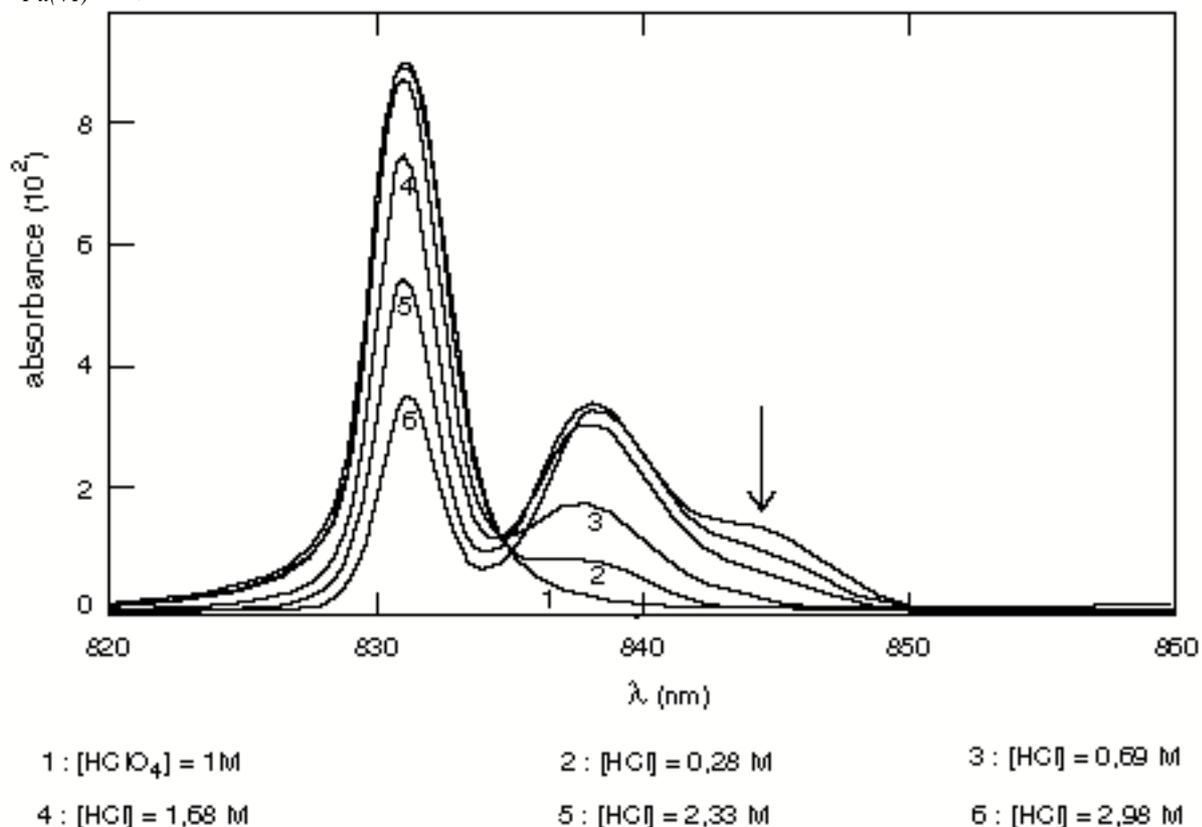
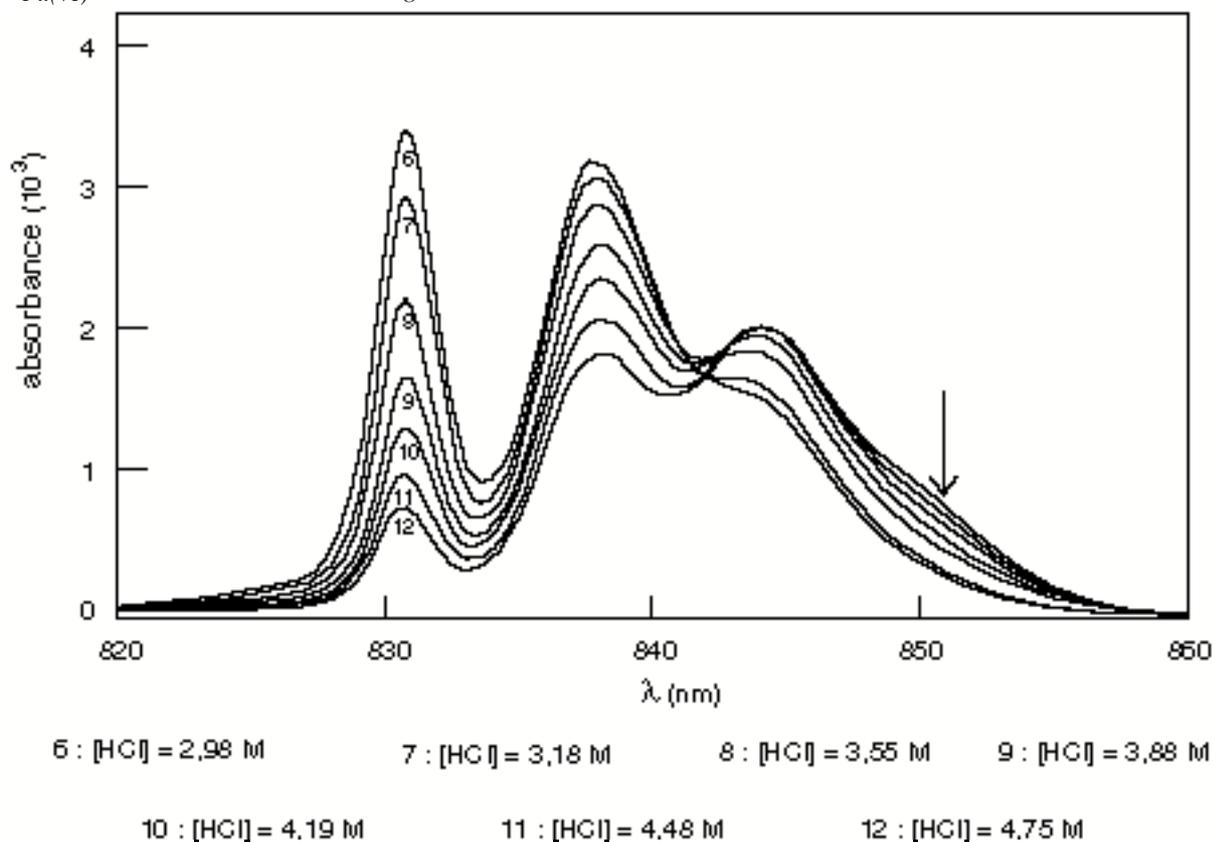
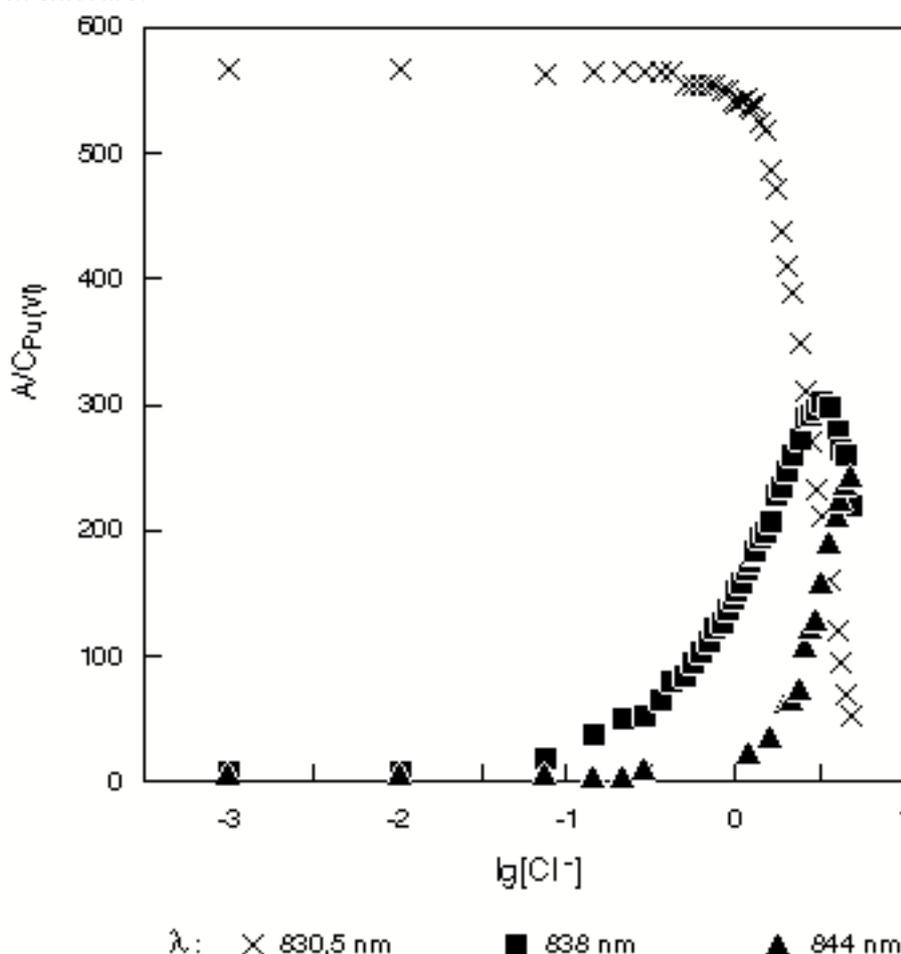


Figure III.2 : spectres d'absorption de Pu(VI) en milieux (HClO_4 1M et HCl xM).
 $C_{\text{Pu(VI)}} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Suite de Figure III.1.



Nous avons réalisé pour cette expérience initiale, une importante quantité de mesures : le faible pas choisi pour les ajouts de HCl assure de ne pas manquer la formation d'une espèce sur le domaine de chlorure étudié. En plus du pic caractéristique de PuO_2^{2+} à 831 nm, nous constatons l'apparition de nouveaux pics avec l'augmentation de la concentration totale de chlorures en solution, respectivement aux longueurs d'onde 838 et 844 nm. Pour la concentration maximale de notre domaine expérimental ($[\text{Cl}^-] = 4,75 \text{ M}$), nous distinguons un quatrième pic à $(851 \pm 2) \text{ nm}$ (voir Figure III.2). Le pic d'absorption à 831 nm diminue continument avec l'augmentation de $[\text{Cl}^-]$.

Figure III.3 : suivi de l'absorbance molaire de Pu(VI) à trois longueurs d'onde, en fonction de la concentration en chlorure.

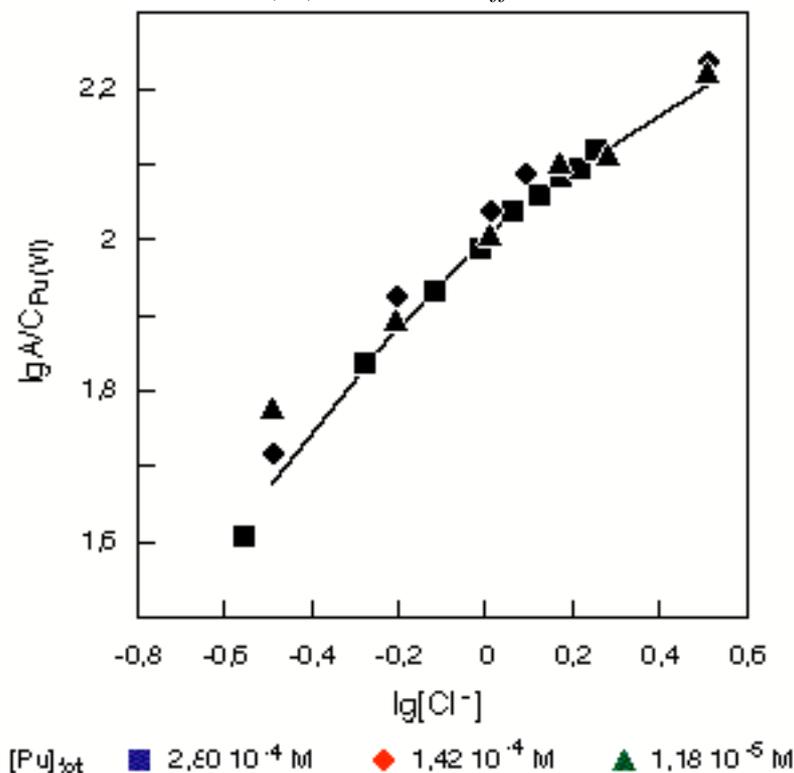


Nous constatons une augmentation significative de l'absorbance à 838 nm à partir de $\lg([\text{Cl}^-]) = -1$, jusqu'à atteindre un maximum à $\lg([\text{Cl}^-]) = 0,5$. $A_{830}/C_{\text{Pu(VI)}}$ diminue lentement jusqu'à $[\text{Cl}^-] = 2 \text{ M}$, puis décroît rapidement lorsque l'absorbance à 844 nm devient non-négligeable. Nous mesurons l'absorbance aux longueurs d'onde 831, 838 et 844 nm (voir Annexe 11). Le tracé de $A/C_{\text{Pu}_{\text{tot}}} = f(\lg[\text{Cl}^-])$ (où A est l'absorbance à une longueur d'onde donnée) nous permet de suivre l'évolution de l'absorbance aux trois longueurs d'onde étudiées (voir Figure III.3).

La superposition des spectres à différentes concentrations de chlorures (voir Figures III.1,2) met en évidence deux points isobestiques : le premier apparaît à 835,5 nm, pour des concentrations de chlorures inférieures à 2 M; le second est situé à 842,5 nm dans le domaine de concentration $2 \text{ M} < [\text{Cl}^-] < 4,5 \text{ M}$. Par contre, le spectre correspondant à $[\text{Cl}^-] > 4,5 \text{ M}$ ne passe plus par le point isobestique à 842,5 nm. La présence de ces deux points isobestiques indique vraisemblablement l'existence d'équilibres successifs mettant en jeu des espèces en solution deux à deux. Nous en concluons à la formation de trois nouvelles espèces de Pu(VI), en présence de chlorures.

Afin d'identifier les espèces en solution, nous vérifions dans un premier temps l'absence de polymérisation. Pour cela, nous traçons les courbes expérimentales $\lg(A/C_{\text{Pu}_{\text{tot}}})$ en fonction de $\lg[\text{Cl}^-]$, en faisant varier la concentration totale de plutonium (voir Figure III.4).

Figure III.4 : mesures d'absorbance de Pu(VI) à 838 nm, à différentes concentrations $C_{\text{Pu(VI)}}$



Nous constatons que les différentes courbes sont indépendantes de $C_{\text{Pu(VI)}}$: nos mesures ne dépendent que de la concentration de chlorure en solution. Ceci montre l'absence d'espèce polymérisée dans nos conditions.

Nous mettons donc ici en évidence au moins trois espèces chlorure, pour $0,1 \text{ M} < [\text{Cl}^-] < 4,75 \text{ M}$. La stoechiométrie de ces complexes sera examinée plus loin, à l'aide de mesures complémentaires.

L'exploitation de nos mesures à force ionique variant en fonction de $[Cl^-]$ est délicate, car elle exige de tenir compte à la fois des phénomènes de complexation et de l'influence liée aux variations de milieu. L'ajustement des multiples paramètres qui définissent ce système ne présente pas une convergence correcte et les paramètres restent le plus souvent étroitement corrélés, ce qui est d'autant plus vérifié pour des complexes faibles tels que les chlorures. C'est pourquoi nous reportons l'interprétation plus complète de ces expériences après l'exploitation de mesures réalisées à forces ioniques constantes, pour lesquelles l'influence de la complexation peut être découplée des effets du milieu.

Nous avons réalisé des mesures de spectrophotométrie d'absorption aux forces ioniques $I = 2,2$ m et $3,5$ m (voir Annexe 11 : tableaux 2 et 3).

Aucune bande d'absorption n'est enregistré à 844 nm.

Nous traitons nos mesures aux longueurs d'onde 831 nm et 838 nm, suivant l'équation (voir § II)

$$A_{\lambda}/C_{Pu_{tot}} = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_1 \beta_1 [Cl^-] + \epsilon_2 \beta_2 [Cl^-]^2}{1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2} \quad (III.D.1)$$

où $\beta_i = [PuO_2Cl_i^{2-i}]/[PuO_2^{2+}][Cl^-]^i$

où ϵ_0 , ϵ_1 et ϵ_2 sont les coefficients d'extinction molaire de PuO_2^{2+} , PuO_2Cl^+ , $PuO_2Cl_2^{\circ}$ respectivement, à une longueur d'onde λ .

Nous ajustons nos points expérimentaux à l'équation ci-dessus, en optimisant les valeurs numériques des constantes de formation β_1 et β_2 : les résultats obtenus pour les deux forces ioniques étudiées, montrent qu'une seule nouvelle espèce apparaît sur le domaine chlorure étudié ($\beta_2 = 0$). Seule, la mesure réalisée à $[Cl^-] = 2,11$ m ($I = 2M$) ne semble pas suivre cette conclusion; ce que nous interprétons par l'apparition de $PuO_2Cl_2^{\circ}$.

Il existe toutefois une possibilité d'erreur quant à la stoechiométrie des espèces formées en solution : en effet, quelques études ont montré l'absence de variation spectrale en présence d'un complexe chlorure (par exemple, pour Np(IV) (SYK62)). Un tel cas pourrait expliquer les variations contradictoires de l'absorbance à 831 nm, enregistrées par Newton et col. (NEW57) d'une part et Connick (CON49) d'autre part. Pour identifier les formes chimiques du plutonium présentes sur le domaine de concentration de chlorure étudié, nous déterminons le coefficient stoechiométrique i de $PuO_2Cl_i^{2-i}$ par la pente de $A/C_{Pu_{tot}}$ en fonction de $\ln[Cl^-]$ (voir Figures III.5,6), suivant :

$$A_{\lambda}/[Pu]_t = \frac{\epsilon_j + \epsilon_i \beta_i [Cl^-]^i}{1 + \beta_i [Cl^-]^i} \quad (III.D.2)$$

$$\frac{\partial A_{\lambda}/[Pu]_t}{\partial \ln[Cl^-]} = \frac{i \beta_i [Cl^-]^i (\epsilon_i - \epsilon_j)}{(1 + \beta_i [Cl^-]^i)^2}$$

Au point de demi-réaction: $\beta_{i/2} = \frac{1}{[Cl^-]_{1/2}^i}$

et

$$\left(\frac{\partial A_\lambda / [\text{Pu}]_t}{\partial \ln[\text{Cl}^-]}\right)_{1/2} = \frac{i}{4} (\varepsilon_i - \varepsilon_j) \quad (\text{III.D.3})$$

Figure III.5 : Mesures d'absorbance molaire de Pu(VI) en fonction de $\ln[\text{Cl}^-]$ à partir des mesures d'absorbance réalisées à $I = 2,2 \text{ m}$.

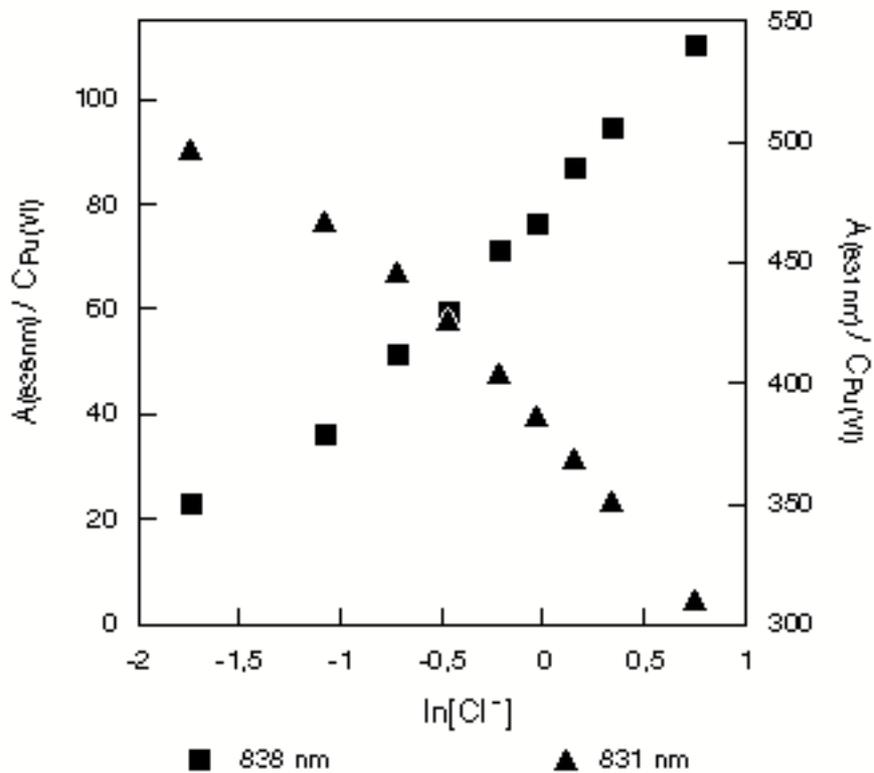
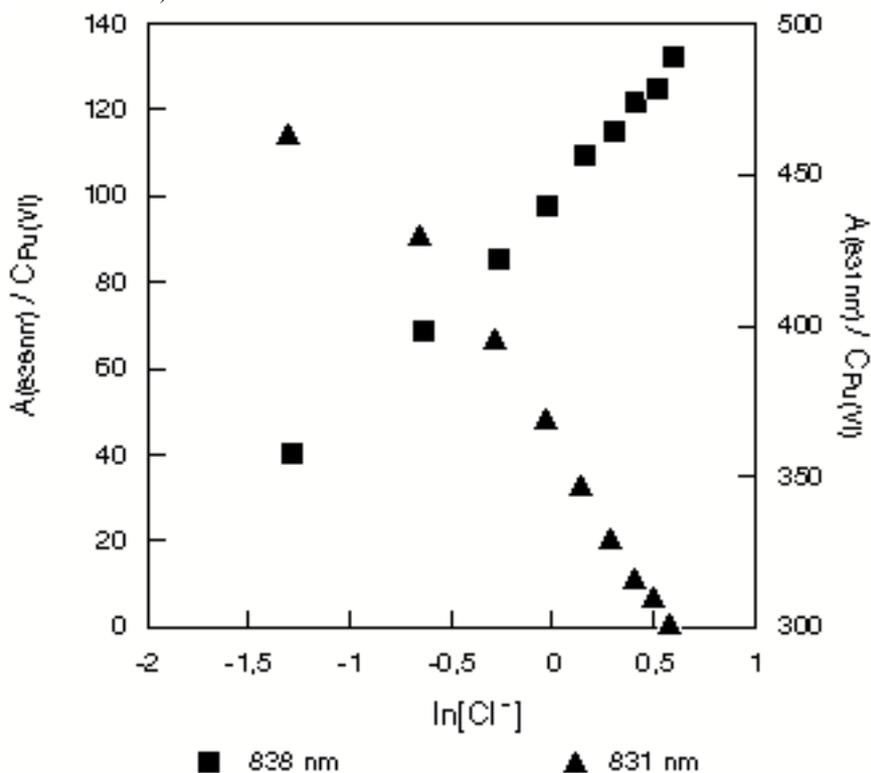


Figure III.6 : Mesures de l'absorbance molaire de Pu(VI) en fonction de $\ln[Cl^-]$ à partir des mesures d'absorbance réalisées à $I = 3,5$ m.



A partir des coefficients d'extinction molaire ajustés à 838 nm (voir Figures 7, 8, 9 et 10), nous calculons le coefficient stoechiométrique i suivant l'équation (IIID.3) :

	838 nm :	I = 2,2 m	I = 3,5 m
ϵ_0 (cm ⁻¹ .mol ⁻¹)	PuO ₂ ²⁺	0	0
ϵ_1 (cm ⁻¹ .mol ⁻¹)	PuO ₂ Cl ⁺	174	218
i		1,12	0,98

L'analyse qualitative des spectres et nos calculs permettent clairement d'attribuer l'apparition du pic à 838 nm à la présence de PuO₂Cl⁺, ce qui a pour conséquence la diminution du pic à 831 nm caractéristique de PuO₂²⁺. La constante de formation que nous déterminons est donc $\beta_1 = [PuO_2Cl^+] / [PuO_2^{2+}] [Cl^-]$, suivant les expressions (IIID1,2). Nous employons pour cela l'algorithme du SIMPLEX et déterminons pas à pas les incertitudes associées (voir Figures III.7,8,9,10)

Figure III.7 : Influence du coefficient d'extinction molaire ϵ_1 (PuO_2Cl^+) à 838 nm ($I = 3,5\text{m}$), sur le calcul de β_1 . La courbe représente la variance (critère d'ajustement); les points représentent les valeurs de β_1 résultant de l'ajustement.

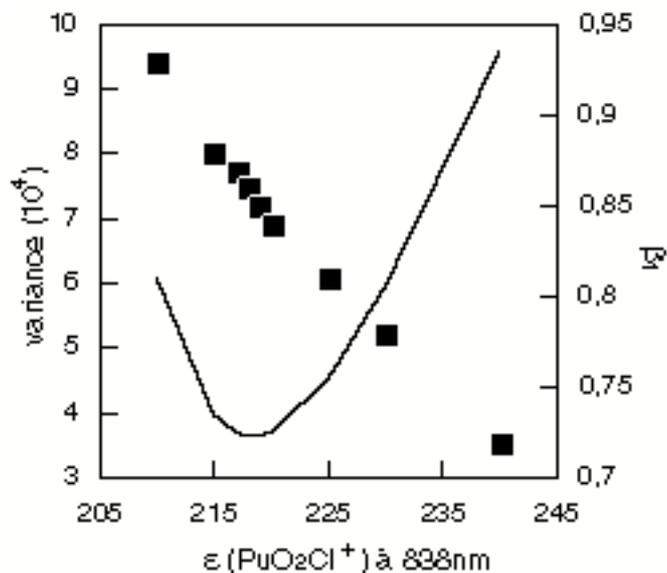


Figure III.8 : Influence de la valeur de constante de formation β_1 ($I = 3,5\text{ m}$), sur le calcul du coefficient d'extinction molaire ϵ_1 (PuO_2Cl^+) à 838 nm ($I = 3,5\text{m}$). La courbe représente la variance (critère d'ajustement); les points représentent les valeurs de ϵ_1 (PuO_2Cl^+) résultant de l'ajustement.

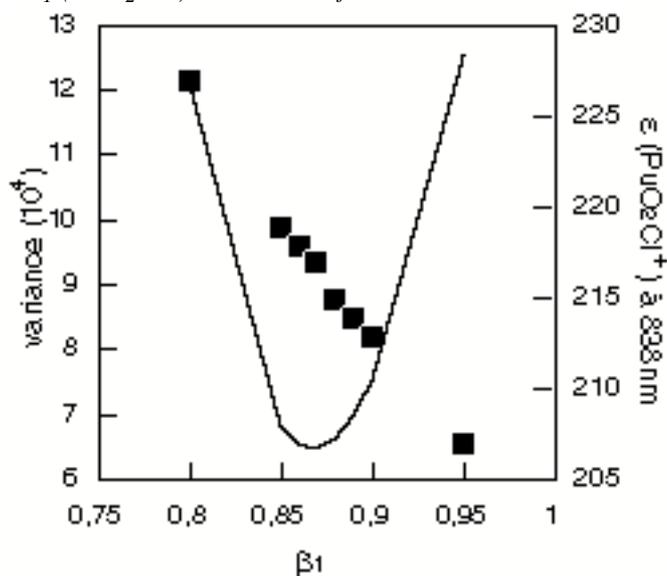


Figure III.9 : Influence du coefficient d'extinction molaire ϵ_1 (PuO_2Cl^+) à 838 nm ($I = 2,2$ m), sur le calcul de β_1 . La courbe représente la variance (critère d'ajustement); les points représentent les valeurs de β_1 résultant de l'ajustement.

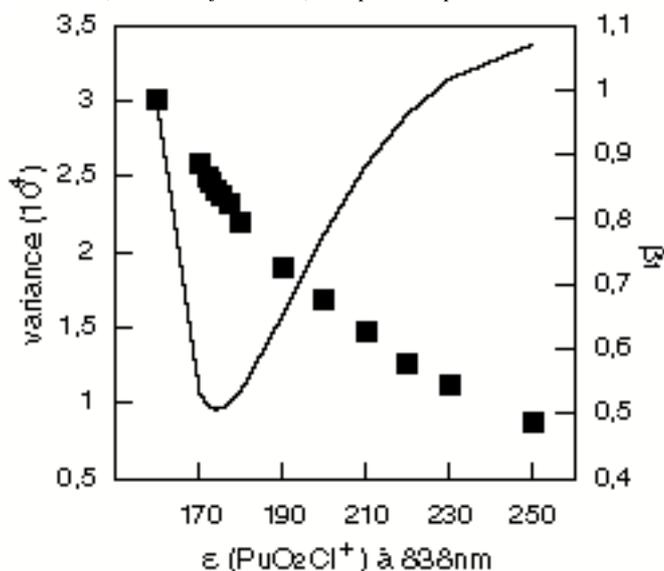
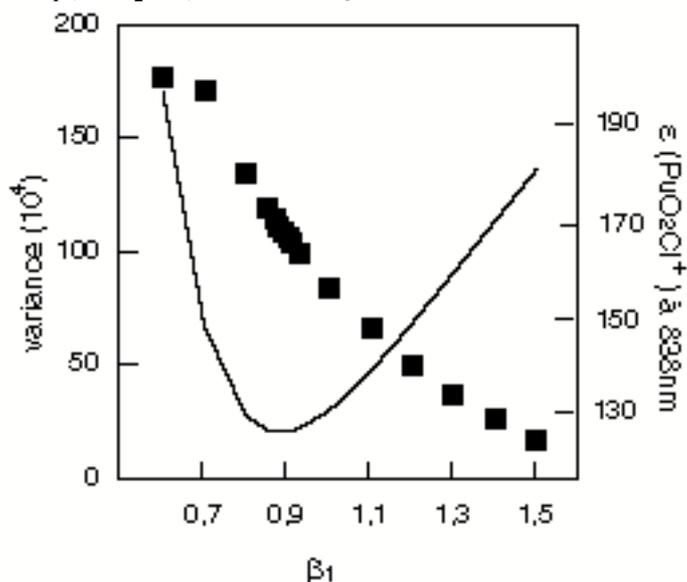


Figure III.10 : Influence de la valeur de constante de formation β_1 ($I = 2,2$ m), sur le calcul du coefficient d'extinction molaire ϵ_1 (PuO_2Cl^+) à 838 nm ($I = 2,2$ m). La courbe représente la variance (critère d'ajustement); les points représentent les valeurs de ϵ_1 (PuO_2Cl^+) résultant de l'ajustement.



Nous présentons ici les calculs réalisés à partir des mesures d'absorbance à 838 nm. Des résultats similaires ont été obtenus pour les mesures à 831 nm, avec une incertitude plus importante, liée à la détermination de $\epsilon(\text{PuO}_2^{2+})$ à cette longueur d'onde ($\epsilon(\text{PuO}_2^{2+}) = 0$ à 838 nm). La valeur retenue de la constante de formation de PuO_2Cl^+ correspond au minimum de la variance associée au calcul. Les figures (III.7 à III.10) permettent de visualiser le degré de confiance de nos calculs d'ajustement, par l'étalement du minimum de la variance en fonction des variations sur un paramètre. Les grandeurs ϵ_1 et β_1 étant corrélées (Cf eq. IIID.1), nous faisons varier une des deux grandeurs par incrément, ce qui permet de focaliser le calcul sur un unique paramètre. En faisant cette démarche pour les deux grandeurs réciproquement, nous

vérifions la validité de l'ajustement. Des résultats identiques ont été obtenus par un ajustement direct, suivant l'équation (III.D.2). Nous obtenons ainsi les valeurs de β_1 à $I = 2,2$ et $3,5$ m (voir tableau III/I).

Tableau III/I : valeurs ajustées de la constante de formation de PuO_2Cl^+

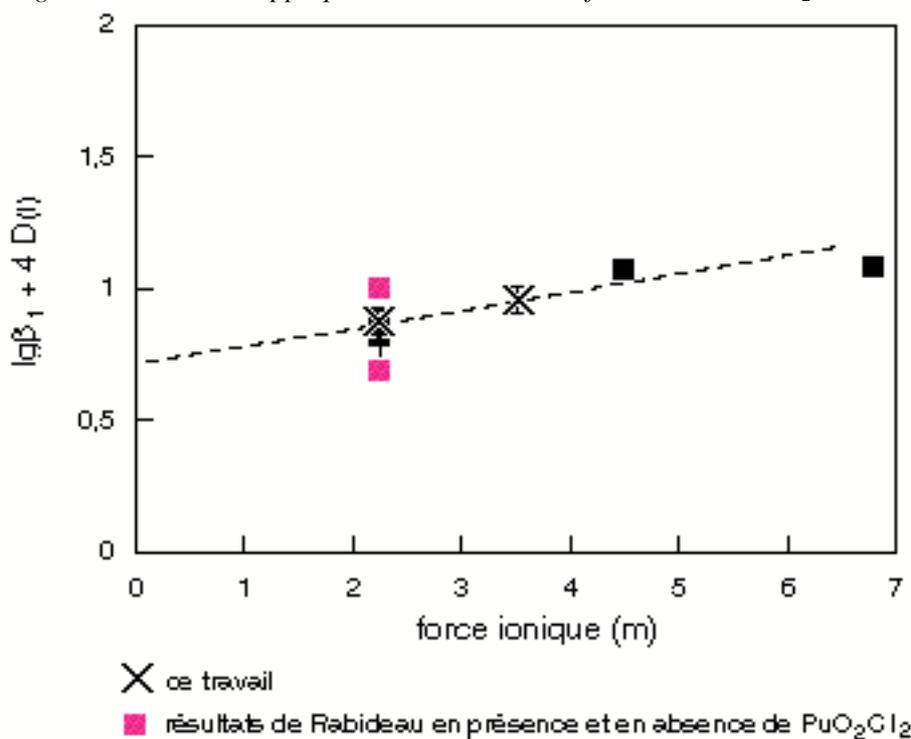
	$\lg\beta_1$
$I = 2,2$ m	$-0,07 \pm 0,09$
$I = 3,5$ m	$-0,06 \pm 0,07$

Nous comparons ces valeurs de constantes de formation avec les différentes valeurs publiées (Cf. §II), en employant la théorie de l'interaction spécifique

$$\lg\beta(I) = \lg\beta^\circ + \Delta z^2 D(I) - \Delta\epsilon I$$

Suivant la TIS, le tracé $\lg\beta(I) - \Delta z^2 D(I) = f(I)$ est une droite dont la pente est égale à $\Delta\epsilon$ et dont l'origine est égale à $\lg\beta^\circ$ (voir Figure III.11).

Figure III.11 : régression de la TIS appliquée à la constante de formation de PuO_2Cl^+



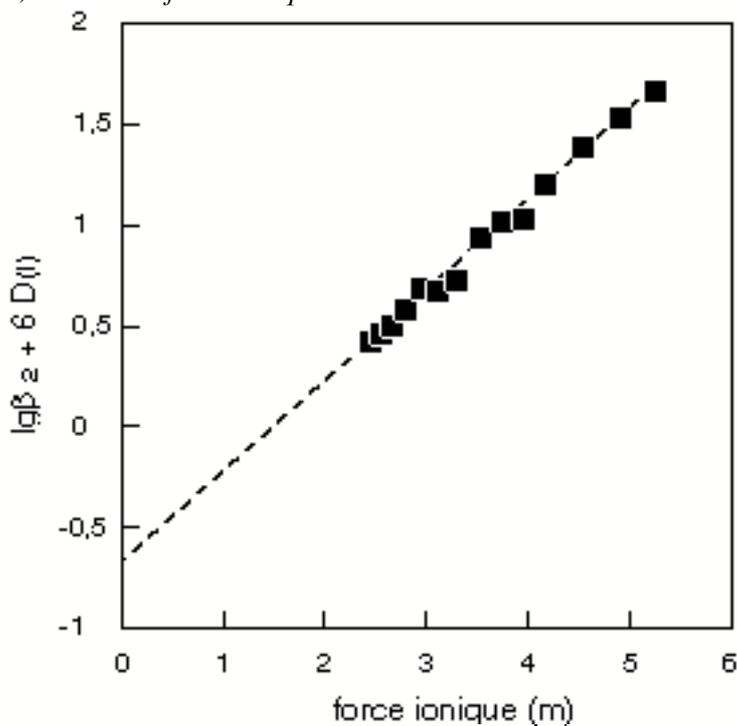
Hormis la valeur de Buppelman [BUP88], qui est en dehors du domaine de validité de la TIS, les différentes valeurs de β_1 présentent une corrélation satisfaisante en fonction de I . Nous constatons une faible variation pour les mesures de Newton [NEW57] et Rabideau [RAB61], suivant le nombre de complexes reconnus par ces auteurs à $I = 2M$. Leurs mesures ne les autorisent pas à conclure à l'absence ou non de l'espèce $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$: deux valeurs de β_1 sont déduites, selon l'hypothèse retenue. La valeur proposée par Newton suivant un complexe concorde à la notre. Bednarczyck [BED78] identifie deux complexes dans des conditions similaires, par une méthode d'extraction. Nous avons réexaminé les résultats de cet auteur, et vérifié la présence de $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$ en traçant $K_d^\circ/K_d = f([\text{Cl}^-])$ et $((K_d^\circ/K_d) - 1)/[\text{Cl}^-] = f([\text{Cl}^-])$ (voir Annexe 10). Suivant les mesures de coefficients de distribution, K_d , des auteurs, nous constatons ainsi que

$\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$ apparaît au delà de $[\text{Cl}^-] = 1,5 \text{ M}$, c'est-à-dire à la limite de notre domaine d'étude (voir Annexe 11 : tableaux 1 et 2). La concentration minimale en chlorures, $[\text{Cl}^-]_2^{\text{min}}$, nécessaire pour identifier $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$, a été estimée par Ghosh Mazumdar [GHO65] égale à $1,75 \text{ M}$ ($I = 4\text{M}$), ce qui est en bon accord avec nos résultats et notre examen des résultats de Bednarczyk. Nos mesures spectrophotométriques ne permettent pas de déterminer avec certitude la concentration $[\text{Cl}^-]_2^{\text{min}}$, en raison de la proximité des bandes d'absorption de PuO_2Cl^+ (838 nm) et $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$ (844 nm) : l'apparition de cette dernière pourrait être masquée par le pied du pic caractéristique de PuO_2Cl^+ . Nous remarquons néanmoins que les mesures réalisées aux concentrations de chlorures les plus élevées, n'influe pas sur l'ajustement de β_1 .

Nos mesures réalisées à $I = 2,2$ et $3,5 \text{ m}$ n'ont pas mis en évidence $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$, au contraire de nos mesures précédentes à force ionique variant. Afin d'interpréter ces mesures pour ajuster β_2° , nous utilisons notre ajustement précédent de $\lg\beta_1^\circ$ et la valeur du coefficient d'interaction spécifique, $\Delta\epsilon$, qui y est associée. Ainsi, nous calculons β_1 pour chacune des forces ioniques expérimentales, au moyen de la TIS. Les valeurs $\beta_1(I)$ obtenues sont introduites dans l'équation (IIID.1) (où $\epsilon_0(\text{PuO}_2^{2+}) = 0$ et $\epsilon_1(\text{PuO}_2\text{Cl}^+) = 18 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ à 844 nm), ce qui nous permet de déduire $\beta_2(I)$. Nous employons la TIS pour ajuster β_2° (voir Figure III.12), suivant

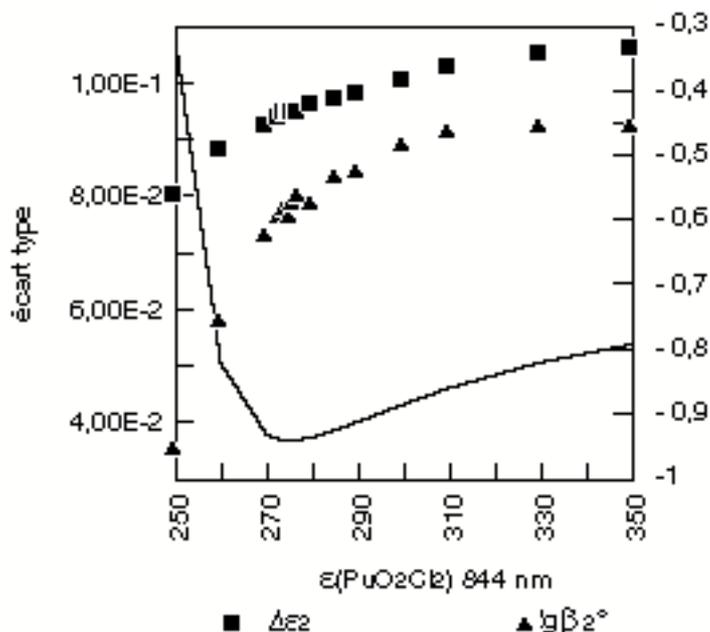
$$\lg\beta_1(I) - D_2 D(I) = f(I) \tag{IIID.4}$$

Figure III.12 : ajustement de $\lg\beta_2^\circ$ et $\Delta\epsilon$ (TIS) associé, par la régression de la T.I.S., à partir des mesures d'absorbance à 844 nm, réalisées à force ionique variable.



La valeur du coefficient d'extinction molaire, $\epsilon_2(\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ)$ à 844 nm, est incrémenté pas à pas, jusqu'à vérifier la TIS c'est-à-dire vérifier la linéarité de (IIID.4). Le paramètre d'ajustement est l'écart type entre l'équation (IIID.4) et la droite de régression de la TIS.

Figure III.13 : Ajustement de $\lg\beta_2^\circ$ et $\Delta\epsilon$ (TIS) associé, en fonction du coefficient d'extinction molaire de $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$ à 844 nm.



Nous appliquons à cet ajustement différentes bornes au domaine de chlorure pris en compte : en effet, le domaine expérimental (voir Annexe 11 : tableau 1) dépasse les limites de validité de la TIS ($[\text{Cl}^-]_{\text{max}} = 4,71 \text{ M}$). Différentes majorations sont appliquées au calcul ($2,8\text{m} \leq I_{\text{max}} \leq 4\text{m}$), et les variations obtenues restent inférieures à 10% sur $\Delta\epsilon$ et $\lg\beta_2^\circ$. Contrairement aux figures III.7 à III.10 portant sur l'ajustement de β_1 , nous constatons (voir Figure III.13) l'étalement important de la valeur de l'écart type en fonction de la valeur de $\epsilon_2(\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ)$ à 844 nm. Ceci montre un degré de confiance inférieur sur ce dernier ajustement, ce qui s'explique par la variation des constantes de formation de PuO_2Cl^+ et $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$ avec I. Nous proposons les valeurs suivantes :

$\lg\beta_2^\circ = -0,6 \pm 0,2$	$\Delta\epsilon = -0,43 \pm 0,2$
-----------------------------------	----------------------------------

A partir de nos mesures à force ionique variable, nous avons déterminé la constante de formation de $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$, qui présente une bande d'absorption à 844 nm. Cette série de mesures nous a également permis de constater l'apparition d'une nouvelle espèce à partir de $[\text{Cl}^-] = 4,75\text{M}$ (voir Figure III.2 : flèche indicative). Il s'agit alors d'un complexe chlorure anionique de Pu(VI), qui est probablement $\text{PuO}_2\text{Cl}_3^-$. Dans ce cas, si nous estimons la limite de détection de la méthode à 5%, nous majorons $\lg(\beta_3) < -0,3$ pour $I \geq 5,8 \text{ m}$. Ces résultats sont en accord avec ceux de McLane et col. [CLE79], qui identifient les formes chimiques majoritaires de Pu(VI) en solutions

HCl 2M, sous forme des cations PuO_2^{2+} et PuO_2Cl^+ uniquement;

HCl 6M, sous forme de complexes chlorure anioniques.

$\text{PuO}_2\text{Cl}_3^-$ ne semble pas être le complexe limite de Pu(VI) en milieux chlorure concentrés. En effet, Hindman [CLE79] a mis en évidence les complexes anioniques $\text{PuO}_2\text{Cl}_3^-$ et $\text{PuO}_2\text{Cl}_4^{2-}$, dans ces conditions.

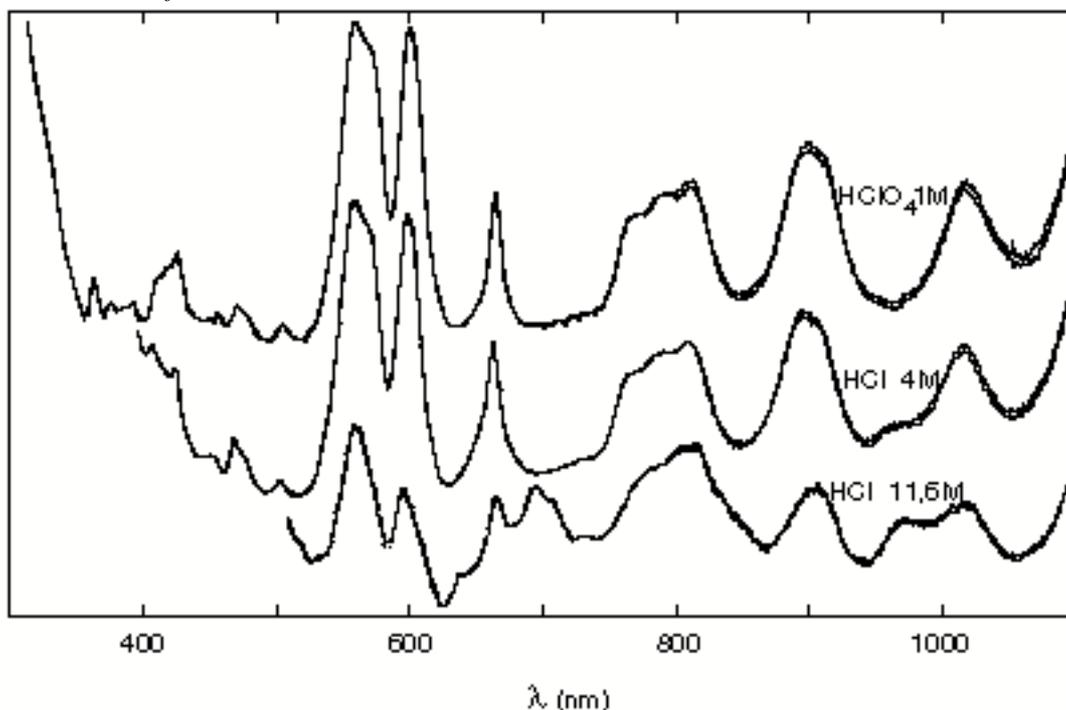
Katz et Seaborg [KAT86] justifient l'existence de $\text{PuO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ par la précipitation dans HCl concentré, de $\text{M}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4(\text{s})$ où M : Rb ou Cs. Pozharskii [CLE79] a identifié les complexes PuO_2Cl^+ et $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$ à $[\text{HCl}] = 0,21 \text{ M}$; $\text{PuO}_2\text{Cl}_3^-$ à $[\text{HCl}] = 0,92 \text{ M}$; $\text{PuO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ à $[\text{HCl}] \geq 2,7 \text{ M}$. Cette interprétation semble erronée en regard des faibles valeurs de constantes de stabilité de ces espèces. Nous avons par ailleurs déterminé le coefficient stoechiométrique de l'espèce qui absorbe à 838 nm, et identifié PuO_2Cl^+ sur un domaine de $[\text{HCl}]$ plus important.

Nous avons mis en évidence la formation des complexes PuO_2Cl^+ , $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$ et $\text{PuO}_2\text{Cl}_3^-$ en milieu HCl, par spectrophotométrie d'absorption. Les constantes de formation des deux premiers complexes ont été déterminées et extrapolées à force ionique nulle par l'emploi de la TIS. Nos résultats sont en accord avec plusieurs résultats de la littérature.

III/D-2 Plutonium III :

En premier lieu, nous enregistrons les spectres d'absorption de Pu(III) en milieu $\text{HClO}_4 \text{ M}$, et HCl 4 M et 11,6 M, dans le but d'évaluer la sensibilité de la méthode employée vis-à-vis de la complexation par les chlorures.

Figure III.14: spectres d'absorption de Pu(III) en milieu HCl 4 M et 11,6 M, comparés au spectre de Pu(III) en milieu de référence $\text{HClO}_4 \text{ 1M}$.

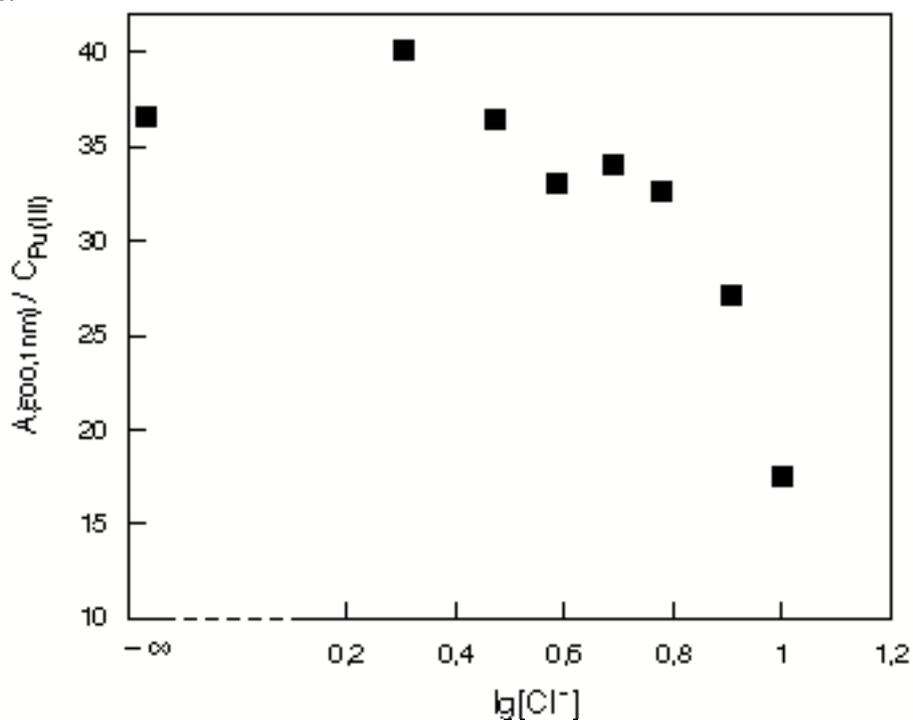


Les spectres de Pu(III) enregistrés (voir Figure III.14) montrent peu de changements spectraux entre les solutions perchlorique 1 M et chlorhydrique 4 M. Une faible bande d'absorption apparaît en milieu chlorure 4 M, vers 960 nm, qui reste cependant insuffisante pour servir à une étude plus détaillée. Nous ne remarquons pas de déplacement en longueur d'onde des bandes d'absorption caractéristiques de Pu(III). En

comparaison de ces spectres, le spectre relatif au milieu HCl concentré 11,6 M présente de nombreux changements spectraux. Toutefois, les différences de nature de ces milieux sont très importantes et suffisent à interpréter les variations spectrales : les effets de force ionique et d'acidité sont cumulés aux effets de complexation qu'il est impossible ici de distinguer. Ainsi, nous examinons les variations d'intensité de la bande caractéristique de Pu(III) à 600,1 nm en fonction de la concentration et de l'acidité des solutions respectives HClO₄ 1 M et 4 M, et HCl 4 M. Si nous comparons les coefficients d'extinction molaire que nous avons déterminés en milieu HClO₄ 4 M ($\epsilon = 34 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et HCl 4 M ($\epsilon = 33,5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), avec la valeur proposée par Capdevila [CAP92] en milieu HClO₄ 1 M ($\epsilon = 37 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), nous soulignons ces effets indépendants de la complexation par les chlorures.

Cette étude préliminaire montre donc que la spectrophotométrie d'absorption n'est pas satisfaisante pour étudier la complexation de Pu(III) par les chlorures. Néanmoins, nous nous proposons d'interpréter qualitativement les variations spectrales mises en évidence à 600,1 nm, en enregistrant les spectres d'absorption molaire de Pu(III) pour différents milieux HCl (voir Figure III.15).

Figure III.15 : mesures de l'absorbance molaire de Pu(III) à 600 nm, en milieux HCl à différentes concentrations.



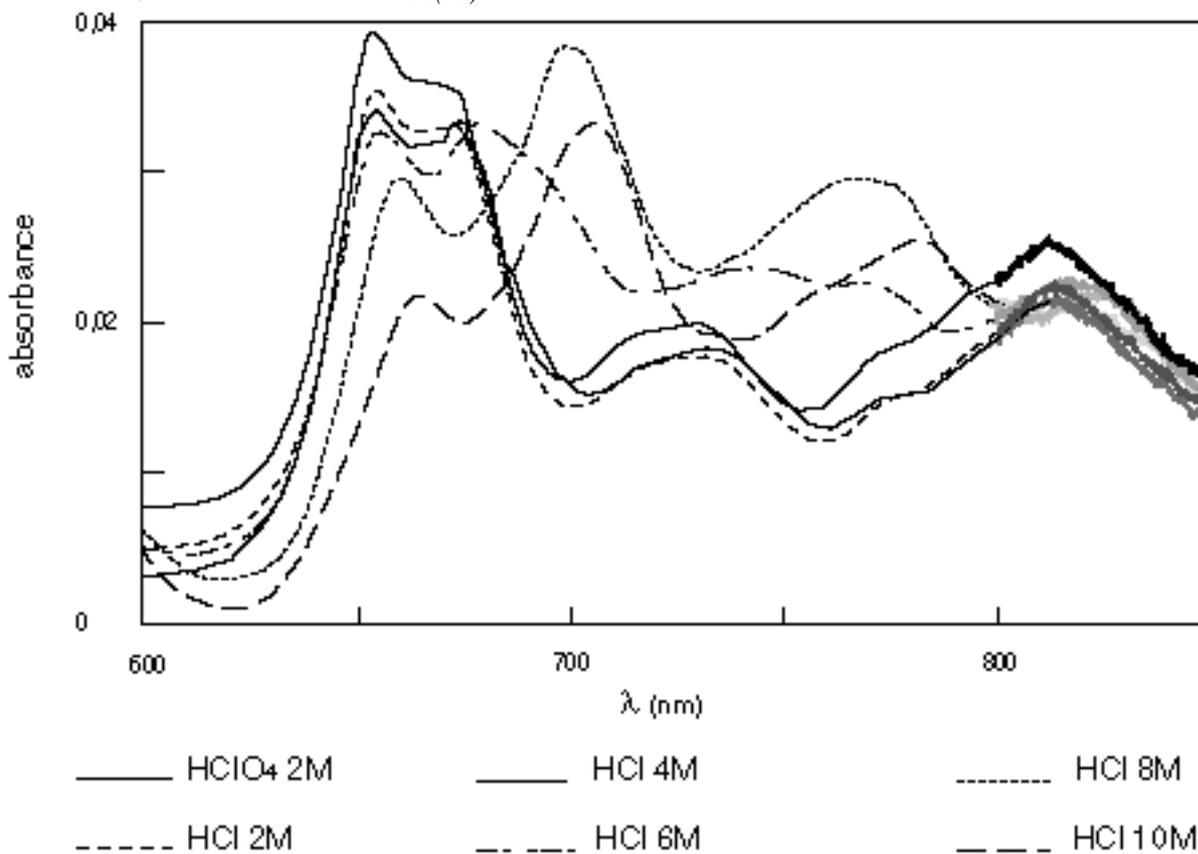
Nous examinons le sens des variations de l'absorbance de Pu(III) en fonction de la concentration de chlorures en solution. Un changement apparaît pour $[\text{Cl}^-] = 2 \text{ M}$, que nous interprétons en première approximation par la formation d'une nouvelle espèce. Si on accepte cette hypothèse, les ordres de grandeurs des constantes de formation sont successivement $\lg\beta_1 \geq -0,3$ pour PuCl_2^+ ; $\lg(\beta_2/\beta_1) \leq -0,7$ pour PuCl_2^+ . Ces résultats sont en accord avec les conclusions de Marcus [MAR66], qui a identifié PuCl_2^+ et PuCl_2^+ comme espèces prédominantes, respectivement pour les milieux HCl $\geq 2 \text{ M}$ et HCl $\geq 8 \text{ M}$. La formation d'un complexe tri-chloro de Pu(III) peut être inhibée par les fortes concentrations correspondantes; dans ce cas, les chlorures sont éloignés de l'ion Pu(III) et ont tendance à former des

liaisons de sphère externe, pour lesquelles la spectrophotométrie d'absorption est peu sensible (voir Annexe 7).

III/D-3 Plutonium IV :

Les conclusions de notre étude bibliographique prévoient des changements spectraux de Pu(IV) en fonction des chlorures, faibles ou inexistant. C'est pourquoi nous commençons par examiner l'absorbance de Pu(IV) en milieu chlorure HCl 4 M, en la comparant à l'absorbance en milieu perchlorique de même concentration. Nous commençons par observer la bande d'absorption intense à 470 nm, et ne constatons aucun déplacement ni variation d'absorbance notable. Afin d'identifier les longueurs d'onde des bandes d'absorption caractéristiques de l'influence des chlorures, nous examinons alors des spectres d'absorption enregistrés pour différentes concentrations de chlorures (voir Figure III.16).

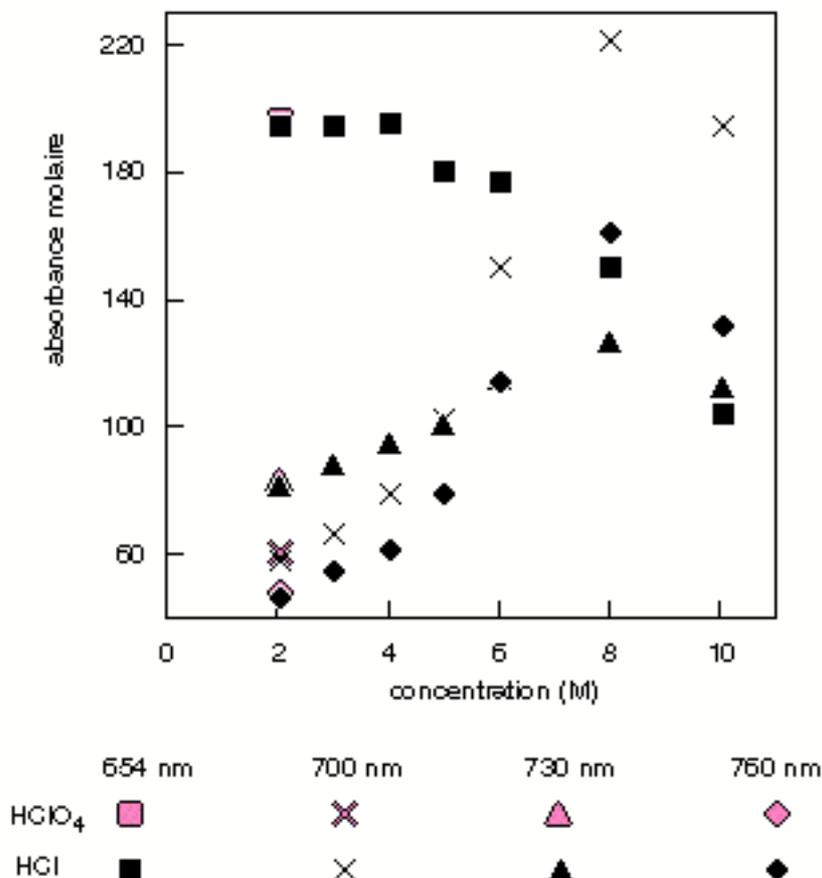
Figure III.16 : spectres d'absorption de Pu(IV) en milieux HCl, comparés avec le spectre de Pu(IV) en milieu de référence HClO₄ 2 M. $C_{Pu(IV)} = (8,9 \pm 0,3) 10^{-4} M$.



Ces spectres sont présentés de 300 nm à 1100 nm (voir Annexe 9).

Nous enregistrons les principales variations spectrales pour des longueurs d'onde comprises entre 610 nm et 800 nm. Nous déterminons alors les coefficients d'extinction molaire aux longueurs d'onde suivantes : 660, 690, 700, 760 nm (voir Figure III.17)

Figure III.17 : Evolution de l'absorbance molaire de Pu(IV) en fonction de HCl, avec [HClO₄] 2M en référence.



Ces premiers résultats montrent que

les variations d'absorption restent faibles, en comparaison des variations de concentration de Cl⁻;

les valeurs des coefficients d'absorption molaire sont inférieures à 45 cm⁻¹.mol⁻¹.

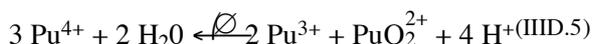
Ces deux points sont des causes d'erreurs importantes sur nos mesures. D'autre part, le comportement de l'absorbance de Pu(IV) en fonction de [Cl⁻] est similaire à 690, 700 et 760 nm. C'est pourquoi nous choisissons, pour nos séries de mesures suivantes, de mesurer les densités optiques aux longueurs d'onde 660 et 700 nm, qui présentent l'intérêt de ne pas suivre le même comportement en fonction de [Cl⁻] (voir Figure III.17).

A cause des risques d'erreurs importants sur nos mesures d'absorption (voir ci-dessus), nous préférons exploiter une source de données supplémentaire pour ajuster les coefficients d'extinction molaire de Pu(IV) en milieu chlorure. Aussi, nous déterminons préalablement la concentration de plutonium totale de chaque solution de mesure de Pu(IV) en milieu HClO₄ 4 M, HCl 3, 4 et 6 M, par spectrométrie de masse (*mesures réalisées par le laboratoire de spectrométrie de masse DPR/SEMP/SEC*). Les concentrations obtenues sont comparées à celles déduites du dosage spectrophotométrique des solutions de Pu(III) avant électrolyse (voir mode opératoire).

- Mesures à force ionique constante :

De la même façon que pour Pu(VI), nous réalisons des séries de mesures à force ionique constante. En raison des faibles changements spectraux enregistrés précédemment, nous choisissons d'étudier la complexation de Pu(IV) par les chlorures en milieux acides 2, 3 et 4 M.

Nos enregistrements réalisés à force ionique 2 M, en milieu acide, montrent une bande d'absorption à 830,8 nm, caractéristique de Pu(VI). Ceci indique que nos conditions expérimentales (milieu acide) ne suffisent pas à stabiliser Pu(IV). La dismutation de Pu(IV) intervient alors en réaction parasite à notre étude :



Dans ces conditions, nous dosons difficilement Pu(III) en solution à cause de son faible coefficient d'absorption, et ne pouvons que le déduire du dosage de Pu(VI), suivant la stoechiométrie de la réaction de dismutation. D'autre part, les effets de radiolyse risquent de réduire Pu(IV) en Pu(III), ce qui entraîne une incertitude sur la concentration totale de Pu(IV) en solution. Nous préférons donc ne pas exploiter ces mesures pour étudier la complexation de Pu(IV).

Par contre, ces mesures présentent des informations sur la stabilité de Pu(IV) en milieu acide. Nous avons mesuré une concentration de Pu(VI) supérieure à 5% du plutonium initial total en solution, à la suite de l'électrolyse de Pu(III) en Pu(IV) en milieu HClO₄ 2 M. Cette indication permet d'ébaucher le bilan de matière, suivant la stoechiométrie de l'équation (IIID.5). Nous pouvons alors comparer qualitativement ces mesures aux résultats de Capdevila [CAP92], qui a étudié l'équilibre de dismutation (IIID.5) par spectrophotométrie d'absorption en milieu HClO₄ 1 M. Capdevila a déterminé $\lg K = -2,09 \pm 0,5$ dans ces conditions, en précisant que les effets de radiolyse peuvent entraîner la surestimation de la valeur de constante de cet équilibre. Le pourcentage que nous avons déterminé permet de déduire $\lg K \cdot -1,7$ à $I = 2\text{M}$. Nous ne savons pas calculer l'influence de la force ionique sur la valeur de $\lg K$, par manque de données. Néanmoins, nous pouvons avancer que notre évaluation de $\lg K$ semble en accord avec la détermination de Capdevila à $I = 1 \text{ M}$:

En appliquant la théorie de l'interaction spécifique, nous calculons une valeur approchée du coefficient d'interaction spécifique, $\Delta\epsilon$, correspondant à la constante K , suivant l'équation :

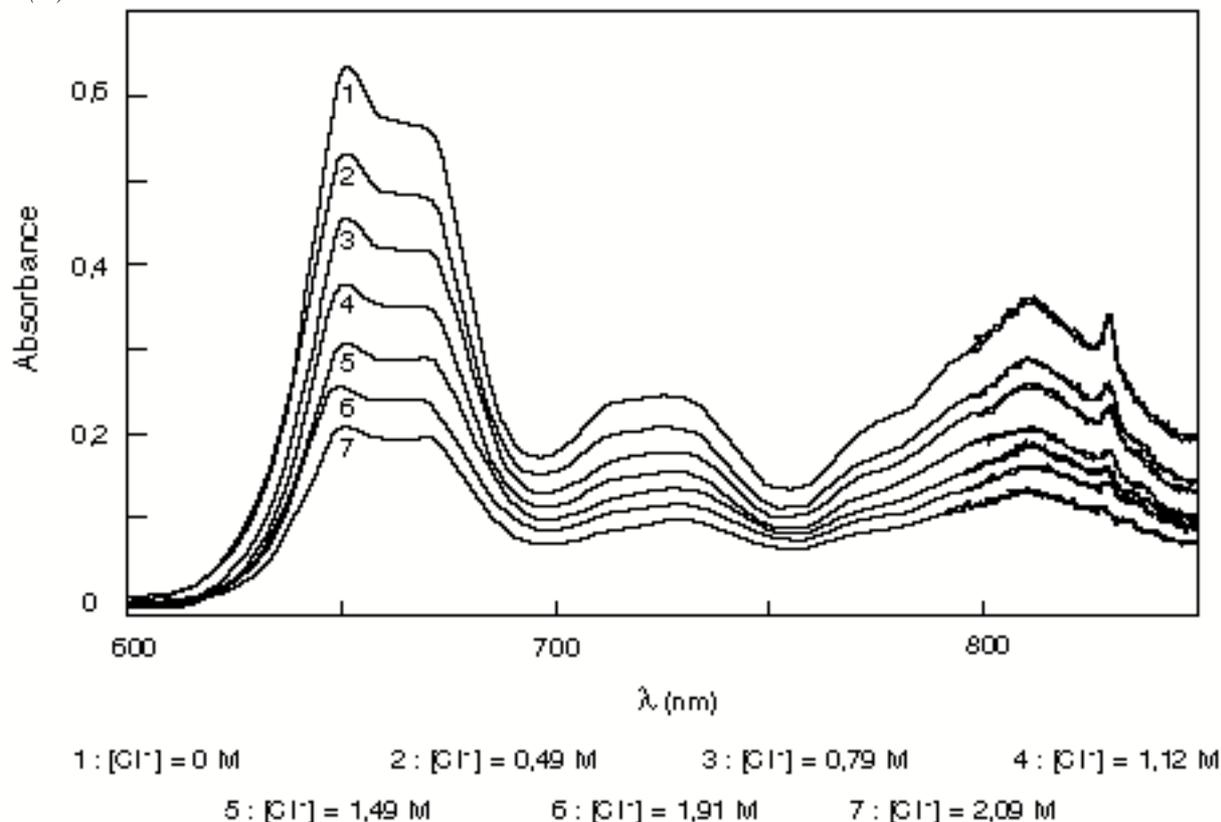
$$\lg K(2,2\text{m}) = \lg K(1,05\text{m}) - 22 \cdot [D(2,2\text{m}) - D(1,05\text{m})] + \Delta\epsilon (2,2 - 1,05)$$

La valeur $\Delta\epsilon \cdot -0,9$ en est déduite. Nous discutons cette estimation en la comparant au calcul de $\Delta\epsilon$ réalisé à partir de la différence des coefficients d'interaction individuels, $\epsilon(i, \text{ClO}_4^-)$, des produits par les réactants de l'équilibre (IIID.5). Par manque de données sur le plutonium, nous utilisons les coefficients d'interaction individuels proposés par Grenthe [GRE92] $\epsilon(\text{La}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0,47$; $\epsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) = 0,46$; $\epsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) = 0,14$. Suivant la valeur du coefficient d'interaction spécifique de Pu⁴⁺ retenue, nous calculons $\Delta\epsilon = -0,79$ ($\epsilon(\text{U}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = 0,76$) / $-0,97$ ($\epsilon(\text{Np}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = 0,82$) / $-1,6$ ($\epsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = -1,03$). Ce calcul suppose de fortes analogies entre le plutonium, l'uranium, ou les

lanthanides, ce qui n'est pas toujours vérifié en ce qui concerne l'influence de la force ionique. Nous remarquons néanmoins que notre évaluation reste cohérente avec les calculs ci-dessus.

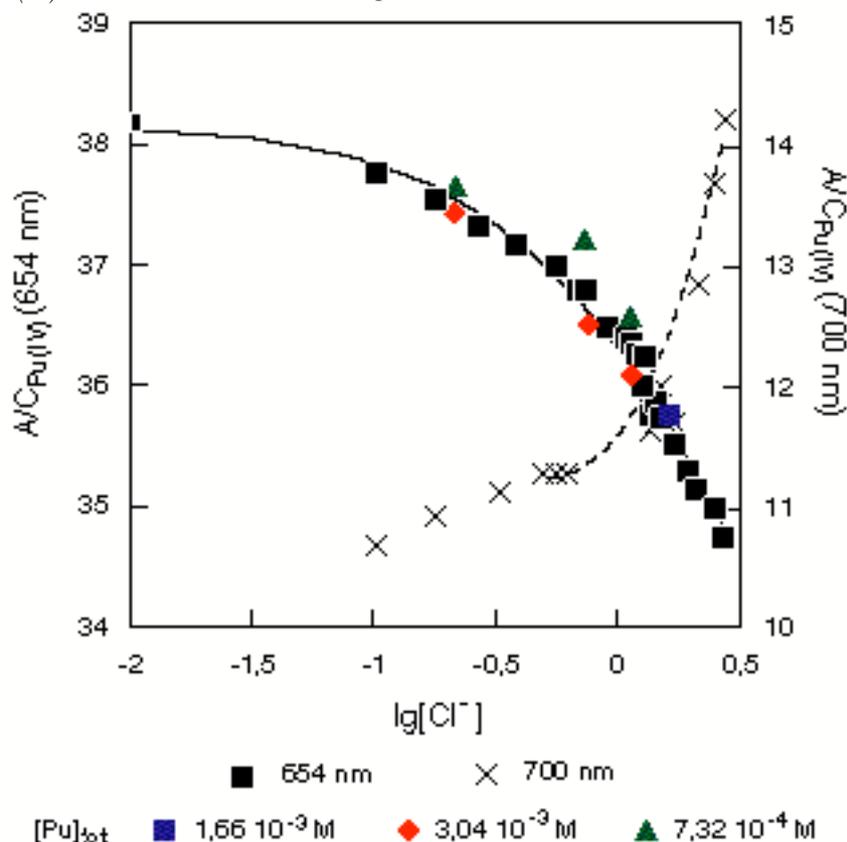
La stabilité de Pu(IV) est améliorée avec l'augmentation de l'acidité du milieu [CAP92]; nous réalisons donc une série de mesures en milieux $H^+(ClO_4^-, Cl^-)$ 3 M.

Figure III.18 : spectres d'absorption de Pu(IV) en milieux $H^+(ClO_4^-, Cl^-)$ à $I = 3,2$ m.
 $C_{Pu(IV)} = 1,66 \cdot 10^{-3}$ M.



Malgré la forte acidité du milieu, nous constatons la présence de Pu(VI) en très faible proportion : une faible bande d'absorption apparaît à 830,8 nm, caractéristique de PuO_2^{2+} en milieu $HClO_4$ (voir Figure III.18 : spectre 1). Ce pic d'absorption diminue en fonction de $[Cl^-]$, c'est-à-dire avec la complexation de PuO_2^{2+} par les chlorures. Nous négligeons ici $C_{Pu(VI)}$, qui représente moins de 0,5 % de $C_{Pu_{tot}}$, ce qui reste donc inférieur à l'incertitude sur la méthode. Suivant les conclusions de l'étude préliminaire (voir Figure III.17), nous examinons particulièrement la densité optique des bandes d'absorption à 654 nm et 700 nm (voir Figure III.19).

Figure III.19 : mesures de l'absorbance molaire de Pu(IV) à 654 nm et 700 nm, à $I = 3M$ et à différentes concentrations $C_{Pu(IV)}$. Mise en évidence des complexes $PuCl^{3+}$ et $PuCl_2^{2+}$.



Les mesures réalisées sont présentées Annexe 8 (tableau 1). Nous observons des variations spectrales régulières pour $-1 \leq \lg[Cl^-] \leq -0,1$ et pour $0 \leq \lg[Cl^-] \leq 0,5$. A 654 nm, $A/[Pu]_{tot}$ diminue continuellement en fonction de $\lg[Cl^-]$, suivant deux pentes respectives pour ces deux domaines de chlorures. Le tracé de $A/[Pu]_{tot} = f(\lg[Cl^-])$ à 710 nm présente des variations sur un domaine identique de concentration en chlorure, avec une pente positive significative à partir de $\lg[Cl^-] = 0,1$. Nous interprétons ces variations par la formation de deux nouvelles espèces, en fonction de la concentration de chlorure en solution. Les domaines de variations précédents autorisent une estimation graphique des constantes de formation des deux espèces mises en évidence. Graphiquement (voir Figure III.19), nous estimons :

$$0,4 \leq \lg(\beta_1) \leq 1,0$$

$$\lg(\beta_2/\beta_1) \leq 0$$

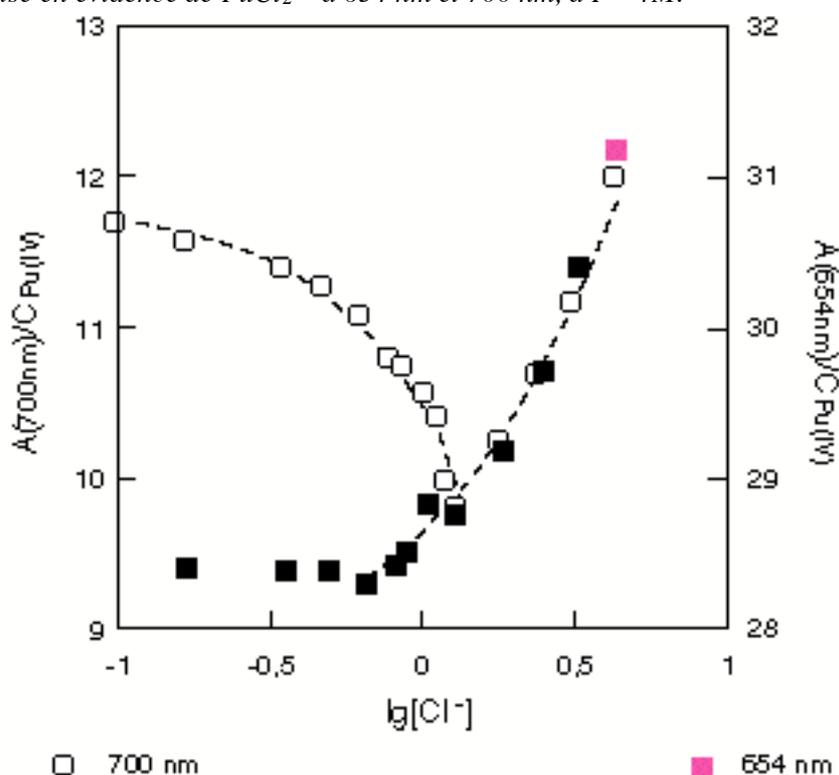
Afin de l'absence d'espèces polynucléaires, nous avons réalisé des mesures à différentes concentrations de plutonium totales, dans les mêmes conditions (voir Figure III.19). Les mesures obtenues ne montrent pas de différence notable entre les trois concentrations de plutonium étudiées. Nous en concluons l'absence d'espèce polynucléaire dans nos conditions. La stoechiométrie des nouvelles espèces est alors accessible, suivant le calcul développé pour Pu(VI) (éq. IIID.3).

Les mesures à 654 nm et 700 nm sont employées pour ajuster les constantes de formation et les coefficients d'extinction molaire de chaque espèce formée, suivant les équations (IIID.1,2). La détermination du coefficient d'extinction molaire ϵ_2 et de la constante $\lg(\beta_2/\beta_1)$ sont difficiles à cause de

leur couplage lors des calculs d'ajustement (éq. IIID.3). Nous avons réalisé l'ajustement de $\lg(\beta_1)$ et $\lg(\beta_2/\beta_1)$ également suivant leurs domaines de prédominance respectifs (éq. IIID.2). Les résultats obtenus à partir des mesures à 654 et 700 nm sont cohérents et nous proposons les coefficients d'extinction molaire suivants : $\epsilon_{654\text{nm}}(\text{Pu}^{4+}) = 38,1$; $\epsilon_{654\text{nm}}(1) = 36,2$; $\epsilon_{654\text{nm}}(2) = 32,2$; $\epsilon_{700\text{nm}}(\text{Pu}^{4+}) = 10,4$; $\epsilon_{700\text{nm}}(1) = 12,4$; $\epsilon_{700\text{nm}}(2) \cdot 33 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. La stoechiométrie des complexes en solution est vérifiée; suivant l'équation x, les coefficients stoechiométriques sont respectivement égaux à 1 et 2. Les espèces formées sont bien PuCl_3^+ pour $[\text{Cl}^-] \geq 0.1\text{M}$ et PuCl_2^{2+} pour $[\text{Cl}^-] \geq 1 \text{ M}$.

La même démarche est réalisée en milieux $\text{H}^+(\text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-)$ 4 M. Le comportement de $A/C_{\text{Pu}_{\text{tot}}}$ en fonction de $\lg[\text{Cl}^-]$ à 654 nm et 700 nm est similaire au tracé observé en milieu 3M (voir Figure III.20).

Figure III.20 : mise en évidence de PuCl_2^{2+} à 654 nm et 700 nm, à $I = 4\text{M}$.



Les mesures de l'absorption de Pu(IV) à 654 et 700 nm sont présentées en Annexe 8 (tableau 2).

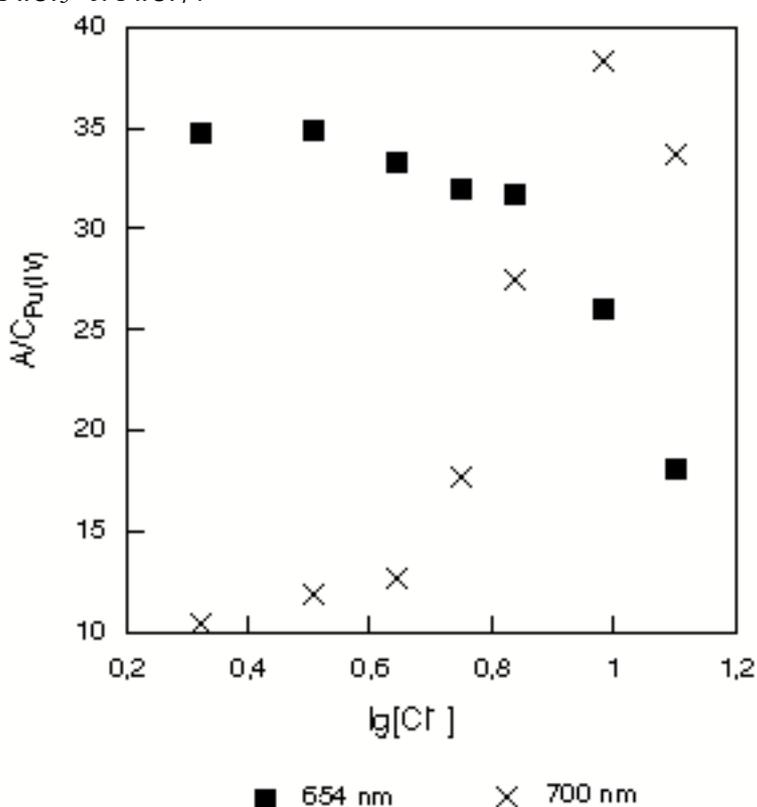
Le domaine de chlorure étudié est plus étendu et l'influence d'une nouvelle espèce tri-chloro pourrait s'exercer sur les mesures aux concentrations les plus élevées ($[\text{Cl}^-] \geq 3 \text{ M}$). En effet, nous remarquons (voir Figure III.20) un faible changement de comportement de $A/C_{\text{Pu}_{\text{tot}}}$ à ces fortes concentrations. Ces remarques sont en accord avec la détermination de Grenthe [GRE60] de la constante de formation de PuCl_3^+ à $I = 4 \text{ M}$. C'est pourquoi nous n'avons pas pris en compte ces dernières mesures dans les calculs d'ajustement des constantes de formation de PuCl_3^+ et PuCl_2^{2+} à $I = 4 \text{ M}$. Nous avons sélectionné les mesures à 700 nm pour ajuster la constante successive β_2/β_1 , car la formation de PuCl_3^+ laisse invariant

l'absorption à cette longueur d'onde. Seule, la formation de PuCl_2^{2+} semble exercer une influence, qu'il est alors simple de distinguer.

- Mesures à forces ioniques variables :

Les mesures préliminaires réalisées dans différents milieux HCl sont exploitables graphiquement (voir Figure III.16). Nous avons établi précédemment que Pu^{4+} , PuCl^{3+} et PuCl_2^{2+} co-existent en solution pour $\lg[\text{Cl}^-] \leq 0,5$. Or une augmentation du domaine chlorure étudié entraîne des variations spectrales supplémentaires (voir Figure III.21) :

Figure III.21 : mesure de l'absorbance molaire de Pu(IV) à 654 nm et 700 nm à force ionique variable. Mise en évidence de PuCl_3^+ et PuCl_4^0 .



- à 700 nm, l'absorption augmente de façon significative pour $0,65 \leq \lg[\text{Cl}^-] \leq 1$

- à 654 nm et 700 nm, l'absorption diminue pour $\lg[\text{Cl}^-] \geq 1$

Ces variations sont expliquées par la formation de nouvelles espèces chlorurées : nous suggérons la présence de PuCl_3^+ et PuCl_4^0 , respectivement pour ces deux domaines. Dans cette hypothèse, nous proposons des ordres de grandeurs des constantes successives β_3/β_2 et β_4/β_3 , suivant une résolution graphique (voir Figure III.21; tableau III/II).

La détermination des incertitudes associées aux valeurs de constantes de formation est effectuée en tenant compte de l'écart type sur chaque constante, mais aussi de la sensibilité du calcul vis-à-vis de chaque paramètre (ib. coefficients d'extinction molaire, $[Cl^-]$), et d'une erreur expérimentale estimée à 5% (ib. $[Cl^-]$ et mesures d'absorption). Les valeurs de constantes de formation ajustées sont les suivantes :

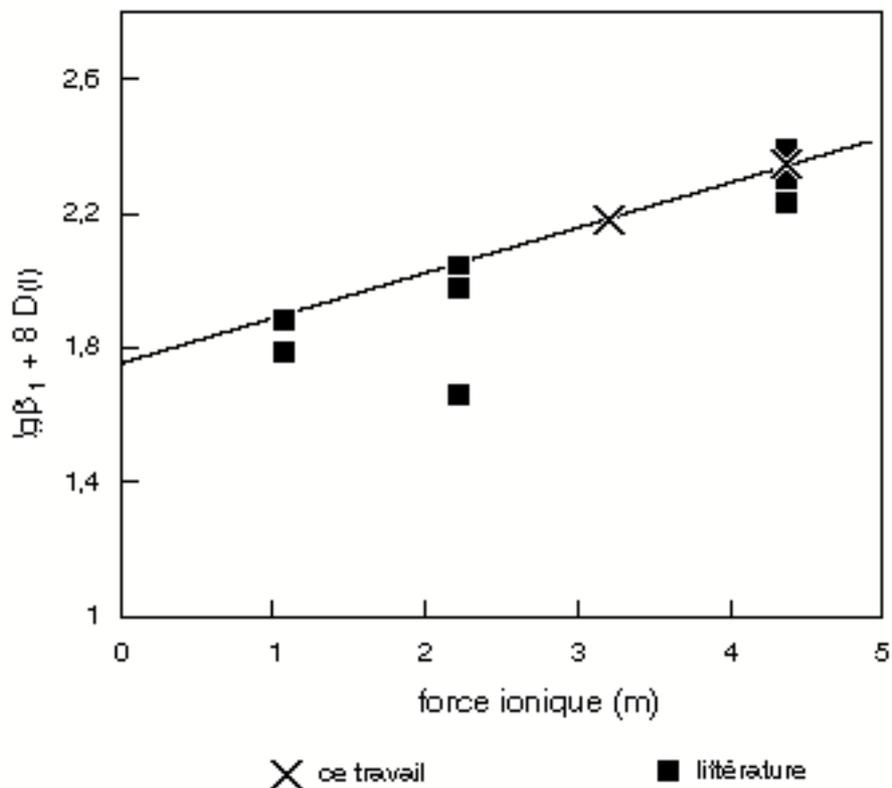
Tableau III/II : constantes de complexation de Pu(IV) par les chlorures, en milieux H^+ ; (ClO_4^- , Cl^-).

force ionique (M)	$lg\beta_1$	$lg\beta_2/\beta_1$
3	$0,20 \pm 0,08$	$-0,56 \pm 0,16$
4	$0,25 \pm 0,08$	$-0,61 \pm 0,18$
variable	$-0,7 \leq lg(\beta_3/\beta_2) \leq -1$	$lg(\beta_4/\beta_3) < -1$

Les résultats obtenus autorisent une estimation de l'influence de la force ionique. Les coefficients d'interaction spécifique (TIS), $\Delta\epsilon$, associés aux constantes molales β_1 et β_2/β_1 sont déduits des valeurs ajustées à 3,2 m et 4,36 m. Ces coefficients permettent d'extrapoler les constantes de complexation de Pu(IV) à force ionique nulle.

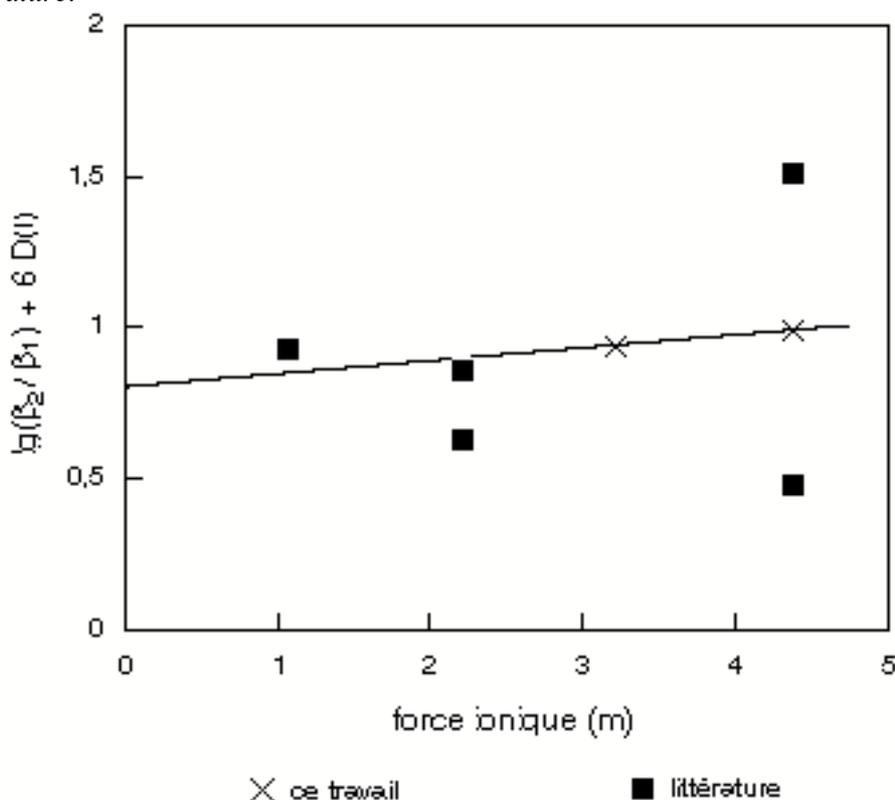
Dans le but de comparer nos valeurs ajustées de β_1 et β_2/β_1 avec différentes déterminations proposées dans la littérature, nous traçons la régression linéaire de la TIS, c'est-à-dire $lg\beta_i - \Delta z^2 D(I) = f(I)$ (voir Figures III.22,23). Les droites de régression de la TIS présentées ont une pente égale à l'opposé des coefficients d'interaction spécifique $\Delta\epsilon$. Leur origine est égale à $lg(\beta_1)^\circ$ (voir Figure III.22) et $lg(\beta_2/\beta_1)^\circ$ (voir Figure III.23), suivant nos ajustements.

Figure III.22 : extrapolation à force ionique nulle de $\lg\beta_1$ (TIS); comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature.



Nous constatons que les différentes valeurs publiées de $\lg\beta_1$ sont en bon accord avec les nôtres. Seule, la valeur proposée par Rabideau [RAB55] ne suit pas la régression de la TIS proposée. Nous avons déjà critiqué cette étude (voir §II), et conclut que la valeur proposée est sous-estimée en raison d'une possible complexation de Pu(III) durant la mesure du couple $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ en milieu $\text{H}(\text{ClO}_4;\text{Cl})$.

Figure III.23 : extrapolation à force ionique nulle de $\lg\beta_2/\beta_1$ (TIS); comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature.



En regard de la régression de la TIS, les valeurs de la littérature sont très dispersées; ceci montre le degré d'incohérence entre ces différents ajustements.

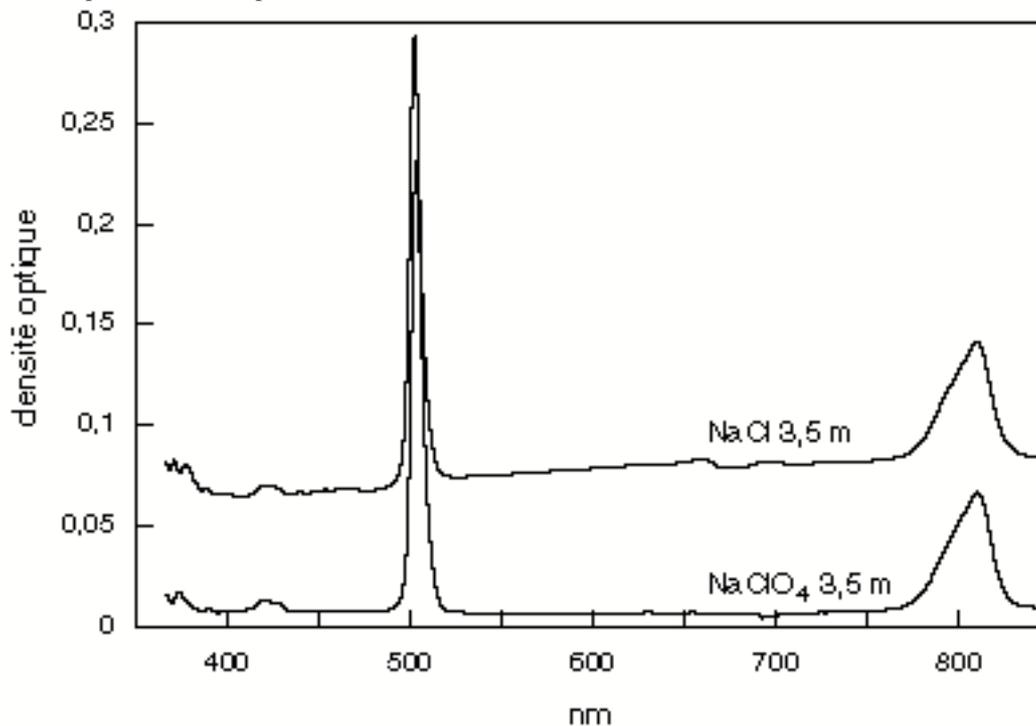
Nous soulignons ici que nos mesures ont mis en évidence la dismutation de Pu(IV) pour $[H^+] \leq 2$ M, ce qui génère une incertitude importante sur les études portant sur ce domaine (voir § II : [RAB58] [BAG76] [NEW57]).

Les données publiées en milieux acides concentrés ($I = 4$ M) limitent le risque de dismutation de Pu(IV), mais restent très dispersées. Elles proviennent d'études ayant employé une technique d'extraction et sur lesquelles d'importantes incertitudes existent.

III/D-4 Américium (III) :

Les spectres de Am(III) en milieux $HClO_4$ 0,2 M; $NaClO_4$ et $NaCl$ 3 M ne révèlent aucune différence appréciable (voir Figure III.24).

Figure III.24 : spectre d'absorption de Am(III) en milieu HClO_4 0,2 M; $\text{Na}^+(\text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-)$ 3 M

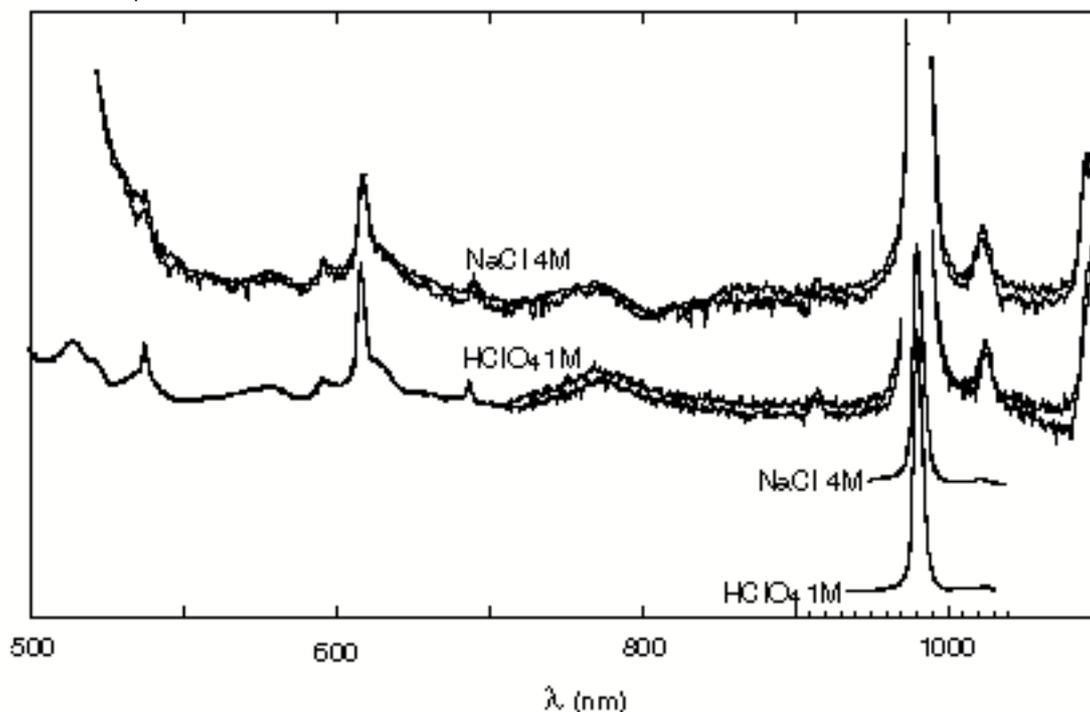


Ces résultats sont compatibles avec les faibles constantes de complexation proposées dans la littérature (voir § II). La mise en évidence de AmCl_2^{2+} et AmCl_2^+ par une technique spectrophotométrique semble demander des concentrations de chlorures supérieures à 4 M [MAR69] [BAR69]. Ce domaine d'étude rend alors difficile l'interprétation quantitative des mesures d'absorption. Il semble par ailleurs que la spectrophotométrie d'absorption soit peu sensible à la complexation de Am^{3+} par les chlorures, ce qui rend compte d'une probable complexation en sphère d'hydratation externe de l'ion aquo.

III/D-5 Neptunium V :

Les spectres d'absorption de Np(V) sont enregistrés en milieu HClO_4 1 M et NaCl 4 M (voir Figure III.25).

Figure III.25 : spectre d'absorption de Np(V) en milieu NaCl 4 M, comparé au spectre de Np(V) en milieu de référence HClO₄ 1 M.



Nous n'observons pas de changement spectral suffisamment significatif pour mettre en évidence la formation de complexe chlorure (on distingue un léger déplacement de la bande d'absorption à 980 nm, qui peut être due aux effets de changement de milieu). Il s'agit d'un résultat attendu, de par la faible aptitude de Np(V) à la complexation, et du faible pouvoir complexant des chlorures.

Discussion sur la sensibilité de la méthode :

Nos résultats vérifient que la spectrophotométrie d'absorption est peu sensible à la complexation des actinides par les chlorures. Ceci montre que la spectrophotométrie d'absorption ne suffit pas à conclure à l'absence de complexation. Par contre, l'interprétation des variations spectrales, lorsqu'elles existent, aboutit à des résultats généralement cohérents avec ceux obtenus par d'autres techniques (par exemple, des techniques d'extraction). La spectrophotométrie présente l'avantage de contrôler facilement la stabilité des états d'oxydation et d'autres réactions parasites, ainsi que la stoechiométrie des complexes, lorsque des variations spectrales sont enregistrées. Nous confirmons donc ici notre interprétation initiale sur la sensibilité de la spectrophotométrie (voir Annexe 7), et confirmons le choix de cette technique pour l'étude de complexation par les chlorures.

Nous proposons ici une interprétation des résultats de spectrophotométrie d'absorption obtenus pour la complexation par les chlorures. Nous n'avons pas vérifié certaines conclusions de notre bibliographie. En effet, les différents résultats de la littérature (§ II) montrent essentiellement par des techniques d'extraction,

l'aptitude relative des différents ions aquo des actinides à être complexés par les chlorures. Nous y retrouvons classiquement l'ordre $An(IV) > An(VI) \geq An(III) > An(V)$. Or notre étude a établi que :

- la spectrophotométrie d'absorption n'est pas sensible à la complexation par les chlorures des actinides $Am(III)$ et $Np(V)$;
- que cette technique reste peu sensible à la complexation de $Pu(III)$ et $Pu(IV)$;
- que la complexation de $Pu(VI)$ par les chlorures induit par contre de nombreuses variations spectrales.

Nous tentons maintenant d'interpréter l'ensemble des résultats spectrophotométriques obtenus pour les différents radioéléments étudiés, en examinant leur sensibilité respective à la technique employée.

L'aptitude d'un ligand à remplacer une molécule d'eau de la sphère interne semble fonction de la présence d'oxygène : ainsi, selon Huskowska et col. [HUS92], les perchlorates forment des complexes sphères internes bien que leur pouvoir complexant soit très faible. Hormis les mesures spectroscopiques, différents auteurs [SYK62] [BAR73] ont proposé une interprétation de leurs mesures de complexation par les chlorures, par la formation de complexes de sphère de coordination externe de $Am(III)$. Ces interprétations restent hypothétiques, mais il nous semble probable que les chlorures ne soient pas toujours suffisamment électronégatifs pour remplacer une ou plusieurs des molécules d'eau qui entourent l'ion aquo. Il est alors classique de ne pas détecter de variation spectrale. Dans ce cas, nous vérifions les conclusions de plusieurs études sur les éléments trivalents, en ne constatant pas de variation spectrale de $Am(III)$ en fonction de $[Cl^-]$, ce qui est cohérent avec l'étude des complexes chlorure de lanthanides réalisées par Choppin et col. [CHO63].

Si c'est le cas pour $Am(III)$, la présence des ligands autour de la sphère d'hydratation ne fait varier que le champ électrique subi par les 6 électrons 5f de Am^{3+} . Cette différence d'énergie est d'ordre coulombienne, en $1/r$, et reste donc faible devant les énergies de liaison chimique si les ions Cl^- sont à l'extérieur de la sphère d'hydratation de l'ion aquo. Ceci explique les très faibles changements d'intensité ou de déplacement (λ , nm) du spectre de $Am(III)$ en fonction des chlorures. Il est probable que les perturbations du champ électrique apportées par les chlorures se transforment en vibrations, mais la structure fine de Am^{3+} n'est pas distinguée, à cause de la largeur des bandes spectrales en solution.

Nous attribuons les variations spectrales que nous avons enregistrées pour $Pu(III)$, par la plus grande délocalisation des électrons $5f^5$ qui augmente la probabilité d'une liaison covalente par rapport à $Am(III)$.

Les très faibles variations du spectre de $Np(V)$ en fonction de $[Cl^-]$ sont justifiées conjointement par la faible aptitude de NpO_2^+ à être complexé et par le faible pouvoir complexant des chlorures.

Les variations spectrales de $Pu(IV)$ et $Pu(VI)$ en fonction de $[Cl^-]$ ont été suffisantes pour que nous puissions réaliser une étude de complexation, ce qui est en accord avec l'aptitude de Pu^{4+} et PuO_2^{2+} à être complexés. Toutefois, les changements spectraux de $Pu(IV)$ restent de faible amplitude. Nous proposons ici une interprétation liée à la différence du nombre d'hydratation de $Pu(IV)$ et $Pu(VI)$. L'ion Pu^{4+} est entouré de 8 à 10 molécules d'eau, tandis que PuO_2^{2+} possède une sphère d'hydratation à 6 molécules. La différence des capacités d'écrantage respectives des deux sphères d'hydratation pourrait donc être, selon nous, suffisante pour altérer la sensibilité de la spectrophotométrie d'absorption pour $Pu(IV)$. Cette hypothèse

rendrait alors compte de l'ambivalence des liaisons An-Cl, qui sont courtes si elles sont covalentes, et plus longues si elles sont ioniques et électrostatiques.

CONCLUSION :

Nous avons choisi la spectrophotométrie d'absorption comme méthode d'investigation pour la complexation par les chlorures, de Am(III), Pu(III), Pu(IV), Np(V), Pu(VI). Cette technique permet d'identifier clairement les différentes espèces présentes ou en formation. Nous avons ainsi mis en évidence la dismutation de Pu(IV) en milieu acide (HClO₄ et HCl) 2 M; ceci montre l'incertitude quant aux études de complexation dans ces mêmes conditions qui ont été réalisées avec d'autres techniques [RAB55] [BAG76]. Par contre, la spectrophotométrie d'absorption est peu sensible à la complexation en sphère d'hydratation externe. Le faible pouvoir complexant des chlorures ne leur permet pas toujours d'accéder à la sphère interne d'un ion actinide; dans ce cas, aucune ou peu de variations spectrales sont enregistrées. Nous expliquons ainsi l'absence de changement spectral en fonction de [Cl⁻], pour Am(III) et Np(V). Les variations enregistrées pour l'absorption de Pu(III) n'ont été constatées qu'en milieux chlorure concentrés; un ordre de grandeur des constantes de formation de PuCl²⁺ et PuCl₂⁺ est proposé. Par contre, la spectrophotométrie d'absorption est sensible à la complexation de Pu(VI) et Pu(IV) par les chlorures. Une étude détaillée a été menée dans les deux cas. Les constantes de formation des complexes à un et deux chlorures ont été ajustées; une évaluation des complexes d'ordres supérieurs est proposée. Enfin, l'emploi de la théorie de l'interaction spécifique a permis de comparer différentes valeurs publiées à celles déterminées par spectrophotométrie d'absorption dans ce travail.

Nous reprenons quelques résultats bibliographiques et proposons des valeurs de constantes d'équilibre extrapolées à différentes forces ioniques (Tableau III/III). Les valeurs à force ionique nulle de l'uranium sont issues de la revue de l'AEN [GRE92]. Les valeurs de constantes de complexation aux faibles forces ioniques ont souvent peu de sens chimique car les complexes chlorure sont faibles. Nous présentons ici les forces ioniques employées dans nos études spectrophotométriques. Nos résultats sont exploités pour déterminer une valeur extrapolée des constantes de formation des complexes de Pu(IV) et Pu(VI). Sinon, nous utilisons les valeurs de coefficients d'interaction spécifique que nous avons proposé suivant plusieurs approximations (voir Annexe 3) pour calculer les constantes de formation aux forces ioniques 2, 3 et 4 M en milieu HCl. Les incertitudes sur les constantes de formation à l'état standard sont déterminées à partir de notre revue bibliographique. Nous tenons compte des variations de coefficients de la TIS, Δε, dont nous avons discutées les valeurs pour les milieux perchlorate et chlorure (voir §II) : les incertitudes présentées sont importantes mais permettent de majorer les erreurs liées à un mélange d'électrolytes.

Tableau III/III : Calcul des constantes d'équilibre de U, Np, Pu, Am à différents milieux chlorure, par la TIS, à partir des $\Delta\varepsilon_{(i,Cl^-)}$ calculés (voir Annexe 3) ou déterminés par les résultats de spectrophotométrie.

I(M)	0		2,00	3,00	4,00
I(m HCl)	0	$\Delta\varepsilon_{(i,Cl^-)}$	2,08	3,19	4,36
$\lg(\beta_1 Am(III))$	1,05 ± 0,25	-0,18 ± 0,18	0,02 ± 0,61	0,13 ± 0,81	0,27 ± 1,0
$\lg(\beta_1 U(IV))$	1,72 ± 0,13	-0,29 ± 0,08	0,47 ± 0,30	0,67 ± 0,39	0,93 ± 0,48
$\lg(\beta_1 Np(IV))$	1,45 ± 0,25	-0,24 ± 0,06	0,08 ± 0,36	0,22 ± 0,43	0,42 ± 0,49
$\lg(\beta_2 Np(IV))$	2,4 ± 0,3	-0,63 ± 0,23	0,46 ± 0,78	0,95 ± 1,0	1,54 ± 1,3
$\lg(\beta_1 Pu(IV))$	1,80 ± 0,20	-0,12 ± 0,11	0,01 ± 0,16	0,20 ± 0,08	0,25 ± 0,08
$\lg(\beta_2 / \beta_1 Pu(IV))$	1,80 ± 0,16	-0,03 ± 0,12	-0,55 ± 0,03	-0,56 ± 0,16	-0,61 ± 0,18
$\lg(\beta_1 U(VI))$	0,17 ± 0,02	-0,25 ± 0,02	-0,24 ± 0,06	-0,02 ± 0,08	0,23 ± 0,11
$\lg(\beta_2 U(VI))$	-1,07 ± 0,35	-0,62 ± 0,17	-1,17 ± 0,35	-0,57 ± 0,35	0,09 ± 0,39
$\lg(\beta_1 Np(VI))$	0,7 ± 0,4	-0,13 ± 0,13	0,03 ± 0,66	0,11 ± 0,80	0,22 ± 0,94
$\lg(\beta_1 Pu(VI))$	0,70 ± 0,13	-0,08 ± 0,08	-0,07 ± 0,09	-0,06 ± 0,07	0,0 ± 0,15
$\lg(\beta_2 Pu(VI))$	-0,6 ± 0,2	-0,43 ± 0,20	0,08 ± 0,62	0,46 ± 0,84	0,89 ± 1,07

Les valeurs en gras sont les résultats expérimentaux des mesures spectrophotométriques, ou les évaluations proposées à partir d'approximations sur les $\Delta\varepsilon$ de la TIS. Le reste du tableau est généré par la TIS, à partir de ces valeurs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

[AWA81] : Awasthi S.P., Sundaresan M.

Spectrophotometric and calorimetric study of uranyl cation/chloride anion system in aqueous solution.

Indian J. Chem. 20A, 378-381 (1981).

[BAR69] : Barbanel Yu.A., Mikhailova N.K.

Study of the complex formation of Am(III) with Cl⁻ ion in aqueous solutions by the method of spectrophotometry.

Sov. Radiochem. 11, 576-579 (1969).

[BAR73] : Barbanel Yu.A., Murav'eva L.P.

Use of differential spectra to study equilibria in systems with several complexes. II- Lower chloride complexes of neptunium(IV).

Trans. from Radiokhimiya 15, 227-236 (1973)

[BRE83] : Breen P.J., Horrocks W.D.

Europium(III) luminescence excitation spectroscopy. Inner sphere complexation of europium(III) by chloride thiocyanate and nitrate ions.

Inorg. Chem. 22, 536-540 (1983)

[BUP88] : Buppelmann K., Kim J.I., Lieser Ch.

The redox-behaviour of plutonium in saline solutions under radiolysis effects.

Radiochimica Acta 44/45, 65-70 (1988).

[CAP92] : Capdevila H.

Thèse de doctorat de l'université Paris XI Orsay France: Données thermodynamiques sur l'oxydoréduction du plutonium en milieux acide et carbonate. Stabilité de Pu(V). (1992)

[CHO63] : Choppin G.R., Unrein P.J.

J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 387 (1963)

[CHO65a] : Choppin G.R., Strazik W.F.

Complexes of trivalent lanthanide and actinide ions -I- Outer-sphere ion pairs.
Inorg. Chem. 4 n°9, 1250-1254 (1965).

[CHO65b] : Choppin G.R., Graffeo A

Complexes of trivalent lanthanide and actinide ions -II- Iner-sphere complexes.
Inorg. Chem. 4 n°9, 1254-12547 (1965).

[CLE79] : Cleveland J.M..

The chemistry of Plutonium. Nuclear science and technology series; American Nuclear Society; 1979.

[CON49] : Connick R.E. The transuranium elements. Ed. Seaborg G.T., Katz J.J. and Manning W.M.

National Nuclear Energy Series, Division IV, 14B. McGraw Hill Book Co. NewwYork, 559-586. (1949).

[GRE60] : Grenthe I., Nören B.

Acta Chim. Scand. 14, 2216-2229 (1960)

[GRE92] : Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H. Chemical thermodynamics of uranium. NEA-OECD North Holland. Amsterdam. 1992.

[HAN88] : CRC Handbook of chemistry and physics, 69th edition CRC press Inc., Boca Raton, Floride (1988).

[HIN49] : Hindman J.C., Magnusson L.B., LaChapelle T.J.

The transuranium elements. Ed. Seaborg G.T., Katz J.J. and Manning W.M.
National Nuclear Energy Series, Division IV, 14B. McGraw Hill Book Co. NewwYork, 1039. (1949).

[HUS92] : Huskowska J., Legendziewicz J.

Do the lanthanides form inner sphere complexes with ClO_4^- ions in competition with H_2O molecules ? Mat. Chem. Phys. 31, 117-122 (1992).

[KAT86] : Katz J.J., Seaborg G.T., Morss L.R.

The chemistry of the actinide elements; second edition; p 803 Chapman & Hall, London New York

[MAR66] : Marcus Y.

J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 395 (1966).

[MAR69] : Marcus Y., Shiloh M.

A spectrophotometric study of trivalent actinide complexes in solution. IV- Americium with chloride ligands.
Israel J. of Chem. 7, 31-43 (1969).

[NEW57] : Newton T.W., Baker F.B.

Chloride complex ions of Pu(VI). 61, 934-938 (1957).

[SHI65] : Shiloh M., Marcus Y.

A spectrophotometric study of trivalent actinide complexes in solution. I- Uranium.
Israel Journal of Chemistry. 3, 123-131 (1965).

[STA88] : Städler S., Kim J.I.

Chemisches verhalten von americium in naturlischen wassringen lösung : hydrolyse, radiolyse und redox reaktionen.
Institut für radiochemie. Technische Universität München. RCM 01188. (1988).

[SYK62] : Sykes K.W., Taylor B.L.

Charge transfer spectra of neptunium in water.

7th Int. Conf. Coord. Chem. 31 (1962).

[TAN84] : Tanaka F., Yamashita S.

Luminescence lifetimes of aqueous europium chloride, nitrate, sulfate and perchlorate solutions. Studies on the nature of the inner coordination sphere of the europium(III) ion.

Inorg. Chem. 23, 2044-2046 (1984).

[TIM60] : Timmermans J.

The physico-chemical constants of binary systems in concentrated solutions.

Vol. 4, Interscience publishers Inc., New York (1960).

[VAS79] : Vasudeva Rao P.R., Gudi N.M., Bagawde S.V., Patil S.K.

The complexing of Np(V) by some inorganic ligands.

J. inorg. nucl. chem. 41, 235-239 (1979).

[WAG89] : Wagner J.F.

mesures non-publiées. CEA Fontenay aux roses. 1989.

IV- INFLUENCE DES CHLORURES EN MILIEUX CARBONATE : ETUDE DE SOLUBILITE DE L'AMERICIUM

INTRODUCTION

Dans les conditions susceptibles d'exister dans l'environnement d'un stockage, les actinides sont généralement peu solubles. Leur spéciation est souvent dominée par les équilibres hydroxo-carbonate; il est improbable que les ions chlorure en contrôlent la solubilité, de par leur faible pouvoir complexant et leurs faibles concentrations (hormis en dôme salin). Il est alors intéressant d'étudier l'influence des chlorures en présence d'anions compétiteurs tels que les hydroxydes, bicarbonates et carbonates. Cette influence peut s'exercer sur la stabilité des espèces en solution et de différentes phases solides. Il s'agit dans un premier temps d'interpréter la formation éventuelle de complexes chlorure en tenant compte de l'influence des coefficients d'activité, par des mesures à des concentrations de chlorures différentes.

La stabilité d'une phase solide est fonction de plusieurs paramètres (Eh, pH, PCO_2 , T ...). C'est pourquoi une étude de solubilité est entreprise ici afin de déterminer l'influence de ces paramètres respectifs, pour $10^{-1,5} < PCO_2 < 10^{-5}$ atm sur un large domaine de pH et pour $20^\circ C < T < 70^\circ C$. Par ailleurs, la radiolyse en milieu chlorure peut générer en solution concentrée des espèces oxydantes : il est possible que les variations oxydo-réductrices ainsi induites soient suffisantes pour déstabiliser les équilibres qui prédominent en absence de chlorure. Nous étudierons l'influence de ces paramètres en milieux $Na^+ / Cl^- / OH^- / HCO_3^- / CO_3^{2-}$.

L'étude de l'américium apparaît pertinente pour cette étude, car la solubilité de Am(III) peut être contrôlée par différents solides $Am_xOH_y(CO_3)_z(s)$, dont la stabilité respective reste ambiguë dans les conditions des eaux souterraines. De plus, des résultats acquis au laboratoire sur les équilibres carbonates de Am(III) pourront être exploités pour identifier l'influence spécifique aux ions chlorure.

1ère partie :**ETUDE DE SOLUBILITE A TEMPERATURE AMBIANTE :**

La solubilité de l'américium en milieu $\text{Na}^+ / \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ est étudiée ici afin de déterminer l'influence des chlorures sur la chimie de l'américium en présence de ligands compétiteurs. Nos mesures en milieu chlorure dilués seront discutées en exploitant celles précédemment obtenues au laboratoire en milieu perchlorate [ROB87]. L'ensemble de ces résultats servira à interpréter les mesures de solubilité qui seront réalisées en milieu chlorure concentrés. Dans un premier temps, nous fixons la température ($T = 21^\circ\text{C}$).

IV/A Bibliographie

L'interprétation de mesures de solubilité tient compte des équilibres prédominants en phases liquide et solide. Pour identifier l'influence propre aux chlorures sur le système $^{241}\text{Am} / \text{Na}^+ / \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, nous cherchons dans un premier temps à présenter un bilan des connaissances sur le système américium-carbonate.

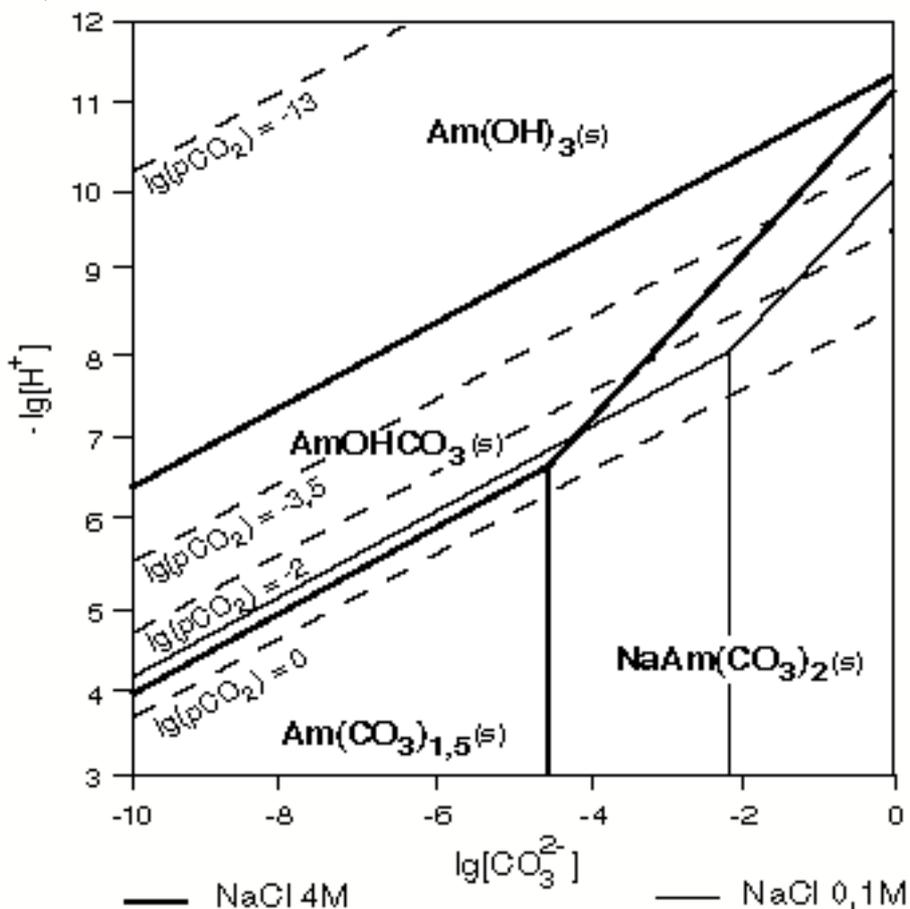
IV/A-1 spéciation du système $\text{Am(III)} / \text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$:**- Les phases solides stables :**

La stabilité des solides d'Am(III) est essentiellement gouvernée par la pression partielle de CO_2 en équilibre avec la solution [RUN92][VIT92]. A très faible PCO_2 , les hydroxydes imposent la spéciation et le solide stable est $\text{Am(OH)}_3(\text{s})$. Lorsque PCO_2 est plus importante, trois solides $\text{Am-CO}_3(\text{s})$ ont été identifiés : $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ [ROB87] [MEI91] [RUN92], $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ [BER84] [SIL85] [STA88] [FEL90] [NIT92] [RUN92] et $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ [VOL76] [ROB87]. En milieu $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, de multiples changements de phase solide peuvent donc intervenir, ce qui peut rendre difficile l'identification du solide d'américium imposant la solubilité.

Afin de lever cette ambiguïté existant sur les stabilités respectives de ces solides, nous traçons leur diagramme d'existence en fonction des concentrations des ions H^+ et CO_3^{2-} en solution (voir Figure IV.1), en explicitant (voir Annexe 13) les équilibres entre les solides $\text{Am-CO}_3(\text{s})$. La difficulté est de déterminer les droites qui délimitent l'existence des différents solides : nous avons ici exploité les données publiées de Robouch [ROB87] et Felmy [FEL90], que nous avons extrapolées à nos conditions par l'emploi de la TIS avec les coefficients d'interaction spécifique proposés en annexe 3. Les milieux bicarbonate ou carbonate correspondent aux domaines de stabilité des solides $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ et $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$. Nous calculons ces équilibres en milieu NaCl 0,1M et 4M et les domaines expérimentaux sont fixés par PCO_2 , que nous traçons pour les valeurs

- 1 atmosphère (milieu carbonate)
- 10^{-2} atm (milieu bicarbonate-carbonate)
- $10^{-3,5}$ atm (milieu ambiant)
- 10^{-13} atm (ciments)

Figure IV.1 : Diagramme d'existence des solides d'américium trivalent, en milieux $\text{Na}^+ / \text{OH}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$. $[\text{NaCl}] = 0,1\text{M}$ et 4M .



On constate figure IV.1 qu'il est possible de déterminer a priori la phase solide stable du système étudié, en contrôlant uniquement PCO_2 . Ainsi, les modes de préparation des solides $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ et $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ semblent vérifier cette hypothèse : ils ont été identifiés pour des conditions opératoires imposant respectivement des pressions partielles de CO_2 fortes (de 0,1 à 1 atm) et de l'ordre de $10^{-3,5}$ atm. Les conditions d'obtention de $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ dépendent de PCO_2 en milieu carbonate concentré. L'identification du solide stable est un problème essentiel à résoudre pour l'interprétation des équilibres de solubilité, et les multiples possibilités existantes dans le système $\text{Am}(\text{III}) / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ sont source de nombreuses ambiguïtés. Nous tenterons de mettre en évidence l'influence de la pression partielle de CO_2 , exposée dans nos calculs, lors de l'interprétation de nos mesures de solubilité.

- Les espèces prédominantes en solution :

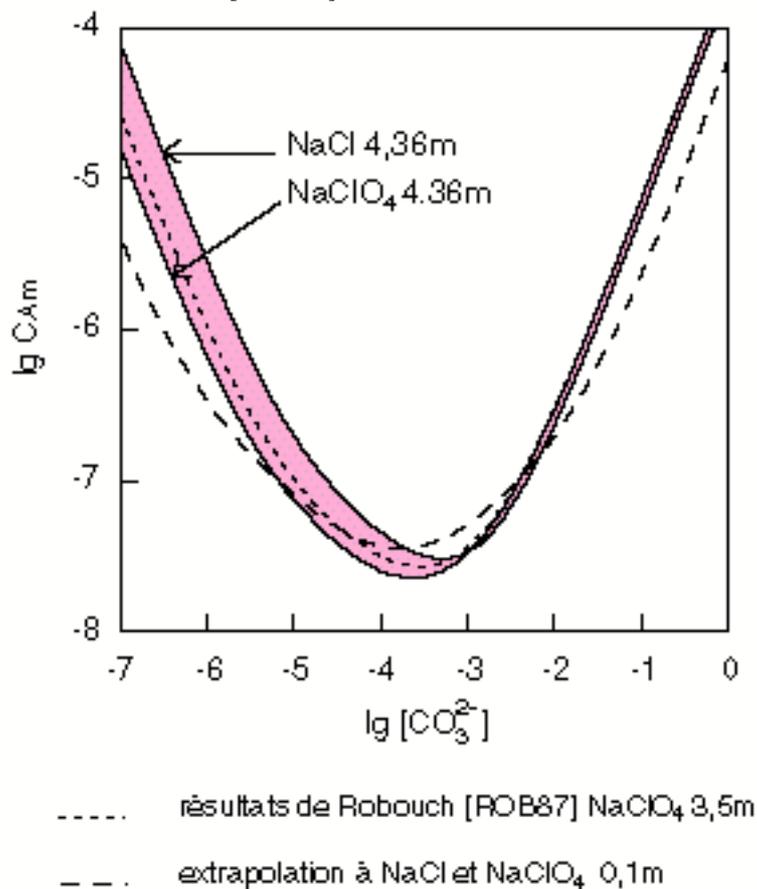
La spéciation en solution carbonate de Am(III) a été interprétée par des complexes carbonate [LUN82] [ROB87], bicarbonate [BID82] et hydroxocarbonate [BID82] [BER84] pour des conditions expérimentales identiques. Cependant, Robouch [ROB87] a pu réinterpréter les différents résultats publiés en proposant les complexes $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$ ($0 \leq i \leq 3$) comme seules espèces en solution pour $-3,5 < \lg \text{PCO}_2 < 0$. Cette interprétation a été confirmée depuis par les résultats de différents travaux [NIT89] [FEL90] [MEI91].

Les équilibres prédominants en solution étant identifiés, nous cherchons à estimer les constantes de ces équilibres pour les conditions expérimentales envisagées ici (milieux NaCl dilué et concentré). Si on néglige en première hypothèse la formation de complexes chlorure, cela revient à prendre en compte les variations de milieu. Les mesures publiées de solubilité des carbonates d'Am(III) ont été réalisées en milieu perchlorate non-complexant. Les mesures de solubilité réalisées en milieux chlorure subissent l'influence du changement de milieu et la formation éventuelle de nouveaux complexes. Afin d'évaluer l'ordre de grandeur des variations de solubilité dues aux coefficients d'activité, nous exploitons les résultats de Robouch : les valeurs de constantes d'équilibre ajustées en milieu perchlorate 3M sont extrapolées aux milieux NaCl et NaClO₄ dilués (0,1 m) et concentrés (4,36 m) (voir Annexe 13 Tableau I).

Les valeurs de constantes d'équilibre sont estimées en milieux chlorure et perchlorate, afin de prendre en compte l'incertitude portant sur le calcul des coefficients d'activité en milieu chlorure (Cf. §I). La solubilité de Am(III) est alors calculée suivant une enveloppe estimative (voir figure IV.2).

On constate que l'influence des coefficients d'activité est identique en milieux dilués NaCl et NaClO₄ 0,1M. Par contre, l'enveloppe calculée en milieux concentrés en fonction de $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ est d'environ 0,3 ordre de grandeur à faible concentration de carbonate libre. Ce calcul permet ici d'évaluer la différence attendue entre les résultats de Robouch en milieu perchlorate et nos mesures en milieux chlorure, en absence de complexes autres que $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$ ($0 \leq i \leq 3$). Ainsi, la formation de complexes chlorure supplémentaires ne pourra être identifiée que si la solubilité mesurée augmente de façon significative vis-à-vis de l'enveloppe présentée figure IV.2.

Figure IV.2 : Evaluation de l'influence des coefficients d'activité sur la solubilité de $Am(CO_3)_{1,5}(s)$. Extrapolation des résultats de Robouch [ROB87] aux milieux NaCl étudiés dans ce travail.



IV/A-2 Degrés d'oxydation stables de l'américium :

La spéciation des espèces en solution et l'identification du solide stable dépendent en partie du degré d'oxydation de l'américium. Dans le domaine d'électroactivité de l'eau, l'américium est stable au degré d'oxydation 3. Nous devons examiner dans quelles conditions les degrés d'oxydation 4, 5 et 6 pourraient être éventuellement stabilisés, par oxydation de Am(III). Dans un premier temps, nous observons dans la littérature les différents modes d'obtention de degrés d'oxydation supérieurs à 3.

Le degré d'oxydation 4 de l'américium est stabilisé en milieux acides complexants : Am(IV) a été observé en milieu $[NaHCO_3 + Na_2CO_3] = 2,3M$ [BOU83], par oxydation électrolytique de Am(III), pendant une douzaine d'heures. Cependant, Am(IV) diminue en général rapidement.

L'américium pentavalent peut être obtenu par oxydation de Am(III) en milieux alcalins. En général, la stabilisation de Am(V) a été mise en évidence en phase solide : Nigon et col. [NIG54] ont identifié $NH_4AmO_2CO_3(s)$ et $RbAmO_2CO_3(s)$ en oxydant $Am(OH)_3$ avec de l'hypochlorite de potassium ou de sodium. Coleman et col. [COL63] ont obtenu Am(V) par précipitation de $NaAmO_2CO_3(s)$, en oxydant

Am(III) en Am(VI) en milieu 2M Na₂CO₃. Keenan et Kruse [KEE64] ont identifié KAmO₂CO₃(s) en ajoutant KHCO₃ à une solution de AmO₂²⁺, préalablement réduit en AmO₂⁺ par KI. Ces oxydations ont été obtenues en chauffant les solutions d'américium respectivement à 80°C, 60°C et 90°C. Il est cependant possible que la température élevée à laquelle ces différents auteurs obtiennent la précipitation de solides Am(V)-CO₃, n'exerce qu'une influence d'ordre cinétique. Simakina et col. [SIM74] identifient en effet à température ambiante les solides KAmO₂CO₃(s) et K₃AmO₂(CO₃)₂(s) par réduction électrolytique de AmO₂²⁺ dans une solution K₂CO₃ 0,1M. Les différentes études de Am(V) en milieux carbonates semblent donc en accord sur la stoechiométrie des solides stables, qui est cohérente avec celles des solides de Np(V) déterminées par Volkov [VOL74], (K,Na)NpO₂CO₃(s) et (K,Na)₃NpO₂(CO₃)₂(s).

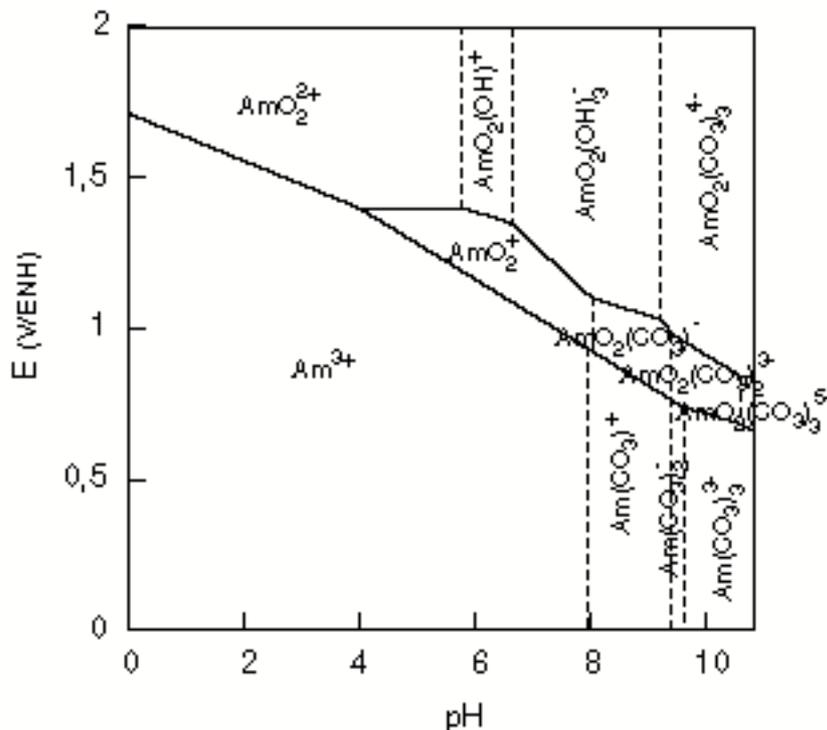
Une forte oxydation de Am(III) en milieux acides produit le degré d'oxydation 6; l'ozone oxyde l'américium jusqu'à l'état d'oxydation 6 en milieux alcalins [KAT86]. Cependant, certaines expériences menées en milieux carbonates [COL63] [KEE64] semblent montrer que l'état d'oxydation 6 de l'américium est déstabilisé au profit du 5 dans ces conditions.

L'ensemble de ces études montre que dans certaines conditions particulièrement oxydantes, le degré d'oxydation 3 de l'américium n'est pas l'unique degré stable. Un diagramme potentiel-pH permet de définir dans quelles conditions ce pourrait être le cas pour notre milieu d'étude 4M Na⁺/Cl⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻. Pour construire le diagramme de Pourbaix de l'américium, nous avons besoin en premier lieu des valeurs de constantes de formation des complexes carbonate pour les différents degrés d'oxydation de l'américium; nous négligeons en première approximation la formation de complexes chlorure. Dans cette hypothèse, nous avons vu précédemment que les complexes Am(CO₃)_n³⁻²ⁿ sont les espèces prédominantes de Am(III) en solution [ROB87]. Les valeurs de constantes de formation exploitées figurent en Annexe 13. Les constantes de formation des complexes hydroxyde et carbonate des autres degrés d'oxydation de l'américium sont déduites d'analogies faites avec les actinides plus stables à ces états d'oxydation. Nous retiendrons ainsi les constantes de formation de AmO₂(CO₃)₃⁵⁻ et AmO₂(CO₃)₃⁴⁻ proposées par Capdevila [CAP92], par extrapolation des valeurs de β₃ de U, Np et Pu. L'ensemble des valeurs utilisées ici figure Annexe 13 (tableau II).

D'autre part, nous utilisons les valeurs de potentiels de différents couples qui oxydent l'eau et qui constituent en partie des systèmes irréversibles. La détermination expérimentale de ces potentiels d'oxydo-réduction est donc difficilement accessible. Bourges [BOU83] a réalisé des mesures de E(Am(VI)/Am(V)) et E(Am(IV)/Am(III)) en milieu carbonate concentré, ce qui a permis de stabiliser les valences élevées de l'américium. Ces valeurs ont été réinterprétées par Robouch, qui a ainsi estimé les potentiels redox avec les complexes carbonate limites de l'américium. Nous en avons déduit les potentiels d'oxydo-réduction en milieu acide, à partir des constantes de formation estimées précédemment (voir Annexe 13). Les incertitudes associées à ces potentiels sont importantes. Par exemple, E(AmO₂²⁺;AmO₂⁺) a été proposé par Fuger [BAR85] à partir d'enthalpies de formation (E = 1,59 ± 0,06 V/ENH), estimé d'autre part par Robouch [ROB87] (E = 1,4 ± 0,2 V/ENH) à partir des mesures de E(Am(VI)/Am(V)) et E(Am(IV)/Am(III)) de Bourges [BOU83] en milieu carbonate concentré, et également estimé par Capdevila [CAP92] (E = 1,14 ± 0,13 V/ENH) en exploitant les analogies chimiques entre actinides. La

différence de 450 mV constatée entre ces trois estimations montre la difficulté à prévoir le domaine de stabilité de Am(V). Nous remarquons cependant que la force ionique élevée de notre milieu d'étude (NaCl 4M) a tendance à stabiliser ce degré d'oxydation.

Figure IV.3 : Diagramme de Pourbaix de l'américium à $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm : stabilité de Am(V) en milieu carbonate. $C_{Am} \leq 10^{-8}$ M; $I = 4,36$ m.



Le diagramme de Pourbaix en milieu carbonate montre un domaine continu de stabilité de Am(V) à partir de pH = 4. Nous précisons que l'augmentation de la pression partielle de CO₂ à l'équilibre a tendance à réduire le domaine de stabilité de Am(V) : nous avons choisi pour ce calcul $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm qui est une valeur cohérente avec les conditions que nous cherchons à étudier. Nous confirmons ainsi la stabilité de cet état d'oxydation en milieux bicarbonate et carbonate, pour des conditions fortement oxydantes. Il s'agit alors de déterminer si de telles conditions sont accessibles lors de notre étude de solubilité en milieu carbonate, en absence d'oxydant fort ajouté au système étudié.

En présence concentrée de radionucléides, les radiations (essentiellement α) entraînent des changements sur les conditions redox du milieu : le solide stable peut être, par exemple, réduit ou oxydé par les produits de radiolyse de l'eau. Dans un milieu chloruré concentré, les produits radicalaires de l'eau réagissent sur les ions chlorure en solution pour former des espèces oxydantes telles que Cl_3^- , HClO, ClO⁻ et Cl[·], lorsque la concentration de chlorure est élevée (> 1M). ClO⁻ a été identifié en milieu NaCl 5M, sous irradiation α à pH > 7, par spectrophotométrie d'absorption [MAG85]. Une oxydation de l'américium semble alors possible pour des conditions concentrées en américium et chlorure, compatibles avec une expérience de solubilité. Ainsi, Magirius et col. [MAG85] [BUP86] ont interprété leurs mesures de solubilité et par LPAS (spectroscopie photoacoustique par laser) par l'oxydation radiolytique de Am(III) en

Am(V), en milieu hydroxyde avec $[\text{NaCl}] = 5\text{M}$. L'augmentation de solubilité ainsi interprétée n'a été mesurée qu'à partir de $\text{pH} = 8$. Le déplacement du pic d'absorption de AmO_2^+ de 514 nm à 517-519 nm a été interprété par Kim et col. [KIM87] par la formation de complexe carbonate qui serait formé à partir des échanges gazeux air-solution. Aucune mesure complémentaire n'a cependant permis de confirmer cette interprétation et d'en déterminer la stoechiométrie. Stadler et col. [STA88] ont déduit de ces mesures, réalisées pendant 250 heures, un produit de solubilité du solide $\text{AmO}_2\text{OH(s)}$ et la première constante d'hydrolyse. Aucun autre degré d'oxydation n'a été identifié dans leur milieu expérimental, ce qui confirme l'instabilité de Am(VI) au profit de Am(V) dans ces conditions.

Nos calculs montrent (voir figure IV.3) qu'une oxydation radiolytique de l'américium est possible en milieu carbonate. Par rapport au milieu hydroxyde où il a déjà été mis en évidence, ce phénomène pourrait cependant être inhibé par l'influence de PCO_2 . Par ailleurs, le domaine de stabilité de Am(V) apparaît plus accessible à pH élevé, et l'oxydation radiolytique de Am(III) en Am(V) pourrait ainsi être négligeable en milieu bicarbonate.

Dans l'hypothèse d'une telle oxydation, nous avons à examiner la spéciation de l'américium au degré d'oxydation 5.

Les résultats de Volkov et col. [VOL74] ont permis de montrer que la stoechiométrie des solides américium-carbonate pentavalent sont identiques à celles des autres transuraniens pentavalents : $\text{NaAmO}_2(\text{CO}_3)(\text{s})$ et $\text{Na}_3\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{s})$.

De même que pour l'américium trivalent, les complexes bicarbonate, carbonate et hydroxocarbonate peuvent exister. En absence de donnée, nous comparons ici l'américium au neptunium, dont l'état d'oxydation 5 est le plus stable. Moskvín [MOS63] [MOS71] a proposé l'existence de complexes bicarbonate et hydroxocarbonate, à partir de mesures d'échanges d'ions et de solubilité réalisées sur un très faible domaine de pH (8,6-9,0). Cependant, différents auteurs proposent, par des méthodes d'extraction, spectrophotométriques et de solubilité [RIG89], les complexes carbonate $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_i^{1-2i}$ à partir desquels ils interprètent complètement leurs mesures [MAY83] [GRE86] [NEC94].

Conclusion :

L'oxydation radiolytique de l'américium a été mise en évidence en milieu non-complexant $\text{NaCl } 5\text{M}$ [MAG85]. Nous proposons un diagramme de Pourbaix de l'américium en milieu $\text{Na}^+ / \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, qui montre que le degré d'oxydation 5 pourrait être stable dans ces conditions. Par ailleurs, nous avons construit un diagramme d'existence des solides de Am(III) en milieux carbonates, à partir de données de la littérature [ROB87] [FEL90]. Nous déterminons ainsi a priori les domaines respectifs des solides $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$, $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ et $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$: la pression partielle de CO_2 apparaît être un paramètre déterminant à l'identification de la phase solide contrôlant la solubilité du système Am(III) / $\text{Na}^+ / \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$. Les complexes $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$ ($0 \leq i \leq 3$) dominent la spéciation de Am(III) en milieux

perchlorates [ROB87] : nous avons calculé la solubilité de l'américium en fonction de $-\lg[H^+]$, en milieux perchlorates et chlorures, avec ces espèces. Nous proposons ainsi un ordre de grandeur des variations de solubilité liées à l'influence des coefficients d'activité, qui sera utilisé pour conclure sur la formation d'éventuels complexes chlorures.

IV/B Méthodologie :

Nos calculs réalisés à partir des résultats de la bibliographie montrent que l'influence des chlorures en milieux $Am / Na^+ / HCO_3^- / CO_3^{2-}$ peut être liée aux coefficients d'activité, à la complexation par les ions Cl^- , et enfin aux effets radiolytiques sur les chlorures.

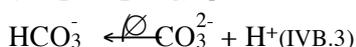
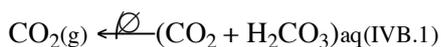
Dans le but d'étudier la stabilité des différentes espèces pouvant se former avec les chlorures, nous choisissons un premier milieu concentré ($[NaCl] = 4M$). Une seconde série de mesures sera réalisée à plus faible concentration ($[NaCl] = 0,1M$) afin de les comparer et d'interpréter les mesures en milieu concentré. Les effets dus aux coefficients d'activité en milieux $NaCl$ seront comparés à ceux publiés dans d'autres milieux ($NaClO_4$) : nous reprenons en partie la méthodologie adoptée par Robouch, ce qui permet de comparer des mesures sur un même domaine expérimental.

Nous envisageons les différentes façons d'identifier les équilibres prédominants. Dans un premier temps, nous négligeons la formation d'éventuels complexes chlorures : à concentration de chlorure constante, cette hypothèse n'altère pas l'interprétation des équilibres américium-carbonate. Leur formation sera l'objet d'une discussion sur les mesures réalisées en milieux $NaCl$ 0,1 et 4M de ce travail, et l'exploitation des mesures de Robouch en milieu $NaClO_4$.

La solubilité de l'américium, C_{Am} , peut ainsi s'écrire :

$$\sum_{i,j,a,b=0, a \neq b}^{a,b=1} [(Am)_a (AmO_2)_b (OH)_i (CO_2)_j]^{(3a+b-i)}$$

où les ions carbonate et bicarbonate sont respectivement identiques à $(CO_2 + 2OH^-)$ et $(CO_2 + OH^-)$ suivant les équilibres IVB.1 à 4.



Le bilan de (IVB.1,2,3) est



L'expression de la solubilité précédente met en évidence l'influence du pH et de la pression partielle de gaz carbonique, P_{CO_2} . A partir de la concentration totale en carbonate ($CO_3^{2-} + HCO_3^- + H_2CO_3 + CO_{2(aq)} + CO_{2(g)}$), la mesure de $-lg[H^+]$ est suffisante pour calculer les concentrations de l'ensemble des espèces d'un système carbonate déterminé (voir Annexe 12).

Les valeurs des constantes d'équilibres de (IVB.1,2,3,4) sont extrapolées des valeurs publiées à l'état standard, à celles correspondantes aux milieux expérimentaux choisis. Pour cela, nous utilisons la théorie de l'interaction spécifique, TIS (voir Annexe 1) :

$$lgK(I) = lgK(0) + \Delta z^2 D(I) - \Delta \epsilon m$$

où m est la concentration (mol/Kg H_2O) du sel qui fixe la force ionique, I ; dans notre cas, il s'agit de NaCl.

Nous exploitons les valeurs de coefficients d'interaction spécifique, $\Delta \epsilon$ et ϵ , précédemment proposés pour le milieu chlorure (voir Annexe 3).

Remarque : Afin d'étudier l'influence des chlorures, nous avons choisi une concentration élevée, à la limite (voire au delà) du domaine d'application de la TIS. Les concentrations de NaCl (0,1M et 4M) ne sont pas choisies ici dans le but de déterminer les coefficients d'interaction spécifique de la TIS en milieu NaCl. Il faudrait pour cela faire varier le milieu à différentes forces ioniques .

Nos calculs montrent (voir figure IV.1) que trois solides Am(III)-CO₃ sont thermodynamiquement stables en milieu Am(III) / Na⁺ / Cl⁻ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻ : AmOHCO₃(s), Am(CO₃)_{1,5}(s) et NaAm(CO₃)₂(s). Afin de déterminer la stoechiométrie du solide stable et des complexes en solution, nous examinons le comportement de la solubilité C_{Am} des solutions mesurées en fonction des concentrations $[H^+]$ et $[CO_3^{2-}]$.

L'identité du solide stable sera vérifiée pour chacune de nos mesures : la cinétique des équilibres de solubilité peut fausser une interprétation purement thermodynamique. Ainsi, un solide thermodynamiquement instable peut contrôler la solubilité si il est, par exemple, initialement cristallisé.

La stoechiométrie des solides qui peuvent contrôler la solubilité du système Am / Na⁺ / Cl⁻ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻ peut être écrite suivant



$$\text{où } 0 \leq (p, q, r) \leq 3; 0 \leq (a, b) \leq 1; a \neq b; (p + 3a + b - q - 2r = 0)$$

Chacun des coefficients a, b, i, j, k, p, q et r est directement dépendant d'un ou plusieurs paramètres expérimentaux à maîtriser. Une hypothèse est que la stoechiométrie du solide, contrôlant la solubilité de Am(III) ou Am(V), est déterminée à partir de l'influence de P_{CO_2} sur les mesures de solubilité C_{Am} (voir Figure IV.1) : $q = 0$ (pas d'hydroxyde) si C_{Am} en fonction de $[CO_3^{2-}]$ est indépendante de P_{CO_2} , sinon $q=1$ et $r = 1$ (un hydroxyde et un carbonate). De même, le tracé de $lgC_{Am} = f(lg[Na^+])$ permet de déterminer p (nombre de sodium) : quand $[NaCl]$ est élevée, les courbes de solubilité calculées avec respectivement 1 et 3 sodium, diffèrent de plus d'un ordre de grandeur.

Le degré d'oxydation de l'américium est identifiable, en comparant les limites de solubilité de Am(III) et Np(V) : elles varient de plusieurs ordres de grandeur, ce qui devrait lever toute ambiguïté.

Nous n'avons pas les moyens techniques de caractériser le solide américium-carbonate par une méthode directe. Nous choisissons de ne pas comparer un solide de lanthanide-carbonate au solide d'américium étudié, à cause de l'importante différence des produits de solubilité constatée dans la littérature. Afin de connaître le solide initialement formé, nous le préparons à pression partielle de CO_2 constante, contrôlée par barbotage d'un mélange Ar- CO_2 , en sur-saturant les différentes solutions carbonate. Le solide que nous préparons initialement est $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$, afin que la solubilité ne soit initialement dépendante que de $[\text{CO}_3^{2-}]$: nous pourrions ainsi vérifier la stœchiométrie du solide stable en fonction du temps, en observant la dépendance de nos mesures en fonction de P_{CO_2} pour une même concentration $[\text{CO}_3^{2-}]$.

IV/C Partie expérimentale :

IV/C-1 Préparation du solide $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$:

Une solution de Am(III) en milieu HClO_4 1N est dosée par spectrophotométrie (CARY 17D) : l'américium se trouve sous la forme Am^{3+} , à une concentration de $1,28 \cdot 10^{-2}$ M ($\epsilon = 420 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 503 nm). Cette solution acide est lentement neutralisée avec dégagement de CO_2 puis carbonatée, par ajout d'une solution Na_2CO_3 0,5M.

Après précipitation d'un solide Am- CO_3 (s), nous plaçons la solution sous une atmosphère de $\text{CO}_2(\text{g})$ par barbotage (gaz 100% CO_2 Air Liquide); la solution est alors en milieu bicarbonate. La force ionique est imposée par NaClO_4 , afin de pouvoir calculer les conditions optimales de précipitation : nous déterminons ainsi à $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ un domaine de pH optimum entre 6,8 et 7,2 pour $I = 3\text{M}$. Nous contrôlons la carbonatation de la solution, en mesurant le pH (eq. 4). La solution devient rapidement opaque. Elle est conservée sous agitation et barbotage de CO_2 (1 atm) pendant 3 semaines. Le pH mesuré se stabilise à 7,21 après 2 jours : $\lg[\text{CO}_3^{2-}] \cdot -3$. Le solide (blanc-rose) obtenu est filtré, puis lavé à l'eau bidistillée.

IV/C-2 Préparation des solutions carbonate :

En déterminant la concentration totale initiale de carbonate en solution, la mesure du pH est suffisante pour calculer la concentration des ions carbonate : nous choisissons un large domaine de pH, à des concentrations en carbonate variables, afin d'atteindre le domaine de stabilité de plusieurs espèces en solution, en milieux bicarbonate majoritaires, et carbonate majoritaires. Afin de conserver un bilan de carbonate total constant, nous devons contrôler les échanges gazeux avec l'extérieur : P_{CO_2} est ici un paramètre du milieu expérimental. Nous faisons varier p_{CO_2} , afin d'atteindre les domaines d'existence des différents solides calculés (voir Figure IV.1). Pour cela, les solutions carbonate sont conservées en flacon hermétique : le système est thermodynamiquement fermé. La solution est tamponnée par l'équilibre

bicarbonate-carbonate (eq. 3), et la pression partielle de CO_2 de la solution peut être calculée par mesure du pH. Nous préparons ainsi une série de solutions tamponnées par différents rapports bicarbonate/carbonate, de façon à obtenir la gamme de pH désirée et à différentes P_{CO_2} .

Nous préparons des solutions

carbonate : $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} + \text{NaCl}$, qui ont un pH initial compris entre 7,8 et 11.

bicarbonate : $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$, qui ont un pH initial compris entre 6,5 et 8,7.

Les solutions carbonate les plus concentrées sont directement préparées à partir de Na_2CO_3 .

Pour la préparation de ces solutions, nous avons employé les sels pour analyse Na_2CO_3 , NaHCO_3 et NaCl Prolabo. Les solutions de soude sont fraîchement préparées à partir de doses titrisol Merck de 0,1M. Toutes les solutions sont contenues dans des flacons en polythène étanches, dès leur préparation. Nous utilisons 10 ml de chaque solution pour les expériences de solubilité.

Remarques : Certaines solutions contiennent des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} en très faible concentration et ne sont donc pas tamponnées; les équilibres carbonate au sein de ces solutions seront contrôlés par mesure du pH, mais peuvent évoluer en fonction du temps. D'autre part, le calcul de la force ionique des solutions carbonate doit tenir compte de Na_2CO_3 , lorsque sa concentration n'est pas négligeable devant celle de NaCl . Toutes les solutions préparées sont aux forces ioniques 0,1 ou 4,37 mol/kg H_2O .

Les flacons étanches contenant les mélanges solide-liquides sont placés sous agitation (Turbula) régulière durant le temps de mise à l'équilibre.

IV/C-3 Mesures et incertitudes associées :

- Mesure de $-\lg[\text{H}^+]$:

La concentration de l'ion H^+ permet de calculer les concentrations des différentes espèces du système carbonate : l'étalonnage est réalisé en concentration. La calibration de l'électrode est réalisée avec des solutions de même force ionique, en milieu NaCl pour conserver les coefficients d'activité constants. Afin d'atteindre la concentration réelle de l'ion H^+ ($-\lg[\text{H}^+] = \text{pH} + \lg\gamma_{\text{H}^+}$), le compartiment de référence de l'électrode est rempli d'une solution de NaCl de même force ionique que la solution mesurée : nous minimisons ainsi le potentiel de jonction.

Les mesures sont réalisées en boîte à gant, avec une électrode combinée, dont Ag/AgCl est la référence (Tacussel XC 111) et un pHmètre Tacussel Isis 20000. Cette préparation est effectuée pour les forces ioniques 0,1M et 4M NaCl (donc, préparation d'une électrode pour chaque milieu). Les solutions "étalons" sont

* HClO_4 (x N) + NaCl : $-\lg[\text{H}^+] = -\lg x$ où $x = 0,01$

Les ions perchlorates sont ici négligés dans les corrections de force ionique. D'autre part, le potentiel de jonction dû à l'absence d'ion H^+ dans le compartiment de référence de l'électrode, est ici négligeable. HClO_4 est dosé, en utilisant une solution de soude Titrisol 0,1M fraîchement préparée, à l'abri de CO_2 .

* NaHCO_3 (0,1M) + NaCl (3,9M) + CO_2 (100%) : $-\lg[\text{H}^+]_1 = 6,85$; $-\lg[\text{H}^+]_2 = 6,92$ (éq. IVB.1,2)

* NaHCO_3 (0,05M) + Na_2CO_3 (0,05M) + NaCl (3,85M) : $-\lg[\text{H}^+]_1 = 9,71$; $-\lg[\text{H}^+]_2 = 9,59$ (éq. IVB.3)

Les valeurs de constantes d'équilibre sont présentées (voir Annexe 12); $-\lg[\text{H}^+]_1$ est la valeur à $I = 0,1\text{M}$ et $-\lg[\text{H}^+]_2$ celle à $I = 4\text{M}$.

L'étalonnage est contrôlé en cours de mesure avec le tampon bicarbonate-carbonate (éq. IVB.3). L'étalonnage et les mesures du pH des différentes solutions sont réalisés sans agitation : l'équilibre est considéré atteint lorsque la mesure est stable au centième d'unité (typiquement pour $\Delta\text{pH}/\Delta t < 10^{-4}$ où $\Delta t = 60$ sec.), ce qui nécessite jusqu'à plusieurs minutes. La température est stable à $21^\circ \pm 1^\circ\text{C}$.

Selon les différents modes opératoires adoptés dans la littérature, les mesures de pH ne permettent pas toujours de déterminer la concentration (ou l'activité) de l'ion H^+ . D'autre part, les incertitudes qui portent sur cette mesure sont, le plus souvent, sous-estimées. Nous estimons l'erreur associée à nos mesures à 2 mV en solution NaCl 0,1M et à ± 4 mV en solution NaCl 4M. D'autre part, une source d'erreur s'ajoute sur la mesure de $-\lg[\text{H}^+]$: l'erreur alcaline. Les concentrations élevées d'ions sodium altèrent la mesure de $[\text{H}^+]$ aux pH les plus forts (l'électrode n'est alors plus entièrement spécifique aux ions H^+). L'erreur alcaline est minimisée dans notre cas, en calibrant l'électrode à $-\lg[\text{H}^+]_1 = 9,71$ et $-\lg[\text{H}^+]_2 = 9,59$. Le décalage entre la mesure et la concentration $[\text{H}^+]$ apparaît pour $\text{pH}_1 \approx 11$ et $\text{pH}_2 \approx 10,5$.

- Mesure de la solubilité :

Une aliquote de chaque échantillon est filtrée, afin de déterminer, par une méthode de comptage des émissions α , la concentration totale de l'américium en solution (i.d. la somme des espèces solubles d'américium).

Une importante source d'erreur vient de la rétention de l'américium, sur divers matériaux, lors des phases préparatoires au comptage. En toute hypothèse, le premier support potentiel de cette rétention est la paroi des contenants utilisés. Avant filtration, l'américium est contenu dans des flacons en verre : l'altération du verre peut former un gel silicaté, qui crée alors des charges de surface. Les cations en solution peuvent ainsi être fixés à ce gel. Toutefois, nos mesures sont réalisées dans un temps très long (plusieurs mois), durant lequel nous pensons atteindre un équilibre stable entre la solution et les parois du verre. Dans ce cas, les équilibres de solubilité étudiés ne sont pas altérés, car le solide d'américium est toujours en excès. Nous le vérifions en utilisant en parallèle, pour des solutions à différents pH, des flacons en polyéthylène.

Après filtration, les solutions sont contenues dans des flacons en polyéthylène étanches, et diluées dans une solution HCl 0,1N, afin d'éviter une éventuelle fixation sur les parois (*nous avons mené une expérience en enfermant chaque filtrat en flacon acidifié et non acidifié : nous n'avons pas constaté d'effet notable sur les mesures finales*).

Le filtre est un autre support susceptible d'adsorber l'américium. Cette adsorption est essentiellement une fonction de la qualité du filtre, de sa taille, du pH et de la charge des espèces de la solution. Nous avons comparé les résultats obtenus en utilisant des filtres en esters de cellulose et en fluorure de polyvinylidène (Millipore) de mêmes porosités (0,45 μm), et n'avons pas constaté de changement notable. Nous avons acidifié les filtrats avec HCl 0,1N, afin de limiter le risque d'adsorption de Am(III) tout en préservant le filtre qui s'altère à forte acidité. L'influence de la porosité des filtres a été étudiée : nous avons comparé les résultats obtenus en filtrant plusieurs solutions à l'aide de filtres de 0,45 μm et 0,22 μm .

Afin d'éviter l'adsorption de différentes espèces d'américium solubles, il faut saturer le filtre. Pour cela, nous filtrons un faible volume de chaque solution étudiée (~500 μl) avant de récupérer le filtrat (~800 μl). Cette opération est répétée pour des filtres (0,22 μm) de diamètres respectifs de 2,5 mm et 25 mm, à différents pH : le filtre de plus petite surface devrait être saturé à partir d'un volume de solution filtrée plus faible qu'un filtre 10 fois plus grand. Nos mesures n'ont pas montré de variation significative, pour nos volumes de solution.

La mesure de la solubilité de l'américium est réalisée par scintillation liquide, en comptant les émissions α (l'activité spécifique de ^{241}Am est égale à $7,58 \cdot 10^6 \text{ des.mn}^{-1}.\mu\text{g}^{-1}$), entre 600 et 760 keV sur un compteur LKB 1219. Au préalable, nous avons vérifié la stabilité du rapport (nombre de coups comptés par minute / C_{Am}) en fonction de $[\text{Am}]$, à volumes aqueux constants. La gamme étudiée est comprise dans l'intervalle $-4 \leq \lg[\text{Am}] \leq -9$ et en milieu 0,1 et 4M NaCl. Le bruit de fond est soustrait à chaque mesure, à partir du comptage d'un échantillon "blanc" en début de série. Nous avons réalisé des mesures en fonction du temps de comptage, afin de déterminer le meilleur compromis durée - exactitude. La durée de chaque comptage est finalement fixée à 1 heure. Nous avons constaté une détérioration des cocktails scintillants en présence de solutions salines concentrées, probablement par un phénomène de décantation intervenant après plusieurs heures. Nos mesures en milieu 4M NaCl sont donc réalisées à la suite de la préparation des échantillons de comptage. L'incertitude liée à l'électronique de l'appareil est inférieure de 0,3%. La reproductibilité de nos comptages montre une incertitude inférieure à 5% en milieu 0,1M NaCl et inférieure à 8% en milieu 4M NaCl.

Nous identifions quelques espèces en solution, par spectrophotométrie d'absorption. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à barrette de diode [CAC89b].

Les solutions chlorure concentrées sont mises à l'équilibre et la solubilité de Am mesurée; pour interpréter une éventuelle oxydation de l'américium dans ces conditions, du fer métallique est ajoutée dans chaque solution, afin de se placer en conditions réductrices. Au préalable, nous vérifierons que le fer n'altère pas les mesures de solubilité, en ajoutant Fe dans une solution d'américium en milieu NaCl 0,1M : en première hypothèse, l'oxydation de l'américium est improbable dans ces conditions et une différence sur la mesure de solubilité (avant et après ajout de Fe) serait due à une altération uniquement liée à la présence du fer.

IV/D Résultats et discussion:

Les mesures de $-\lg[\text{H}^+]$ et de solubilité de l'américium sont présentées en milieux NaCl 0,1M, NaCl 4M et NaCl 4M en milieu réducteur (ajout de fer métallique) (voir Annexe 14). Nous présentons pour chaque mesure, le milieu carbonate associé, l'historique des mesures et la détermination de la concentration des ions carbonate et bicarbonate libres ainsi que la pression partielle de CO_2 (voir Annexe 12). L'activité spécifique des différentes solution est supérieure à 0,4 Ci/l.

IV/D-1 Influence des chlorures : effets radiolytiques

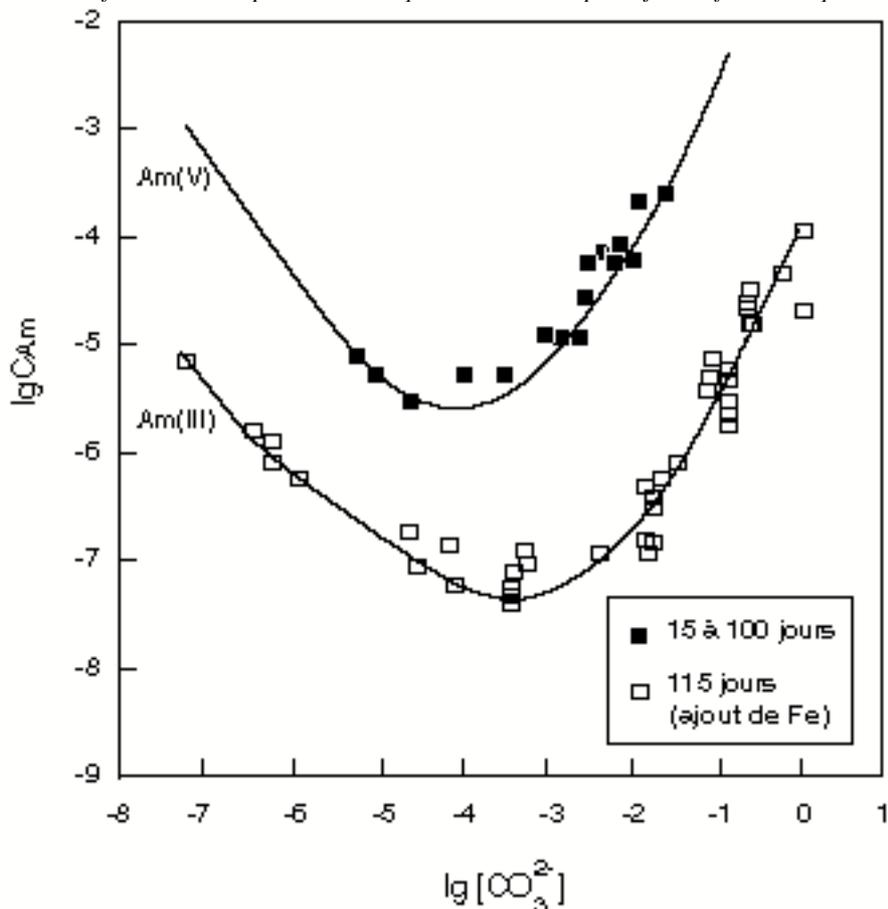
Les mesures de solubilité ont été réalisées à intervalle de temps réguliers, durant 4 mois. La cinétique des équilibres solide-liquides étudiés est lente : toutes les solutions ont atteint un équilibre stable à 50 jours. Les mesures de solubilité de l'américium en milieu NaCl 4M sont supérieures de 1 à 3 ordres de grandeur à celles en milieu NaCl 0,1M (Annexe 14 : tableaux I et II). Cette augmentation de solubilité est importante et l'apparition de nouvelles espèces en solution ne suffit pas à l'interpréter : les phases solides sont différentes. Nous avons calculé a priori un domaine de stabilité de Am(V) en milieu carbonate, et envisagé l'oxydation de Am(III) en Am(V) en milieu chlorure concentré; la différence des solubilités mesurées en milieux NaCl 0,1M et 4M peut alors être due à un changement du degré d'oxydation. Afin d'interpréter ce phénomène, nous plaçons les mêmes solutions en conditions réductrices (par ajout de fer métallique). (Figure IV.4).

Nous constatons que la solubilité mesurée diminue rapidement, après ajout de fer métallique. La solubilité en milieu NaCl 4M atteint l'ordre de grandeur de celle en milieu NaCl 0,1M, juste après ajout du fer (Annexe 14 : tableaux I et III). La présence du fer en solution impose des conditions réductrices au milieu, et la cinétique de la réaction mesurée peut être attribuée à une réaction d'oxydo-réduction. Des mesures préalables d'une solution en milieu NaCl 0,1M, avec et sans fer métallique, ont permis de vérifier que le fer n'altère pas les mesures de solubilité.

Seules les conditions d'oxydo-réduction ont ici changé; si des variations importantes sont mesurées après ajout d'un agent réducteur, cela signifie que les conditions initiales étaient oxydantes. Il est en effet possible que les produits de radiolyse des chlorures rendent le milieu suffisamment oxydant [MAG85], pour agir sur la chimie de l'américium. Une interprétation possible est alors l'auto-oxydation radiolytique de Am(III) en Am(V), dont nous avons estimé le domaine de stabilité (voir Figure IV.3). Les espèces en solution et le solide stable sont à identifier dans cette hypothèse. Nous avons vu précédemment [VOL74] que deux solides de Am(V) sont stables : $\text{NaAmO}_2(\text{CO}_3)(\text{s})$ et $(\text{Na})_3\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{s})$. La concentration $[\text{CO}_3^{2-}]$ rend compte des mesures de solubilité C_{Am} , quelque soit le pH des différentes solutions étudiées : les complexes carbonate $\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_k^{1-2k}$ sont les espèces majoritaires stables dans nos conditions expérimentales. Nous présentons le traitement numérique des données en Annexe 13 et rappelons ici que la stoechiométrie du solide stable est déterminée par les pentes successives suivie par les mesures de solubilité

en fonction de $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$: pentes (i - 1) si le solide est $\text{NaAmO}_2(\text{CO}_3)(\text{s})$ et pentes (i - 2) si le solide est $(\text{Na})_3\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{s})$.

Figure IV.4 : mesures de la solubilité de l'américium en milieux $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ en conditions oxydantes ($I = 4\text{M NaCl}$), puis réductrices (Fe). Les points expérimentaux sont obtenus à partir d'un même ensemble d'échantillons, et mesurés en fonction du temps de mise à l'équilibre, avant et après ajout de fer métallique.

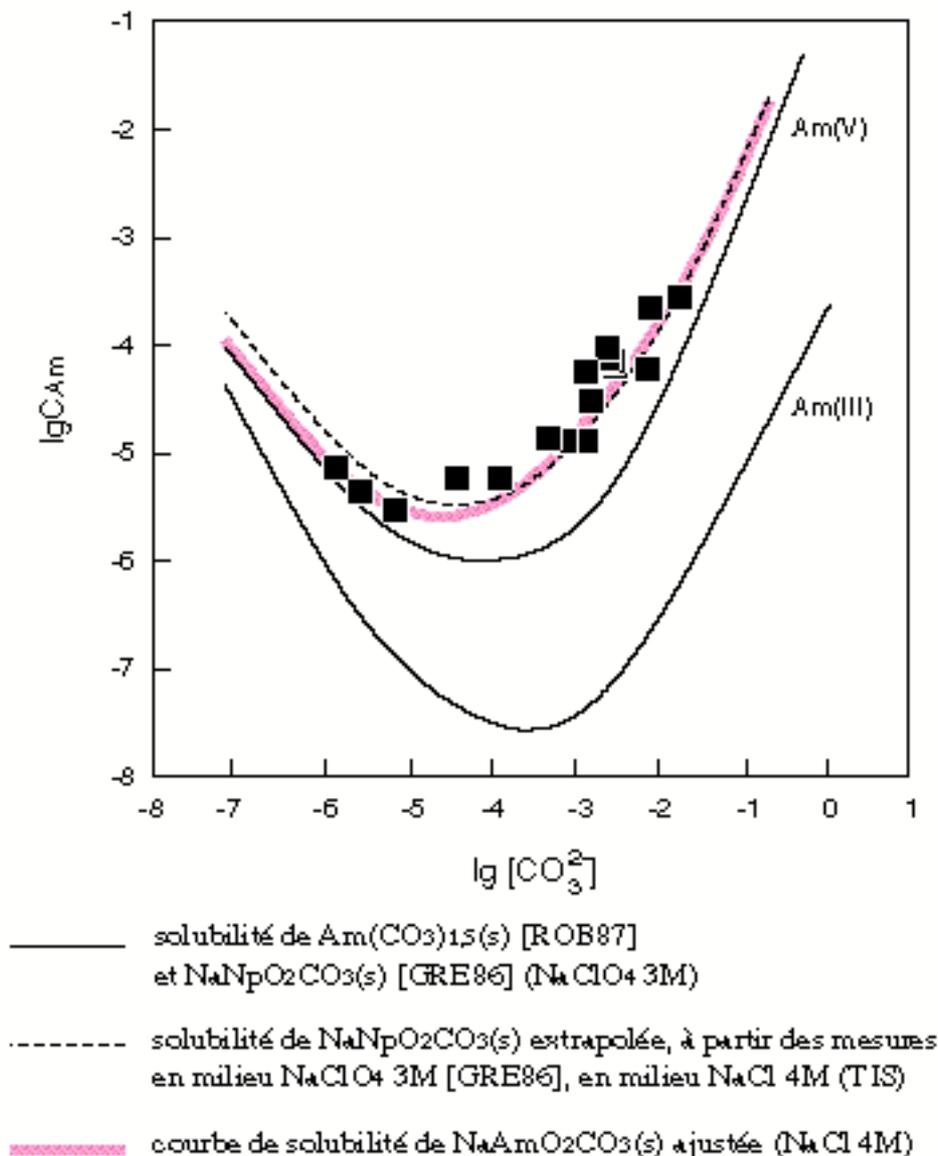


En exploitant les mesures de solubilité avant ajout de fer, nous examinons le tracé $\lg C_{Am} = f(\lg[\text{CO}_3^{2-}])$ et comparons nos résultats aux valeurs de solubilité publiées pour les équilibres en milieux $\text{NpO}_2^+ / \text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ [GRE86], et $\text{Am}^{3+} / \text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ [ROB87].

Remarque : Nous exploitons les résultats publiés de Np(V) , dont la stabilité a permis d'obtenir des valeurs de constantes d'équilibre fiables, contrairement à l'état d'oxydation 5 de l'américium.

Nous traçons la courbe de solubilité $\lg C_{\text{Np(V)}} = f(\lg[\text{CO}_3^{2-}])$, déterminée au laboratoire en milieu $\text{Na}^+ / \text{ClO}_4^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ($I = 3,50\text{m}$: milieu expérimental) et que nous avons calculée par la TIS en milieu $\text{Na}^+ / \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ($I = 4,36\text{m}$) pour le solide $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3(\text{s})$ (Figure IV.5). Les coefficients d'interaction spécifique, $\Delta\epsilon$, que nous employons pour ce calcul, sont calculés à partir de $\epsilon(i,j)$ sélectionnés indépendamment (voir Annexe 3). Afin de distinguer les solubilités de Am(III) et Am(V) , nous traçons également la courbe de solubilité de $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$ à partir de mesures en milieu $\text{Na}^+ / \text{ClO}_4^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ($I = 3,50\text{m}$: milieu expérimental). Enfin, nous traçons la courbe de solubilité en milieu $\text{NaCl } 4\text{M}$ à partir de nos mesures (Figure IV.5).

Figure IV.5 : Résultats expérimentaux, comparés aux courbes de solubilité des solides $Am(CO_3)_{1,5}(s)$ et $NaNpO_2CO_3(s)$: identification de $Am(V)$.



On constate une différence entre la courbe de solubilité de $NaNpO_2CO_3(s)$ déterminée au laboratoire en milieu $NaClO_4$ 3M, et notre ajustement en milieu $NaCl$ 4M, pour $-5 \leq \lg[CO_3^{2-}] \leq -2$. Cette écart disparaît quand nous prenons en compte l'influence du changement de milieu sur les résultats de Grenthe, extrapolés par la TIS en milieu $NaCl$ 4M (voir Figure IV.5 : courbe en pointillée). Nous vérifions ainsi que les mesures obtenues, avec $^{241}Am / HCO_3^- / CO_3^{2-}$ en milieu chlorure concentré, sont comparables aux équilibres de solubilité du neptunium pentavalent. Par ailleurs, la solubilité calculée de $Am(III)$ est inférieure de 2 ordres de grandeur à nos mesures.

L'oxydation radiolytique que nous observons est un phénomène de cinétique rapide (équilibre redox), par rapport à la cinétique des équilibres de solubilité : des solubilités élevées sont constatées dès les premières mesures (c'est-à-dire après 1 jour de mise à l'équilibre). Après 2 semaines de mise à l'équilibre, toutes les solubilités mesurées correspondent aux équilibres de $Am(V)$. D'autre part, l'ajout d'agent réducteur fait immédiatement varier la solubilité mesurée.

Nous vérifions que la réduction de Am(V) en Am(III) avec le temps, n'est pas liée au débit de dose, en comparant deux solutions $^{241}\text{Am} / \text{Na}^+ / \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ($[\text{NaCl}] = 4\text{M}$) respectivement avec et sans fer métallique, dont l'activité spécifique est supérieure à 1 Ci/l. Les mesures suivent dans un premier temps les solubilités respectives de Am(V) et Am(III). Après 100 jours de mise à l'équilibre, les deux solutions ont des solubilités équivalentes. Les mesures de spectrophotométrie d'absorption en milieux HCl 4N et des filtrats en milieu carbonate montrent la présence d'américium trivalent uniquement. Nous ne pouvons identifier clairement ici les réactions mises en jeu, à cause de la complexité du système redox existant (multiplicité de produits radiolytiques). Toutefois, nous soulignons que, en absence de chlorures, Am(V) est réduit en Am(III) par les produits de radiolyse de l'eau. Les équilibres d'oxydo-réduction de l'américium sont donc régis par deux phénomènes en compétition, et peuvent évoluer en fonction du temps. Nos mesures ont donc une incertitude associée importante, car les équilibres de solubilité ne sont peut être pas atteints. Toutefois, les mesures obtenues après une mise à l'équilibre plus longue, présentent deux comportements en fonction du temps : soit les solubilités mesurées sont comparables au cours du temps (voir Figure IV.4), soit elles diminuent nettement par rapport aux premières mesures. Nos mesures montrent que l'américium pentavalent est de moins en moins stable avec le temps : quelques solutions d'Am(V) sont réduites en Am(III) pour les mesures réalisées après 30 jours. 90% des solutions mesurées après 100 jours d'équilibrage présentent une solubilité contrôlée par l'américium trivalent. Les différentes études réalisées en milieux hydroxydes ne montrent pas d'évolution similaire pour l'américium et le plutonium [KIM87], mais les mesures publiées s'arrêtent après 55 jours de mise à l'équilibre.

Ce phénomène d'auto-oxydation radiolytique a déjà été mise en évidence en milieux hydroxydes [MAG85]. Nous montrons ici qu'elle peut avoir lieu en milieux carbonate et pour une activité spécifique moyenne de 0,5 Ci/l.

En exploitant la similitude en fonction de $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ des comportements respectifs de nos mesures et de la solubilité de $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3(\text{s})$ calculée pour NaCl 4M, nous interprétons nos résultats avec le solide de stoechiométrie $\text{NaAmO}_2\text{CO}_3(\text{s})$ (les mesures de solubilité ne sont pas en accord avec la solubilité de $\text{Na}_3\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{s})$). A partir de la stoechiométrie de ce solide, nous cherchons à déterminer quelles sont les espèces prédominantes en solution. Seules, nos mesures aux faibles concentrations en carbonate présentent une faible variation avec les mesures de solubilité de Np(V) (voir Figure IV.5), mesurées en milieu perchlorate et extrapolées en milieu NaCl (TIS) (voir Figure IV.5). Nous concluons que la complexation de Am(V) par les chlorures est négligeable, lorsqu'elle est en compétition avec un ligand au plus fort pouvoir complexant, tel que les carbonates. En absence de complexe carbonate, les variations de solubilité mesurées (à $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$) sont faibles et nous ne pouvons pas distinguer l'influence de la force ionique de la présence éventuelle de complexes chlorure (Cf.§I). Toutefois, la solubilité mesurée est plus faible que la courbe de solubilité de Np(V) extrapolée : l'influence de nouveaux complexes en solution devrait imposer au contraire une augmentation de la solubilité. C'est pourquoi nous négligeons la présence de complexes chlorure dans notre interprétation de la solubilité de Am(V) en milieux $\text{Na}^+ / \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, ce qui est cohérent avec nos mesures spectrophotométriques de Np(V). A partir du comportement de

nos mesures en fonction de $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$, nous concluons que les espèces prédominant en solution sont les complexes carbonate $\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_i^{1-2i}$.

L'amplitude de nos mesures en fonction de la concentration en carbonate libre semble suffisante pour déterminer différentes constantes des équilibres $\text{Am(V)}-\text{CO}_3$ (voir Tableau IV/I). Les expressions de la solubilité du solide d'américium-carbonate stable (Annexe 13) permettent de déterminer les constantes $Ks\beta_i$. Nous ajustons chaque valeur de $Ks\beta_i$, en prenant en compte le domaine de stabilité d'un seul complexe à la fois, puis en ajustant tous les $Ks\beta_i$ à la fois en exploitant la totalité des mesures en fonction de CO_3^{2-} . Ceci permet de vérifier les résultats d'ajustement de l'ensemble des mesures, notamment en contrôlant la corrélation des différentes constantes $Ks\beta_i$ ajustées. Les outils d'ajustement utilisés sont la méthode du SIMPLEX [CAC89a], et des logiciels exécutant des ajustements non-linéaires : SigmaPlot et DeltaGraph (algorithme itératif de Marquard-Levenberg). Une valeur ajustée est retenue lorsqu'elle est en bon accord avec les différentes méthodes utilisées.

Tableau IV/I : Valeurs des constantes $Ks\beta_i$ de Am(V) en milieux $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 4 \text{ mol.l}^{-1}$. Le produit de solubilité Ks est celui de $\text{NaAmO}_2(\text{CO}_3)_i(\text{s})$.

	Am(V)	Np(V) [GRE86]
$\lg Ks$	$-10,4 \pm 0,25$	$-10,56$
$\lg Ks\beta_1$	$-5,00 \pm 0,17$	$-5,47$
$\lg Ks\beta_2$	$-1,4 \pm 0,12$	$-2,41$
$\lg Ks\beta_3$	$0 \pm 0,25$	$-0,1$

Les incertitudes associées sont déterminées en tenant compte de l'écart type calculé sur l'ajustement et des incertitudes expérimentales.

Les valeurs de constante d'équilibre de solubilité déterminées dans ce travail sont cohérentes avec celles publiées par Grenthe pour Np(V). Les différences constatées sont liées aux milieux expérimentaux différents, définis respectivement par NaCl 4M et NaClO₄ 3M. Nous calculons les valeurs des constantes d'équilibre $Ks\beta_i$ à force ionique nulle, en utilisant la TIS. Les coefficients d'interaction spécifiques relatifs aux équilibres en milieu chlorure, $\Delta\varepsilon$, sont calculés à partir des $\varepsilon(i,j)$ estimés indépendamment de nos résultats (voir Annexe 3). Nous constatons alors le bon accord des $Ks\beta_i$ ainsi calculés pour l'américium, avec les valeurs de Grenthe que nous extrapolons par la TIS, et avec celles proposées par Neck et col. [NEC94], qui ont extrapolé leurs valeurs par la TIS à $I = 0$ à partir de mesures réalisées à 0,1, 1 et 3M NaClO₄.

Tableau IV/II : extrapolation à force ionique nulle des constantes d'équilibre de Am(V) en milieux Na⁺/Cl⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻ par la TIS.

	Δz^2	$\Delta\varepsilon(\text{NaCl}) *$	Am(V) ce travail	$\Delta\varepsilon(\text{NaClO}_4)$ [NEC94]	Np(V) [NEC94]	Np(V) ** [GRE86]
lgK _s	6	0,11	-11,4	0,21	-11,00	-11,32
lgβ ₁	-4	-0,38	4,7	-0,30	4,81	5,04
lgβ ₂	0	-0,43	7,0	-0,35	6,55	6,93
lgβ ₃	12	-0,37	5,6	-0,46	5,54	5,84

* : estimations en milieu NaCl (Annexe 3).

** : valeurs extrapolées par la TIS à partir des coefficients déterminés par Neck et col. [NEC94]

IV/D-2 Influence des chlorures en milieu réducteur : complexation

Nous avons vérifié dans notre bibliographie le faible pouvoir complexant des chlorures, qui apparaît nettement inférieur à celui des carbonates (Cf. §II). D'autre part, nos mesures spectrophotométriques de Am(III) en milieux chlorures n'ont pas permis de mettre en évidence des complexes chlorures en milieu NaCl 4 M. Cependant, l'attraction exercée par l'ion Am³⁺ sur les ions chlorure est plus importante que celle de AmO₂⁺ : les mesures de solubilité de Am(III) réalisées peuvent inclure des complexes chlorure ou mixtes (chloro-carbonate). Dans ce cas, l'existence de ces complexes devrait occasionner une augmentation de la solubilité de l'américium. Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, nous examinons dans un premier temps quelle phase solide contrôle la solubilité de Am(III) en milieux Na⁺ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻ 0,1 M et 4 M NaCl.

Stœchiométrie du solide d'américium trivalent Am-CO₃(s) :

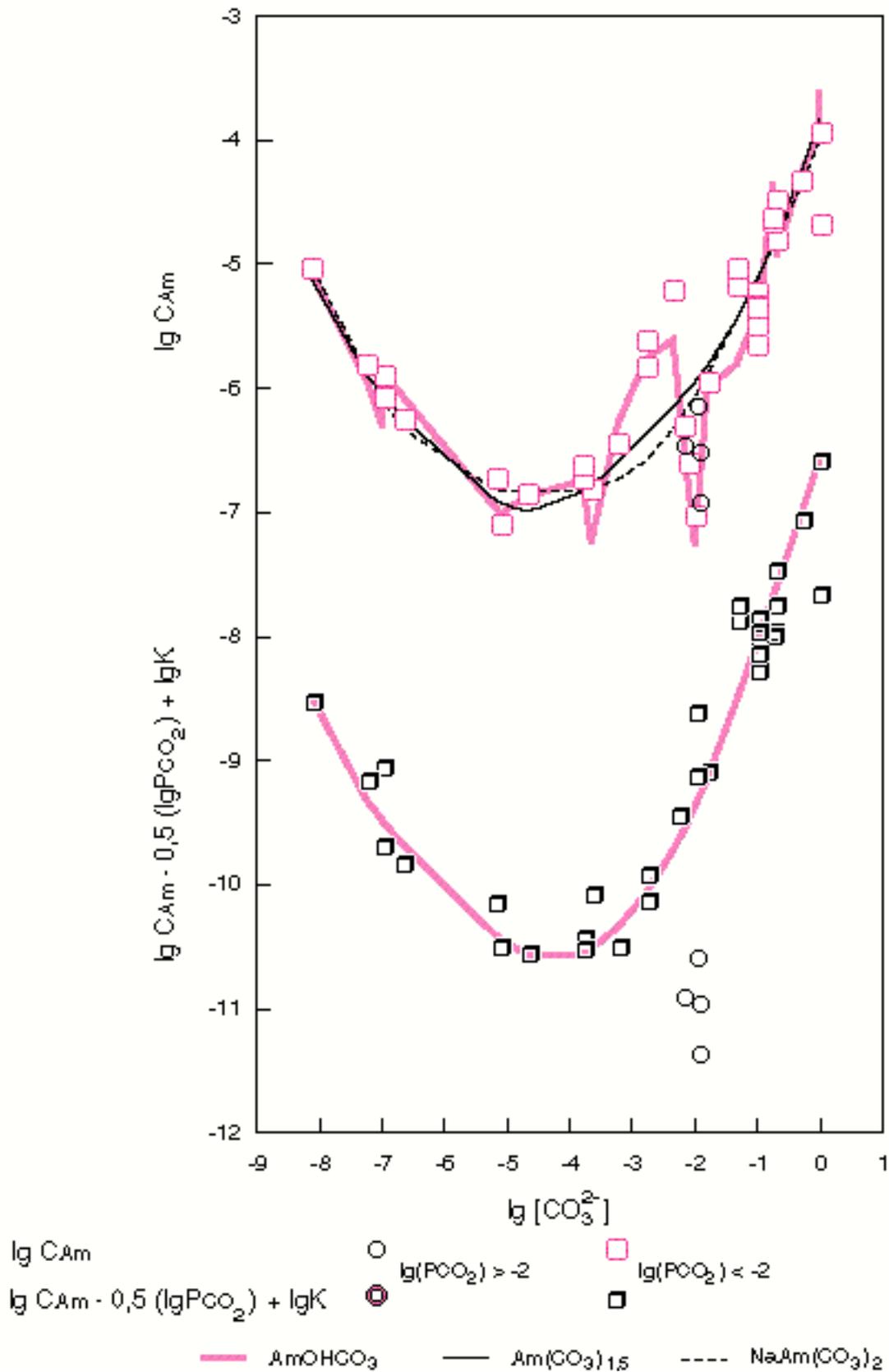
Trois solides peuvent contrôler la solubilité de l'américium en milieux Na⁺ / Cl⁻ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻ : Am(CO₃)_{1,5}(s), AmOHCO₃(s) et NaAm(CO₃)₂(s). Les conditions expérimentales de chaque mesure permettent d'estimer a priori le solide stable (voir Figure IV.1). En première hypothèse, on a donc calculé que les faibles pressions partielles de CO₂ correspondent aux domaines de stabilité de AmOHCO₃(s) et NaAm(CO₃)₂(s). Nous identifions le solide stable en traçant lgC_{Am} = f(lg[CO₃²⁻]). Dans un premier temps, nous calculons les courbes de solubilité des différents solides, pour nos milieux expérimentaux NaCl 0,1M et 4M. Pour cela, nous ajustons, à partir de nos mesures, les constantes d'équilibre global (où nous appelons Θ_i les constantes de formation des espèces majoritaires en solution, dont nous discutons plus loin) respectivement égales à :

K_{s1,5}Θ_i pour Am(CO₃)_{1,5}(s)

K_{s1}Θ_i pour AmOHCO₃(s)

K_{s2}Θ_i pour NaAm(CO₃)₂(s)

Figure IV.6 : Solubilité de Am(III) en milieux $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ avec $I = 4 \text{ M}$ (NaCl). Influence de $p\text{CO}_2$. Les courbes correspondent aux solubilités des solides $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}$ et AmOHCO_3 , et $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2$ ajustées d'après nos mesures ($p\text{CO}_2$ variant). $K = (\text{Ke}^2 Kp_2)^{0,5}$



Les courbes de solubilité sont calculées suivant les équations présentées Annexe 13, pour les trois solides respectifs, et tracées en fonctions de $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ (Figure IV.6). Nous constatons qu'il est difficile de conclure, en raison de la dispersion de certaines mesures en fonction de $\lg([\text{CO}_3^{2-}])$.

L'interprétation de nos mesures par la solubilité de $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ prend en compte une espèce à 4 carbonates ($\text{Am}(\text{CO}_3)_4^{5-}$), correspondant à une pente 2 en fonction de $\lg([\text{CO}_3^{2-}])$, dès $\lg([\text{CO}_3^{2-}]) = -1$. En absence de ce complexe, la pente de la solubilité mesurée reste en effet supérieure à la solubilité théorique qui serait alors de pente 1 en fonction de $\lg([\text{CO}_3^{2-}])$ (voir calculs en Annexe 13). L'existence de ($\text{Am}(\text{CO}_3)_4^{5-}$), bien que possible à des concentrations extrêmes de carbonate, est très improbable dans nos conditions. C'est pourquoi nous concluons que la solubilité mesurée en milieu 0,1 M et 4 M NaCl n'est pas contrôlée par $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$.

Les courbes de solubilité contrôlées par les solides $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$ et $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ ne se distinguent pas par leur pente égales à $(i - 1,5)$ (voir Annexe 13) pour les complexes $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-i}$. Mais nous constatons que la solubilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ calculée en fonction de $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$, est également fonction de P_{CO_2} (tracé segmenté). Or, P_{CO_2} varie d'une solution de mesure à une autre (conservées en flacon étanche) et est déterminée par la mesure de $-\lg[\text{H}^+]$ et la concentration totale initiale de carbonate (voir Annexe 12). Nous utilisons ici ces variations de P_{CO_2} pour vérifier si ce paramètre exerce une influence sur nos mesures de solubilité. Nous pourrions alors en déduire la nature de la phase solide qui contrôle la solubilité de notre milieu : si nos mesures sont des fonctions de $[\text{CO}_3^{2-}]$ et P_{CO_2} , on peut conclure à la stabilité d'un composé stable contenant un (ou plusieurs) hydroxyde. Nos conditions expérimentales ont été choisies afin de pouvoir stabiliser 3 solides possibles; or seul $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ dépend ainsi de P_{CO_2} . Afin d'identifier clairement le solide $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$, nous soustrayons l'influence de P_{CO_2} à chacune de nos mesures de solubilité : si le solide stable est $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$, P_{CO_2} intervient à la puissance 0,5 dans l'expression de la solubilité (eq.7). Nous traçons alors

$$[\lg C_{\text{Am}} - \frac{1}{2} \lg(P_{\text{CO}_2}) + \lg K] = f(\lg[\text{CO}_3^{2-}]) \text{ (Figure IV.6)}$$

$$\text{où } K = (\text{Ke}^2 \text{Kp}_2)^{-0,5} \text{ (eq.7)}$$

afin d'établir la dépendance de nos mesures de solubilité en $\sqrt{\text{CO}_2}$.

En traçant $\lg C_{\text{Am}} = f(\lg[\text{CO}_3^{2-}])$, nous constatons qu'il est difficile de conclure sur les stabilités relatives des deux solides. Nos mesures suivent en effet les deux courbes calculées, avec plus ou moins de dispersion en fonction de $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$. C'est sur ces dispersions que nous pouvons interpréter la stabilité des phases solides américium-carbonate.

Afin de distinguer la dispersion liée aux incertitudes expérimentales, de l'influence de P_{CO_2} pour chacune des mesures, nous examinons le tracé $[\lg C_{\text{Am}} - \frac{1}{2} \lg(P_{\text{CO}_2}) + \lg K] = f(\lg[\text{CO}_3^{2-}])$ qui correspond à l'hypothèse de la stabilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$. Nous constatons que la dispersion des mesures de solubilité diminue de 1 ordre de grandeur à 1/3 ordre de grandeur, en fonction de $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$: ceci tend à vérifier que la solubilité mesurée dépend du facteur $\sqrt{\text{CO}_2}$. Nous remarquons cependant 4 mesures qui ne suivent pas la

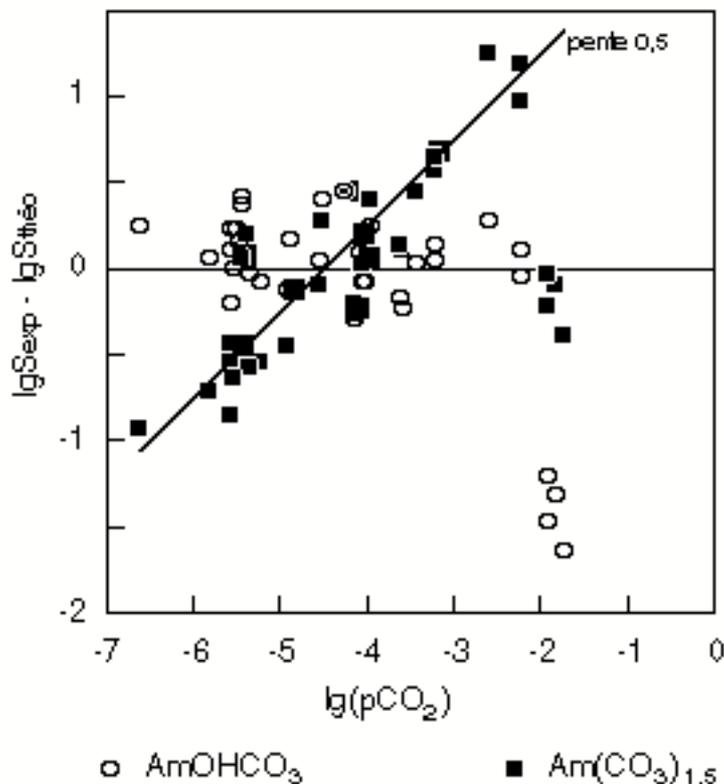
courbe ajustée : cette dispersion s'explique par les conditions (P_{CO_2}) relatives à ces mesures. L'ensemble de nos mesures est réalisé à $\lg(P_{CO_2}) < -2$, pour lesquelles le solide $AmOHCO_3(s)$ semble stable. Les quelques mesures dispersées pour $[\lg C_{Am} - \frac{1}{2} \lg(P_{CO_2}) + \lg K] = f(\lg[CO_3^{2-}])$ ne suivent donc pas une fonction en $\sqrt{CO_2}$, c'est-à-dire ne correspondent pas au solide $AmOHCO_3(s)$ (voir Figure IV.6 : symboles ronds). Elles correspondent à des milieux où $\lg(P_{CO_2}) > -2$: conformément à nos prévisions (voir Figure IV.1), le solide stable n'est plus $AmOHCO_3(s)$ dans ces conditions, mais $Am(CO_3)_{1,5}(s)$ ou $NaAm(CO_3)_2(s)$.

Afin de vérifier notre première interprétation de la figure (IV.6), nous traçons la dispersion des solubilités ajustées suivant les deux hypothèses : stabilité de $Am(CO_3)_{1,5}(s)$ et stabilité de $AmOHCO_3(s)$, en fonction de $\lg(P_{CO_2})$ (Figure IV.7). Si les mesures sont indépendantes de la pression partielle de CO_2 , la dispersion doit être indépendante de ce paramètre : $Am(CO_3)_{1,5}(s)$ serait alors le solide contrôlant la solubilité du système étudié. A l'inverse, si la dispersion est fonction de $\sqrt{CO_2}$, $AmOHCO_3(s)$ est le solide stable. $(\lg S_{exp} - \lg S_{théo})$ est calculé pour chaque mesure, avec

$$S_{théorique} = \prod_{i=0}^3 K_{s1,5} \beta_i [CO_3^{2-}]^{i-1,5} \quad \text{pour } Am(CO_3)_{1,5}(s)$$

$$S_{théorique} = (p_{CO_2})^{0,5} (K_e^2 K_{p2})^{-0,5} \sum_{i \geq 0} K_{s1} \beta_i [CO_3^{2-}]^{(i-1,5)} \quad \text{pour } AmOHCO_3(s)$$

Figure IV.7 : Dispersion des résultats ajustés par rapport aux mesures suivant les solides $Am(CO_3)_{1,5}(s)$ et $AmOHCO_3(s)$: corrélation en fonction de $\lg p_{CO_2}$. NaCl 4 M.



A partir de la figure IV.7, nous mettons en évidence une corrélation de la dispersion ($\lg S_{\text{exp}} - \lg S_{\text{théorique}}$) en fonction de P_{CO_2} dans l'hypothèse de la stabilité de $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$ (symboles carrés). A l'inverse, la dispersion corrigée de l'influence de P_{CO_2} correspondant à l'hypothèse de la stabilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ (symboles ronds) apparaît indépendante de ce paramètre. Nous vérifions également que 4 mesures sont indépendantes de P_{CO_2} , ce qui a été expliqué précédemment. En absence de correction de l'influence de P_{CO_2} , la pente calculée est égale à 0,494 avec un coefficient de corrélation de 0,013 (les 4 points indépendants de P_{CO_2} non pris en compte). Ainsi, nous retrouvons le facteur $0,5 \lg P_{\text{CO}_2}$ existant dans l'expression de la solubilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$, et pouvons conclure qu'il s'agit du solide contrôlant la solubilité de l'américium pour $\lg(P_{\text{CO}_2}) < -2$. Nous montrons également que nos mesures réalisées à des pressions partielles plus importantes stabilisent le solide $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$.

Nous aboutissons aux mêmes conclusions pour l'interprétation des mesures en milieu NaCl 0,1M (voir Annexe 15).

Nous avons examiné la stabilité de la phase solide contrôlant la solubilité au cours du temps. Les conditions de préparation initiales prévoient de stabiliser le solide $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$. Mais dès 15 jours de mise à l'équilibre, nous interprétons nos mesures à différents pH et P_{CO_2} par un contrôle de la solubilité par $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$. (*Le suivi des premiers jours de mise à l'équilibre des mesures a montré l'oxydation de Am(III) en Am(V)*). Ceci montre que le changement de phase solide est un phénomène relativement rapide, en fonction des conditions imposées. Nos mesures réalisées à des intervalles de temps plus éloignés (50, 100, 115 et 120 jours) montrent parfois des variations de P_{CO_2} , ce qui occasionne des petites variations de la solubilité. Pour les deux concentrations 0,1 M et 4 M NaCl étudiées, $P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-2}$ atm semble être la pression qui limite les domaines de stabilité respectivement pour $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$ et $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$.

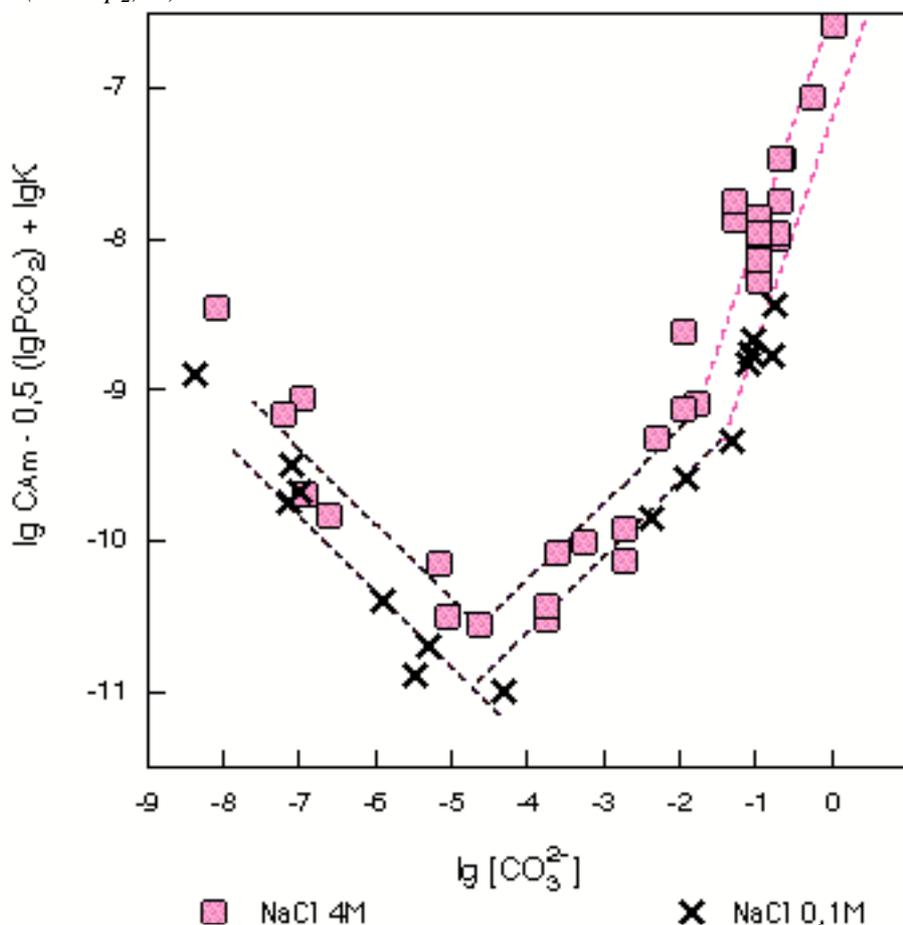
Identification des espèces en solution :

Nos mesures étant réalisées à concentrations en chlorure constantes 0,1 M et 4 M, nous recherchons dans un premier temps à déterminer le nombre d'ions carbonate ayant complexé Am^{3+} en fonction de $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$, indépendamment de toute formation de complexe chlorure. Nous avons montré ci-dessus que la plupart de nos mesures de solubilité dépendent du pH et de P_{CO_2} . En calculant les pentes successives du tracé $[\lg C_{\text{Am}} - \frac{1}{2} \lg(P_{\text{CO}_2}) + \lg K] = f(\lg[\text{CO}_3^{2-}])$ (voir Figure IV.7), nous pouvons déduire la stœchiométrie des complexes de Am(III) en carbonate, compris dans chaque équilibre prédominant en solution. Nous déterminons ainsi 4 espèces, $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$, avec respectivement 0, 1, 2 et 3 ligands CO_3^{2-} . Ces quatre espèces suffisent à interpréter nos mesures, ce qui est cohérent avec nos conditions de mesure à pH élevés, qui ont tendance à stabiliser les espèces carbonatées. Afin de vérifier l'absence de toute autre espèce carbonate que $\text{Am}(\text{CO}_3)_i$, nous avons inclus dans nos calculs de solubilité des complexes bicarbonate et hydroxocarbonate. Ces nouvelles espèces n'améliorent pas de façon significative l'ajustement de la

solubilité (paramètre étudié : écart type). Nous négligeons la formation de ces dernières espèces et vérifions nos premières conclusions, en accord avec différents résultats du laboratoire [ROB87].

Dans le but d'étudier l'influence des chlorures sur les solubilités mesurées, nous comparons nos mesures réalisées à NaCl 0,1M et 4M (Figure IV.8) : le faible pouvoir complexant des ions Cl⁻ induit une faible proportion de complexes chlorure en milieu NaCl 0,1M, à l'inverse du milieu NaCl 4M. Cette hypothèse est vérifiée par la similitude des solubilités mesurées d'une part dans ce travail en milieu NaCl 0,1 M et d'autre part celles réalisées par Robouch en milieux Am³⁺ / Na⁺ / ClO₄⁻ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻ [ROB87].

Figure IV.8 : mesures de la solubilité de AmOHCO₃(s) en milieux Na⁺ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻. Influence des chlorures. ($K = (Ke^2 Kp_2)^{0,5}$).



La solubilité de l'américium trivalent en milieu NaCl 4M est supérieure à celle mesurée en milieu NaCl 0,1M, sur tout le domaine de [CO₃²⁻] étudié (voir Figure IV.8). Cette différence est faible, de l'ordre de grandeur des incertitudes. Une interprétation de ces variations apparaît donc difficile. Nous présentons les différentes interprétations possibles : la variation de solubilité de l'américium s'explique

- soit par l'influence des coefficients d'activité entre les deux milieux : on introduit alors les constantes

$$\beta_i = [\text{Am}(\text{CO}_3)_i]^{3-2i} / [\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^i$$

- soit par l'existence de complexes chlorure ou chlorocarbonate en milieu chlorure concentré : on définit

$$K_{ij} = [\text{Am}(\text{CO}_3)_i \text{Cl}_j]^{3-2i-j} / [\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^i [\text{Cl}^-]^j$$

et donc $K_j = [\text{AmCl}_j]^{3-j} / [\text{Am}^{3+}] [\text{Cl}^-]^j$

Nous calculons les solubilités mesurées en milieu NaCl 0,1M et 4M par une équation qui prend en compte ces hypothèses :

$$C_{\text{Am}} = (p\text{CO}_2)^{0,5} (\text{Ke}^2 \text{Kp}_2)^{-0,5} \sum_{i,j \geq 0} K_{s1} K_{ij} [\text{CO}_3^{2-}]^{(i-1,5)} \quad (\text{IVE.1})$$

Nous identifions K_{ij} suivant les hypothèses précédentes

1/ en absence de complexation par les chlorures $K_{ij} = \frac{[\text{Am}(\text{CO}_3)_i]^{3-2i}}{[\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^i} \quad \text{et } j = 0$
 $= \beta_i$

Les variations de solubilités entre milieu NaCl 0,1M et 4M ne dépendent que de l'influence des coefficients d'activité dans ce cas.

2/ en présence de complexes chlorure $K_{ij} = \frac{[\text{Am}(\text{Cl})_i]^{3-j}}{[\text{Am}^{3+}]}$
 $= K_j [\text{Cl}^-]^j \quad \text{si } i = 0$

$$K_{ij} = \frac{[\text{Am}(\text{CO}_3)_i]^{3-2i}}{[\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^i}$$

$$= \beta_i \quad \text{si } i \neq 0$$

3/ en présence de complexes chlorocarbonate $K_{ij} = \frac{[\text{Am}(\text{CO}_3)_i \text{Cl}_j]^{3-2i-j}}{[\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^i}$
 $= K_{ij} [\text{Cl}^-]^j$

Toutes les hypothèses étant prises en compte dans l'équation (IVE.1) et le solide stable étant $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$, nous calculons les constantes d'équilibre $K_{s1} K_{ij}$ pour les deux milieux expérimentaux.

Tableau IV/III : Valeurs ajustées des constantes d'équilibre de solubilité de AmOHCO₃(s) en milieux Am(III) / Na⁺ / Cl⁻ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻.

lgK _{s1} K _{0j}	lgK _{s1} K _{1j}	lgK _{s1} K _{2j}	lgK _{s1} K _{3j}	I (mol/l)
-21 ± 0,4	-13,30 ± 0,16	-9,00 ± 0,20	-7,20 ± 0,16	0,1 (NaCl)
-20,7 ± 0,35	-13,08 ± 0,14	-8,84 ± 0,22	-6,60 ± 0,12	4 (NaCl)

Nous retrouvons bien une augmentation de solubilité de Am(III) avec la concentration en chlorure (voir Figure IV.8), qui est égale ou supérieure aux incertitudes associées. Afin de discuter la présence d'espèces chlorurées en solution concentrée, nous extrapolons nos résultats à force ionique nulle, en employant la TIS (Tableau IV/IV). Les paramètres utilisés dans ce calcul correspondent à l'hypothèse 1 (absence d'espèces chlorurées) : les valeurs de constantes K_sK_{ij} mesurées dans les deux milieux, sont identiques à I = 0 aux valeurs publiées des équilibres de solubilité en milieu carbonate; dans le cas contraire, les valeurs ajustées restent différentes.

Remarque : Les différents travaux publiés ont imposé une force ionique par ajout de NaClO₄; or, nous imposons la force ionique avec NaCl, ce qui modifie les interactions entre les différents cations et l'anion majoritaire (Cl⁻). C'est pourquoi nous utilisons des coefficients d'interaction spécifique que nous avons estimés par différentes approches (voir Annexe 3). L'extrapolation des résultats de solubilité, par la TIS, est alors indépendante des mesures, ce qui évite les biais expérimentaux (erreurs systématiques) mais introduit une incertitude supplémentaire.

Pour estimer les incertitudes associées aux constantes d'équilibre extrapolées à force ionique nulle, nous prenons en compte l'incertitude des constantes apparentes (tableau IV/III), de l'incertitude des coefficients d'interaction spécifique Δε, et de l'erreur également liée à la force ionique élevée employée (4 M NaCl).

Tableau IV/IV : extrapolation à force ionique nulle des constantes d'équilibre de Am(III) en milieux Na⁺/Cl⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻ (hypothèse 1) par la TIS, à partir des mesures à NaCl 0,1M et 4M. Mise en évidence de complexe chlorure.

	Δz ²	Δε *	calcul à partir des mesures à NaCl 0,1M (1)	calcul à partir des mesures à NaCl 4M (2)
lgK _{s1} K ₀ (AmOHCO ₃ (s))	14	0,21	-22,5 ± 0,9	-23,4 ± 1,1
lgK _{s1} K _{1(j=0)}	2	0,22	-13,6 ± 0,4	-12,6 ± 0,6
lgK _{s1} K _{2(j=0)}	-2	0,13	-9,0 ± 0,45	-7,7 ± 0,6
lgK _{s1} K _{3(j=0)}	2	0,06	-7,7 ± 0,4	-6,8 ± 0,55

* : valeurs calculées à partir des estimations de ε d'ions individuels (Cf. Annexe 3).

A force ionique nulle, les valeurs de constantes d'équilibre $K_s K_{ij}$ restent différentes suivant la concentration de NaCl du milieu de mesure. Les incertitudes estimées à force ionique nulle ne semblent pas suffire à justifier les différences sur les constantes d'équilibre, mises en évidence par le calcul de correction d'activité réalisé à partir des résultats issus des milieux NaCl 0,1 M et 4 M . On en déduit que l'influence de la force ionique (i.d. la variation des coefficients d'activité) ne suffit pas à expliquer la différence des solubilités de l'américium, respectivement mesurées en milieux NaCl 0,1M et 4M : ces résultats (Tableau IV/IV) montrent donc que l'hypothèse 1 (absence d'espèces chlorurées) semble incorrecte (ou insuffisante).

Nous avons précédemment mis en évidence l'existence d'espèces Am-CO₃ en solution, en interprétant le comportement de $\lg C_{Am}$ en fonction de $\lg[CO_3^{2-}]$. Pour expliquer la variation de solubilité de Am(III) en fonction de la concentration de NaCl, nous prenons aussi en compte de nouvelles espèces chlorurées.

En présence de complexe $AmCl_j^{3-j}$, la solubilité de Am(III) est égale à

$$C_{Am} = [Am^{3+}] + [AmCl_2^+] + [AmCl_3^0] + \dots + \sum_{i \geq 0} [Am(CO_3)_i^{3-2i}]$$

La concentration des complexes chlorure est indépendante de la concentration en carbonate libre et intervient sur le comportement de la solubilité de Am(III), en absence d'espèce carbonatée :

$$K_{ij} = \frac{[Am(CO_3)_i^{3-2i}] [Cl^-]^j}{[AmCl_j^{3-j}] [CO_3^{2-}]^i}$$

$$= \frac{\beta_i}{K_j}$$

et

$$C_{Am} = \sum_{i,j \geq 0} K_{ij} \frac{[AmCl_i^{3-j}] [CO_3^{2-}]^i}{[Cl^-]^j}$$

$$= K_{ij} K_j [Am^{3+}] [CO_3^{2-}]^i = K_{s1} \beta_i [CO_3^{2-}]^{i-1,5}$$

Or nous avons constaté une augmentation de la solubilité de Am(III) en fonction de la concentration en chlorure, sur tout le domaine carbonate (réducteur) étudié (voir Tableau IV/III, Figure IV.8) : la présence de complexes chlorure (hypothèse 2) ne suffit pas à expliquer ce comportement. Les espèces majoritaires en solution concentrée varient donc en fonction des carbonates et des chlorures, ce qui est cohérent avec la formation de complexes mixtes $Am(CO_3)_i Cl_j^{3-2i-j}$ (hypothèse 3) . Cette interprétation est en accord avec le fait que les chlorures forment plutôt des complexes de sphère de coordination externe, tandis que les ligands carbonate sont des complexes de sphère interne. Des molécules H₂O de la sphère d'hydratation des complexes $Am(CO_3)_i^{3-2i}$ sont ici remplacées par des ligands Cl⁻.

Nous avons précédemment déterminé les valeurs de i (nombre de carbonates fixés par américium). Les valeurs de j (nombre de chlorures compris dans la stoechiométrie des complexes de Am(III)) sont plus difficiles à déterminer.

* En absence d'espèce carbonatée, la solubilité ne dépend que du produit de solubilité, K_{s1} , et des complexes chlorure. Nous ajustons alors nos mesures en prenant successivement en compte différentes valeurs de j , variant de 0 à 3, suivant :

$$K_{s1}K_0 = \sum_{j \geq 0, i=0} K_{s1}K_j [Cl^-]^j$$

Nous avons déjà vu par une étude de sensibilité à partir de résultats de la bibliographie [ROB87] que la présence de complexe chlorure en milieu NaCl 0,1M est négligeable. Toutefois, nous soulignons que nos mesures réalisées en absence d'espèces carbonate sont insuffisantes. En milieu NaCl 0,1M, les complexes carbonate $Am(CO_3)_i^{3-2i}$ suffisent à interpréter nos mesures en fonction de $[CO_3^{2-}]$. Les chlorures sont ici en concentration insuffisante pour entrer en compétition avec les carbonates qui forment des complexes stables.

* En milieu NaCl 4M, nos résultats montrent l'existence de complexes chlorure, sur un faible nombre de mesures (en absence de complexe carbonate).

$$K_{s1}K_{ij} = \sum_{i=0, j>0} K_{s1}K_j [Cl^-]^j$$

En négligeant la formation d'un complexe à trois chlorures, nous proposons :

$$\lg(K_{s1}K_1) = -21,76$$

$$\text{et } [AmCl_2^+]/[AmCl^{2+}] = 1,18$$

Remarque : La détermination du produit de solubilité d'un solide carbonate est souvent réalisée par barbotage de mélange gazeux (CO_2 + gaz inerte) dans la solution de travail. Dans notre cas, les équilibres carbonate sont imposés par des solutions tamponnées HCO_3^- / CO_3^{2-} , C'est pourquoi les espèces en solution sont majoritairement des complexes carbonatés. Toutefois, nous avons préparé quelques solutions, dont la concentration initiale en carbonate est insuffisante pour tamponner correctement le milieu : ce sont ces solutions qui nous permettent d'atteindre la valeur de K_s .

Pour interpréter nos mesures de solubilité de Am(III) en milieux chloro-carbonates, nous proposons donc la formation de complexes mixtes en milieu concentré NaCl 4M, où l'effet de concentration concurrence le pouvoir complexant des carbonates. Les valeurs ajustées des constantes d'équilibre correspondent à :

$$K_{s1}K_{ij} = K_{s1}K_j [Cl^-]^j$$

Il est difficile de déterminer la valeur de j , correspondant au nombre de chlorures liés dans les complexes mixtes $Am(CO_3)_iCl_j^{3-2i-j}$. Si on admet que le nombre d'hydratation de Am^{3+} est 9, en retenant que les ions carbonate sont bidentates et que le complexe carbonate limite est $Am(CO_3)_3^{3-}$, on déduit de nos mesures de solubilité un nombre de chlorure j maximum de 3.

Nous remarquons que les variations de solubilité mesurées en milieux NaCl 0,1 M et 4 M pourraient également être expliquées par une transformation de type allotropique du solide contrôlant la

solubilité. Ainsi, Standifer et Nitsche [STA88] ont mis en évidence l'existence des solides $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ orthorhombique et hexagonal. Cependant, cette transformation de la cristallinité de ce solide ne semble pas apporter de variations notables de la solubilité.

Par ailleurs, nous exploitons les mesures de solubilité à $\lg\text{PCO}_2 > -2$ (voir Figure IV.8 : symboles ronds), et proposons une valeur de la constante $K_{\text{s}1,5}K_3$, relative au solide $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$, en milieu $\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ($I=4\text{M}$), avec $K_{\text{s}1,5} = [\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^{1,5}$

$$\lg K_{\text{s}1,5}K_3 [\text{Cl}^-]^j = -3,7 \pm 0,3.$$

Différentes mesures de solubilité de l'américium ont été réalisées en milieu $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$: nous comparons ici ces différents résultats avec nos valeurs.

Tableau IV/V : constantes d'équilibre de Am(III) en milieu carbonate à force ionique nulle. Comparaison avec quelques valeurs de la littérature.

	ce travail	[LUN82] *	[SIL83]	[BER84] *	[ROB87]	réinter prétation	[FEL90]	réinter prétation	[RUN92]]**
$\lg K_{\text{s}} \text{AmOHCO}_3$	-22,5		-21,08	-22,7			-22,5	-22,5	-20,2
$\lg \beta_1$	8,9	8,2		6,5	7,6		7,6	≥ 9	
$\lg \beta_2$	13,5	13,2		11,2	11,8	13,6	12,3	12,8	
$\lg \beta_3$	14,8			13,6	13,1	14,3	15,2	15,2	

* : recalculé par Pitzer [FEL90]

** : recalculé par la TIS (en milieu NaClO_4 : $\Delta\epsilon_{(K_{\text{s}}\beta_1)} = 0,24$; $\Delta\epsilon_{(K_{\text{s}}\beta_2)} = 0,07$; $\Delta\epsilon_{(K_{\text{s}}\beta_3)} = -0,07$)

Notre valeur du produit de solubilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ est en bon accord avec divers travaux réalisés en milieu NaClO_4 , ce qui vérifie l'absence de complexe chlorure en milieu NaCl 0,1M, aux incertitudes prêt. Cependant, la valeur de Runde [RUN92] est supérieure de deux ordres de grandeur : l'auteur interprète cette valeur par les effets de radiolyse. Les radiations alpha peuvent en effet structurer la phase solide, jusqu'à obtenir un solide amorphe plus soluble. Mais Runde a vérifié la cristallisation correcte du solide par diffraction X. Il est alors possible que l'équilibre ne soit pas atteint.

Les valeurs de constantes de complexation de Bernkopf [BER84] sont nettement inférieures aux nôtres. Cette différence s'explique par l'introduction de complexes hydroxocarbonate dans le bilan des espèces en solution, ce qui minimise les constantes d'équilibre carbonate.

Les constantes de formation des complexes à 1 et 2 carbonates proposées par Felmy [FEL90] sont également inférieures aux nôtres; la constante de formation du complexe à 3 carbonates est en bon accord avec nos résultats (compte tenu des correction de force ionique). Felmy interprète ses mesures en fonction de $[\text{CO}_3^{2-}]$ par la formation de deux complexes successifs à la fois, en ne tenant pas compte des différents temps de mise à l'équilibre. Nous avons recalculé les constantes β_i en exploitant les mesures de Felmy, en découplant les équilibres de formation des espèces majoritaires et en ne retenant que les mesures réalisées à

78 jours (temps maximum) : nous retrouvons la valeur de $\lg\beta_3$, mais nous proposons $\lg\beta_2 = 12,8$ ($I=0$) (voir Annexe 16). Enfin, nos résultats sont en accord correct avec ceux de Lundqvist (extraction par solvant).

Robouch a interprété ses mesures par la solubilité du solide $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5(s)}$ qu'il a identifié par diffraction X. Une partie de ses mesures a été réalisée à PCO_2 imposée (1, 0,3 et 0,1 atm), les autres mesures ont été effectuées à partir de solutions tamponnées (voir § IVA-2). La première partie des mesures a clairement identifié le solide carbonate, la pression partielle de CO_2 étant importante. Nous avons réinterprété la seconde partie des mesures de Robouch, réalisées à PCO_2 variant d'une solution à une autre : nous avons identifié $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5(s)}$ pour nos mesures à PCO_2 élevées (voir Figure IV.6), et proposé une limite de stabilité entre les solides $\text{AmOHCO}_3(s)$ et $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5(s)}$ à $\text{PCO}_2 \cdot 10^{-2}$ atm. En calculant la valeur de PCO_2 associée à chaque mesure, nous avons constaté que les mesures de Robouch sont réparties de part et d'autre de cette limite. Nous avons sélectionné les mesures réalisées à $\text{PCO}_2 \leq 10^{-3}$ atm (correspondant au domaine de stabilité de $\text{AmOHCO}_3(s)$: Figure IV.1), et avons redéterminé des valeurs de $\text{Ks}\beta_2$ ($\lg\text{Ks}\beta_2 = -9,65 \pm 0,22$) et $\text{Ks}\beta_3$ ($\lg\text{Ks}\beta_3 = -7,47 \pm 0,11$) en fonction du solide $\text{AmOHCO}_3(s)$. Nous retrouvons par ailleurs les valeurs de constantes d'équilibre proposées par Robouch à partir des mesures à $\text{PCO}_2 \geq 10^{-2}$ atm (voir Annexe 16).

Tableau IV/VI : récapitulatif des résultats sur la solubilité de Am(III) en milieux $\text{Na}^+ / \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$.

	extrapolation à I = 0 (TIS)	milieux NaCl 0,1M	milieux NaCl 4M
$\lg\text{Ks}_1$ ($\text{AmOHCO}_3(s)$)	-22,5	-21,0	
$\lg\beta_1$	8,9	7,7	
$\lg\beta_2$	13,5	12,0	
$\lg\beta_3$	14,8	13,8	
$\lg\text{Ks}_1\text{K}_1$			-21,76
$\lg\text{K}_1$	-1,1		
K_2/K_1			0,29
$\lg\text{Ks}_1\text{K}_{1j} [\text{Cl}]^j$			-13,08
$\lg\text{Ks}_1\text{K}_{2j} [\text{Cl}]^j$			-8,84
$\lg\text{Ks}_1\text{K}_{3j} [\text{Cl}]^j$			-6,60
$\lg\text{Ks}_{1,5} \text{K}_{2j}$ [Cl] ^j			-3,7

$$\text{où } \beta_i = \frac{[\text{Am}(\text{CO}_3)_i]^{3-2i}}{[\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^i} \quad K_j = \frac{[\text{AmCl}_j]^{3-j}}{[\text{Am}^{3+}] [\text{Cl}^-]^j} \quad K_{ij} = \frac{[\text{Am}(\text{CO}_3)_i \text{Cl}_j]^{3-2i-j}}{[\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^i [\text{Cl}^-]^j}$$

$$K_{s1} = [\text{Am}^{3+}] [\text{OH}^-] [\text{CO}_3^{2-}] \quad K_{s1,5} = [\text{Na}^+] [\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

Conclusion :

Dans le but de mettre en évidence l'influence des chlorures sur le comportement de l'américium dans les eaux salines naturelles, nous avons étudié sa solubilité en milieu $\text{Na}^+ / \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, sur un domaine de pH allant de 6,7 à 11,2. En milieu NaCl 0,1M, l'influence des chlorures est négligeable : il est impossible de distinguer l'influence d'éventuels complexes mineurs (*par rapport aux complexes carbonate*) de celle des coefficients d'activité (Cf. §I). Dans ces conditions, nos résultats ont confirmé expérimentalement les domaines de stabilité, estimés précédemment (Figure IV.1), de différents solides d'américium-carbonate; nous proposons le domaine de stabilité de $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$ pour les fortes pressions partielles de CO_2 jusqu'à 10^{-2} atm. $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ est stable aux PCO_2 inférieures à 10^{-2} atm. Les fortes concentrations stabilisent $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$. En milieu NaCl concentré, nos mesures ont mis en évidence l'auto-oxydation radiolytique de $\text{Am}(\text{III})$ en $\text{Am}(\text{V})$. La phase solide contrôlant alors la solubilité est $\text{NaAmO}_2\text{CO}_3(\text{s})$, et sa stabilité a été suffisante pour étudier les différents équilibres prédominants en solution. En imposant des conditions réductrices par ajout de fer métallique, nous avons proposé la formation de complexes mixtes chloro-carbonate de $\text{Am}(\text{III})$.

IV 2^{de} partie :

ETUDE DE SOLUBILITE A DIFFERENTES TEMPERATURES

Nous avons souligné l'importance de la solubilité des radionucléides pour calculer leur concentration maximale dans l'environnement. L'influence des ligands complexants, tels que les carbonates ou les chlorures, associée à différents paramètres (Eh, pH, PCO_2 ...), permet de calculer une solubilité pour un milieu donné.

Dans le cas d'un stockage géologique de déchets de haute activité, le gradient géothermique impose une température de l'ordre de 50°C ; la température, T, est alors un paramètre important lors de l'évaluation d'une solubilité. Peu de mesures de constantes thermodynamiques ont été réalisées à des températures supérieures à 25°C , et un moyen de combler cette lacune est d'extrapoler les données disponibles à différentes températures. Nous avons proposé un ensemble d'équations dans ce but (Cf.§I). Toutefois, le domaine d'application de ces calculs est limité par deux conditions : l'acquisition des paramètres utilisés (ΔS , ΔH , ΔC_p) et la connaissance du système étudié (spéciation, phase solide, degré d'oxydation ...). Ce

dernier point est important, car la température peut déstabiliser le degré d'oxydation stable à 25°C, faire varier la phase solide stable et stabiliser (ou déstabiliser) les complexes prédominants.

Nous proposons d'étudier ici l'influence de la température sur la solubilité de l'américium en milieu $\text{Na}^+ / \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$. Nos mesures à 21°C (voir § IV 1° partie) et la connaissance que nous possédons de ce système nous sert de référence, afin de déterminer l'influence de la température, sur un domaine de 20° à 70°C.

IV/F Bibliographie :

Peu de mesures sur la solubilité des actinides ont été réalisées en fonction de la température. Partant de ce constat, Silva [SIL84] a établi un ensemble de données thermodynamiques en milieu $\text{OH}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ pour U, Np, Pu et Am, extrapolées à 60°, 100° et 150°C. Les développements de Criss-Coble [CRI64], Helgeson [HEL69], Lemire [LEM80] ont été employés. A partir de ces calculs, Silva a proposé plusieurs tendances quant au comportement de la solubilité en fonction de la température : selon l'auteur, la solubilité diminue, les constantes de complexation (carbonate et hydroxydes) augmentent, les degrés d'oxydation élevés sont stabilisés. Nous avons discuté des limites de l'extrapolation de constantes d'équilibre en solution (Cf. §I) et conclu que ce genre de calcul n'est valide que pour des systèmes correctement définis et sur un domaine restreint autour d'une température de référence (25°C pour les calculs de Silva). Les prévisions de Silva doivent être démontrées expérimentalement. Afin de vérifier si l'approche de Silva est correcte en première approximation, Nitsche [NIT85] a mesuré la solubilité de Np, Pu et Am à 25°C et 60°C, pour des conditions identiques à celles retenues dans les calculs de Silva (0,01 M NaClO_4). Il a comparé ses mesures réalisées à deux valeurs de pH, avec les prédictions de Silva, et montré de nombreuses différences. Les résultats de Nitsche ont permis de montrer la difficulté de conclure a priori sur une augmentation ou une diminution de la solubilité en fonction de la température. Il justifie ainsi le besoin de déterminer expérimentalement la solubilité des actinides en fonction de la température.

Nitsche a mesuré la solubilité de l'américium en milieu carbonate et identifié $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ à 60°C, à pH 6 et 8,5. Mais la phase solide stable à 25°C n'a pas été identifiée, bien que cristallisée. Par ailleurs, l'équilibre de solubilité à 60°C n'a pas été atteint après 69 jours de mise à l'équilibre : les variations sur les mesures sont de 1,5 ordre de grandeur.

Lemire et col. [LEM92] ont mesuré la solubilité de Np(V) en milieu $\text{Na}^+ / \text{OH}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ (I = 1M), à 30°C, 50°C et 75°C. Tout comme Nitsche, Lemire met en évidence un changement de phase solide avec l'augmentation de la température. Le solide initial, $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3(\text{s})$, se transforme en une phase solide comportant un rapport sodium/neptunium plus important : $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ a été identifié à température élevée. Lemire montre que la transformation inverse intervient à 30°C. Nous retenons donc une augmentation, avec la température, du nombre de sodium dans la stoechiométrie du solide de Np(V) stable.

Les études sur la solubilité de Am(III) [NIT85] et de Np(V) [LEM92] à différentes températures montrent des changements de phases solides. Ces transformations sont souvent des équilibres de cinétique

lente.

IV/G Méthodologie :

Nous reprenons ici en grande partie la méthodologie employée pour l'étude de solubilité de Am(III) à 21°C. Toutefois, une étude en température entraîne des contraintes supplémentaires. Nous avons vu que l'influence de la température sur les équilibres de solubilité peut s'exercer sur la stabilité des complexes, des degrés d'oxydation, mais surtout sur la stabilité de la phase solide. Si nous avons identifié $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ et $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$ stables dans nos conditions à 21°C, il n'est donc pas évident que la solubilité à température plus élevée soit contrôlée par ces mêmes solides. Nous ajoutons l'américium sous forme de $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ (initialement préparé à PCO_2 1atm pendant 10 jours) en milieu réducteur $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$. Les équilibres de solubilité sont lents à atteindre, et la température est un moyen classique d'accélérer la cinétique d'une réaction. Dans ce but, nous thermostatons la solution d'américium sous-saturée directement à 70°C. Nous ne connaissons pas la cinétique des équilibres de solubilité étudiés à cette température : de nombreuses mesures sont réalisées en fonction du temps, afin de s'assurer que les équilibres sont atteints.

Une fois l'équilibre de solubilité atteint à 70°C, nous faisons varier la température de thermostatation. Chaque variation de température est minimisée dans le but d'atteindre rapidement l'équilibre correspondant à la nouvelle température : nous choisissons de mesurer la solubilité de 10° en 10°C. La température initiale est de 70°C, puis est diminuée jusqu'à 20°C; nous vérifions ensuite nos mesures en augmentant la température des solutions d'américium de 20°C à 70°C. Une réversibilité des résultats dans ce cycle expérimental devrait permettre de vérifier que les mesures correspondent à un équilibre, et que les changements constatés sont des fonctions de la température, et ne peuvent être interprétés par d'autres paramètres tels que le temps écoulé.

Nous déterminons la pression partielle de CO_2 par la mesure de $-\lg[\text{H}^+]$ et par la conservation de la concentration de carbonate totale initiale, au cours du temps. Le calcul de PCO_2 est réalisé à partir des valeurs de constantes d'équilibre du système carbonate : nous extrapolons ces valeurs aux différentes températures étudiées (voir Annexe 12). Les variations calculées sur les constantes d'équilibres carbonate se reportent dans notre calcul de concentration de carbonates libres en solution.

La température augmente la fugacité du gaz carbonique en équilibre avec les solutions thermostatées. Le contrôle de la concentration de carbonate totale de chaque solution tamponnée semble être plus difficile à contrôler à température élevée. Dans le but de limiter la proportion de carbonates échangés avec l'atmosphère, nous préparons des solutions tamponnées avec des concentrations de carbonates/bicarbonates supérieures à 10^{-3}M . Cette limite ne nous permet pas d'atteindre les domaines de prédominance des espèces d'américium à 0 et 1 carbonate. Un barbotage de $\text{CO}_2(\text{g})$ 100% aurait permis de compléter nos mesures sur l'ensemble du domaine carbonate, mais nos tentatives pour pré-équilibrer en température le gaz carbonique ont montré la difficulté de cette méthode.

IV/H Partie expérimentale :

L'appareillage employé est identique à celui utilisé pour l'étude de solubilité de l'américium à 21°C.

IV/H-1 Thermostatisation :

Le montage expérimental est placé en boîte à gants. Il est constitué de deux supports thermostatisés en verre, fabriqués sur mesure pour accueillir des flacons dans des alvéoles, sur toute leur hauteur. Les flacons étanches utilisés, et leurs alvéoles correspondantes, sont étroits et longs, afin d'améliorer la conductivité thermique au sein des solutions d'américium. La totalité des flacons est sous agitation, à l'aide de barreaux magnétiques de petites tailles; l'agitation est suffisante pour homogénéiser la solution sur toute la hauteur du flacon. Nous avons vérifié qu'il n'existe pas de gradient thermique en fonction de la position des flacons dans leur support, et en fonction de la profondeur de chaque flacon. La température est contrôlée en continu, par deux thermomètres plongés dans des solutions, à différents emplacements des supports thermostatisés. Chaque thermomètre est fixé aux flacons, par un joint afin de conserver l'étanchéité. La température ainsi contrôlée est précise à $\pm 1^\circ\text{C}$ sur l'ensemble des solutions mesurées.

IV/H-2 Séparation des phases :

Les filtres employés ont une porosité de $0,22\ \mu\text{m}$. Des mesures préalables à 21°C et 70°C n'ont pas montré d'altération importante de la filtration; il subsiste toutefois une incertitude à ce niveau. D'autres techniques de séparation n'ont pu être menées sur l'américium, pour des raisons de radio-protection (des techniques telles que l'ultrafiltration, l'ultracentrifugation pourrait améliorer la séparation des phases). Une aliquote est préalablement filtrée avant de recueillir le filtrat pour comptage, dans le but de minimiser l'adsorption de complexes d'américium sur le filtre.

IV/H-3 pH-métrie :

Nous désirons atteindre par nos mesures la concentration de l'ion H^+ . Pour cela, nous suivons un mode opératoire identique au chapitre précédent pour préparer l'électrode (solution NaCl 4M saturée avec AgCl dans le compartiment de référence). Mais nous devons également étalonner l'électrode à la température de thermostatisation. L'électrode de verre utilisée est à l'équilibre thermique dans une solution thermostatisée (NaCl 4M).

Nous devons choisir des tampons stables à température élevée, et dont on puisse extrapoler la valeur de pK en fonction de T et de la force ionique. Nous avons effectué dans ce but une série de mesures

à différentes températures sur les tampons du système carbonate $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ et $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$, employés au chapitre précédent. Ces mesures préliminaires ont montré qu'il est très difficile de stabiliser la mesure de $-\lg[\text{H}^+]$ du tampon $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$, ce que nous expliquons par la diminution de la solubilité de $\text{CO}_2(\text{g})$ avec l'augmentation de la température d'une part, et par la difficulté à pré-équilibrer en température le gaz avant le barbotage dans la solution bicarbonate. Par contre, le tampon $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ présente une stabilité satisfaisante aux températures étudiées, mais qui se détériore rapidement en fonction du temps lorsque la température est élevée. Nous choisissons ce tampon, avec la précaution de ne l'employer que fraîchement préparé. Nous avons réalisé une étude similaire sur le tampon $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$, et vérifié sa stabilité sur le domaine de température étudié. Les tampons utilisés sont donc :

Na_2CO_3 0,05 M + NaHCO_3 0,05 M + NaCl 3,81 M

KH_2PO_4 0,025 M + Na_2HPO_4 0,025 M + NaCl 3,905 M

HCl 0,001 M + NaCl 4 M

préparés à partir de produits Merck.

Remarque : le tampon borax présente une bonne stabilité à température élevée, et sa valeur de pK correspond au milieu carbonate que nous étudions. Mais nous ne connaissons pas les coefficients d'interaction spécifique de la T.I.S. pour extrapoler la valeur du pK à NaCl 4M.

Nous calculons la valeur de pK des tampons carbonate et phosphates pour nos conditions expérimentales.

Merck donne les valeurs de pK du tampon phosphate à différentes températures, pour une force ionique de 0,1 M. Nous avons contrôlé ces valeurs en appliquant le développement de $\lg K$ en fonction de la température (voir §I), au premier ordre

$$\lg K_T = \lg K_{T^0} + (\Delta S/R \ln 10 - \lg K_{T^0}) (\Delta T/T^0) \quad (\text{IVH.1})$$

Nous déduisons des valeurs de MERCK : $\Delta S = 126$ J/K/mol. et recalculons par ailleurs l'entropie de réaction $\Delta S = 124$ J/K/mol. à partir des valeurs d'entropie tabulées dans les handbook ($S_{\text{HPO}_4^{2-}} = -33,47$ J/K/mol.; $S_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 90,37$ J/K/mol.). Nous appliquons à ces valeurs la T.I.S. afin d'extrapoler les pK à un milieu NaCl 4M, en employant les coefficients d'interaction spécifique suivant :

$$\epsilon(\text{HPO}_4^{2-}; \text{Na}^+) = -0,15$$

$$\epsilon(\text{H}_2\text{PO}_4^-; \text{Na}^+) = -0,08$$

$$\epsilon(\text{H}^+; \text{Cl}^-) = 0,12$$

$$\epsilon(\text{Na}^+; \text{Cl}^-) = 0,035$$

La constante d'équilibre est $K = [\text{HPO}_4^{2-}] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ ($\Delta z^2 = 4$; $\Delta \epsilon = 0,05$).

Nous connaissons la valeur du pK du tampon carbonate à $I = 4\text{M}$ NaCl (voir chapitre précédent). Nous appliquons alors le développement limité au premier ordre de $\lg K$ (éq. IVH.1) pour chaque température désirée, avec $\Delta S = 149,6$ J/K/mol. [GRE92].

Les valeurs de pK que nous avons ainsi calculées sont présentées ci-dessous (Tableau IV/VII).

Tableau IV/VII : pK des tampons carbonate ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$) et phosphates ($\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$) à différentes températures, et à force ionique NaCl 4M.

T (°C)	pK tampon carbonate	pK tampon phosphate
20	9,544	6,93
30	9,49	6,47
40	9,43	6,45
45	9,40	6,45
50	9,37	6,44
60	9,31	6,43
70	9,25	6,42

Nous pensons que l'échange gazeux avec l'air ambiant (21°C) de la boîte à gant est le principal problème de pH-métrie à température élevée en milieux carbonate : la solubilité de $\text{CO}_2(\text{g})$ diminue avec l'augmentation de la température, ce qui augmente sa fugacité. Dans notre cas (solutions tamponnées en flacons étanches), la température tend donc à perturber la composition des solutions tamponnées et thermostatées. Nous ne sélectionnons pas d'électrode spécifique aux mesures à haute température (par exemple électrode de Morss, électrode à pont électrolytique ...), car ces électrodes sont généralement volumineuses : nous avons utilisé des microélectrodes combinées afin de limiter les échanges gazeux durant les mesures (diamètre de flacon étroit, et étanchéité entre électrode et flacon durant la mesure, assurée par un joint). Mais les difficultés de calibration des micro-électrodes combinées employées à températures élevées sont une source d'erreur supplémentaire sur la détermination de la concentration de l'ion H^+ . La stabilité des mesures effectuées avec ces électrodes est correcte jusqu'à 70°C, mais se détériore au delà. C'est pourquoi nous limitons nos mesures à cette température, pour laquelle une importante incertitude existe sur nos mesures de $-\lg[\text{H}^+]$.

Après un premier étalonnage de l'électrode, nous mesurons $-\lg[\text{H}^+]$ pour une température fixée, échantillon par échantillon (séries de 16 flacons thermostatés), puis nous ré-étalonnons l'électrode et vérifions la première série de mesure. Nos mesures sont ordonnées en partant des solutions à pH élevés, vers les solutions à pH neutres. Le temps de mise à l'équilibre est de quelques minutes par mesure.

IV/I Résultats et discussion :

IV/I-1 Cinétique des équilibres de solubilité de Am(III) à 70°C :

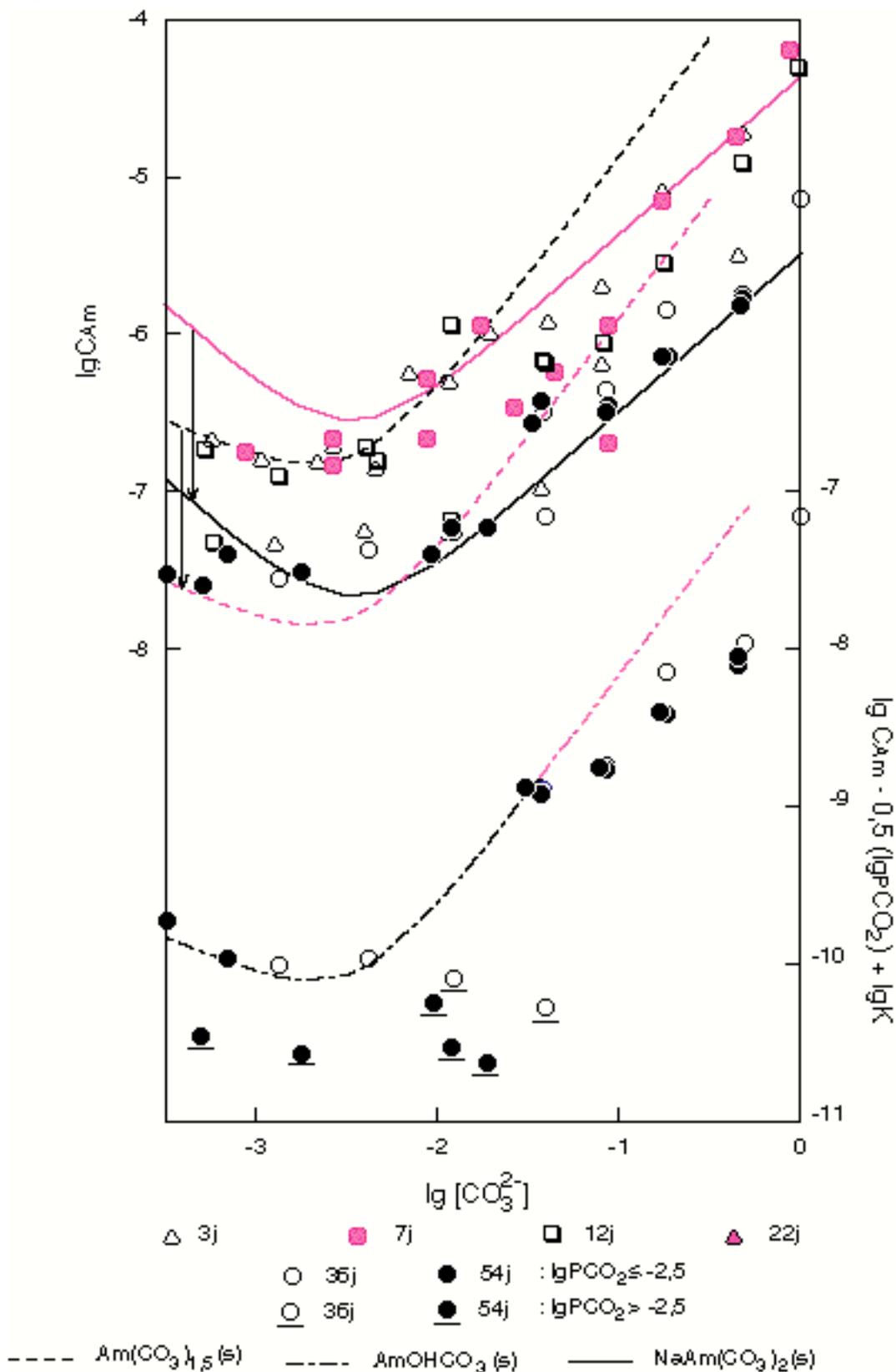
Nous avons vu (§ IV A) que l'équilibre de solubilité de Am(III) à 21°C est atteint après un temps de plusieurs dizaines de jours. La cinétique d'un équilibre est généralement augmentée avec la température; c'est pourquoi nous thermostatons les solutions américium-carbonate à 70°C. Les équilibres correspondant

à cette température sont ici importants car ils sont le point initial de notre étude en fonction de la température. Le temps de mise à l'équilibre ne pouvant être apprécié a priori, nous suivons l'évolution des équilibres de solubilité, par des mesures régulières au cours du temps (voir Figure IV.9).

Nos mesures de solubilité, réalisées à des temps de mise à l'équilibre courts, suivent un comportement linéaire en fonction de la concentration de carbonate libre : voir tracé $\lg C_{Am} = f(\lg[CO_3^{2-}])$ (Figure IV.9) à 3 et 7 jours. Nous interprétons cette corrélation par un contrôle de $Am_2(CO_3)_3(s)$ sur la solubilité, qui est le solide initialement préparé. La solubilité mesurée diminue lentement en fonction du temps, ce qui montre que nos premières mesures correspondent à un équilibre de solubilité métastable pour nos conditions expérimentales.

Nous interprétons ces premiers résultats en fonction du temps, à partir d'une solution sous-saturée : une première étape consiste à atteindre rapidement un équilibre entre le solide présent et la solution : la formation des complexes en solution d'américium est rapide, et sa solubilité tend vers un équilibre métastable. La seconde étape de mise à l'équilibre est le changement (éventuel) de la phase solide contrôlant la solubilité : nous l'interprétons par un processus très lent au cours duquel le solide le plus stable, c'est-à-dire celui ayant la plus faible solubilité, précipite à partir des espèces en solution. Ainsi, dans un premier temps, la formation du solide stable serait limitée par la solubilité du solide initial. Les mesures de solubilité qui ne sont pas à l'équilibre peuvent dépendre de plusieurs solides.

Figure IV.9 : mesures de solubilité de Am(III) réalisées à 70°C. Contrôle de la solubilité par différents solides Am-CO₃(s) en fonction du temps de mise à l'équilibre (solide initial : Am(CO₃)_{1,5}(s)).
 ($K = (Ke^2 Kp_2)^{0,5}$)



A partir des mesures réalisées à 3, 7 et 12 j, nous ajustons une courbe théorique de solubilité de $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$, solide initial (voir figure IV.9 : courbe pointillée). En prenant comme hypothèse que les équilibres de complexation sont rapidement atteints, nous en déduisons les domaines de prédominance des différents complexes $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-i}$. Nous traçons alors les courbes de solubilité des différents solides d'américium carbonate, en ne faisant varier que leur produit de solubilité (pour tracer la solubilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$, l'influence de PCO_2 a été soustraite). Nous constatons (voir figure IV.9) que la solubilité diminue en fonction du temps, vers un équilibre plus stable, mais avec probablement plusieurs solides stables. Nous confirmons cependant nos calculs préliminaires (voir figure IV.1) en identifiant $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ aux fortes concentrations de carbonate libre (figure IV.9 : courbes pleines). Si nous reprenons nos conclusions proposées à $T = 21^\circ\text{C}$, on distingue les mesures réalisées à PCO_2 élevées qui stabilisent $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$, des mesures à PCO_2 plus faibles pour lesquelles $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ est le solide stable. A partir de ces critères et des pentes calculées en fonction de $[\text{CO}_3^{2-}]$, nous tenterons par la suite d'identifier le solide contrôlant la solubilité de nos mesures à différentes températures et concentrations de carbonate libre.

Nous constatons que les équilibres de solubilité de $\text{Am}(\text{III})$ à 70°C sont atteints après des temps de contact du même ordre de grandeur que pour une température de 21°C . Il semble, au contraire, que la température perturbe les équilibres, comme Nitsche l'a déjà constaté pour une température de 60°C [NIT85]. Suivant notre interprétation précédente, la précipitation d'un nouveau solide pourrait être contrariée par l'agitation thermique des espèces en solution.

Nous avons approximativement doublé le temps de mise à l'équilibre antérieur, entre chaque série de mesures de solubilité (Figure IV.9), et constatons une stabilisation pour 36, 52 et 54 jours. Nous estimons l'équilibre de solubilité atteint, aux incertitudes associées qui sont importantes à 70°C (incertitude sur les mesures de $-\lg[\text{H}^+]$ et la filtration). Les solutions sont alors thermostatées à une température inférieure, pour laquelle un nouvel équilibre sera atteint. Nous enchaînons ainsi les mesures à différentes températures, en apportant une petite perturbation à l'équilibre précédent. Suivant les modifications apportées, les temps de mise à l'équilibre sont plus ou moins longs à atteindre (voir Tableau IV/VIII).

Tableau IV/VIII : temps de mise à l'équilibre des solutions d'américium, aux différentes températures.

Température (°C)	durée de mise à l'équilibre (jours)
70	54
50	+ 25
45	+ 11
40	+ 10
30	+ 11
20	+ 7
30	+ 14
50	+ 10
60	+ 12
70	+ 20

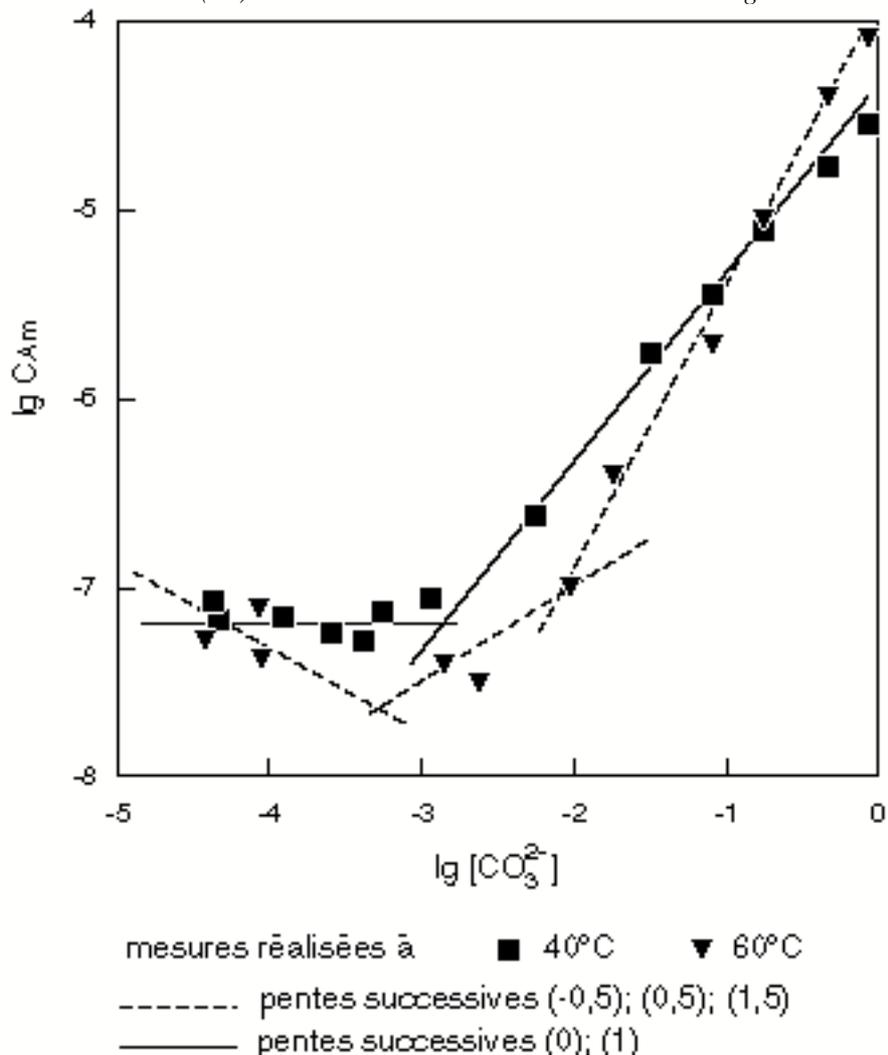
IV/I-2 Evolution des mesures en fonction de T :

Les solubilités mesurées à différentes températures présentent des variations, que nous interprétons suivant un raisonnement identique à notre étude à 21°C. Nous présentons nos mesures de solubilité de Am(III), associées à leur milieu et aux mesures de $-\lg[H^+]$ (voir Annexe 18).

Nous constatons que les pentes du tracé $\lg C_{Am} = f(\lg[CO_3^{2-}])$ changent avec la température. Ces pentes sont directement liées à la stoechiométrie des complexes en solution, et du solide stable (Cf. Annexe 13). Nous prenons en exemple les variations de solubilité mesurées entre 40°C et 60°C (voir Figure IV.10). La différence de température entre les deux séries de mesures ne justifie pas un changement important sur les complexes prédominants : pour une même température, la spéciation en solution reste inchangée. Par contre, une faible variation de température suffit à stabiliser une autre phase solide lorsque les conditions expérimentales sont à la limite des domaines de stabilité respectifs de deux solides. Les pentes du tracé de $\lg C_{Am} = f(\lg[CO_3^{2-}])$ à 40°C et 60°C sont respectivement égales à 1 et 1,5 pour les fortes concentrations en carbonate ($\lg[CO_3^{2-}] > -3$) (voir Figure IV.10).

Un tel changement de comportement de la solubilité en fonction de la concentration en carbonate libre met en évidence une transformation de la phase solide stable. Nous avons vu que trois solides $AmCO_3(s)$ peuvent contrôler la solubilité en milieux carbonate [VIT92]. Nous pouvons alors conclure que la solubilité mesurée à 60°C est contrôlée par $NaAm(CO_3)_2(s)$; à 40°C, le comportement des mesures en fonction de $\lg[CO_3^{2-}]$ correspond à la solubilité des solides $Am_2(CO_3)_3(s)$ et $AmOHCO_3(s)$. Afin de les distinguer, nous soustrayons l'influence de la pression partielle de CO_2 (voir Figure IV.11): $AmOHCO_3(s)$ est le seul solide dont la solubilité dépend de PCO_2 .

Figure IV.10 : Solubilité de Am(III) à 40° et 60°C . Mise en évidence du changement de solide stable.

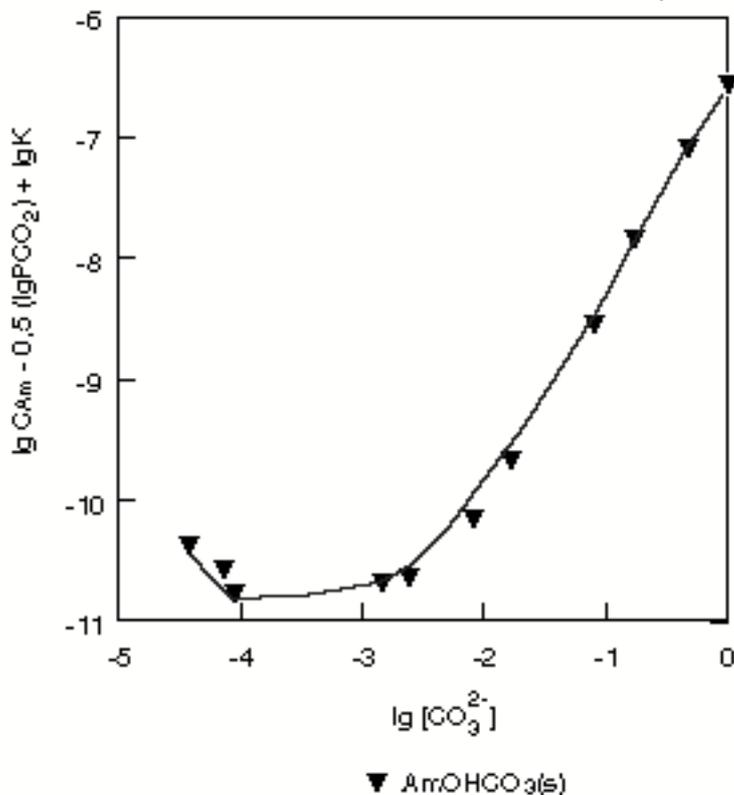


PCO₂ varie d'une solution à une autre de plus d'un ordre de grandeur (voir Annexe 18 : Tableaux I à VII). Le tracé $\lg C_{Am} - f(\lg PCO_2) = \lg [CO_3^{2-}]$ rend compte de cette dispersion si la solubilité est indépendante de PCO₂. A l'inverse, les mesures de solubilité sont alignées suivant une courbe de limite de solubilité, si celle-ci est une fonction, f, de PCO₂. Nous constatons une corrélation entre $\lg [CO_3^{2-}]$ et le logarithme des mesures de solubilité de Am(III) à 60°C, auxquelles nous soustrayons la fonction $\{0,5 \lg(PCO_2) + \text{constante}\}$ (voir Figure IV.11). Nous interprétons ce comportement par le contrôle de AmOHCO₃(s) sur la solubilité mesurée, et ajustons une courbe de solubilité en fonction de $\lg [CO_3^{2-}]$, qui présente les pentes successives -0,5, 0,5 et 1,5, relatives aux complexes prédominants à 1, 2 et 3 carbonates.

Nous renouvelons cette démarche pour chaque série de mesures, aux différentes températures. Les figures ayant servies à notre interprétation, sont présentées en Annexe 17. Nous identifions ainsi le solide contrôlant la solubilité du système Am(III)/Na⁺/Cl⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻, pour différentes températures comprises entre 20°C et 70°C. Nous ajustons par la suite les constantes d'équilibre de solubilité correspondant aux

$$\text{complexes } \sum_{i=1}^3 \text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i} .$$

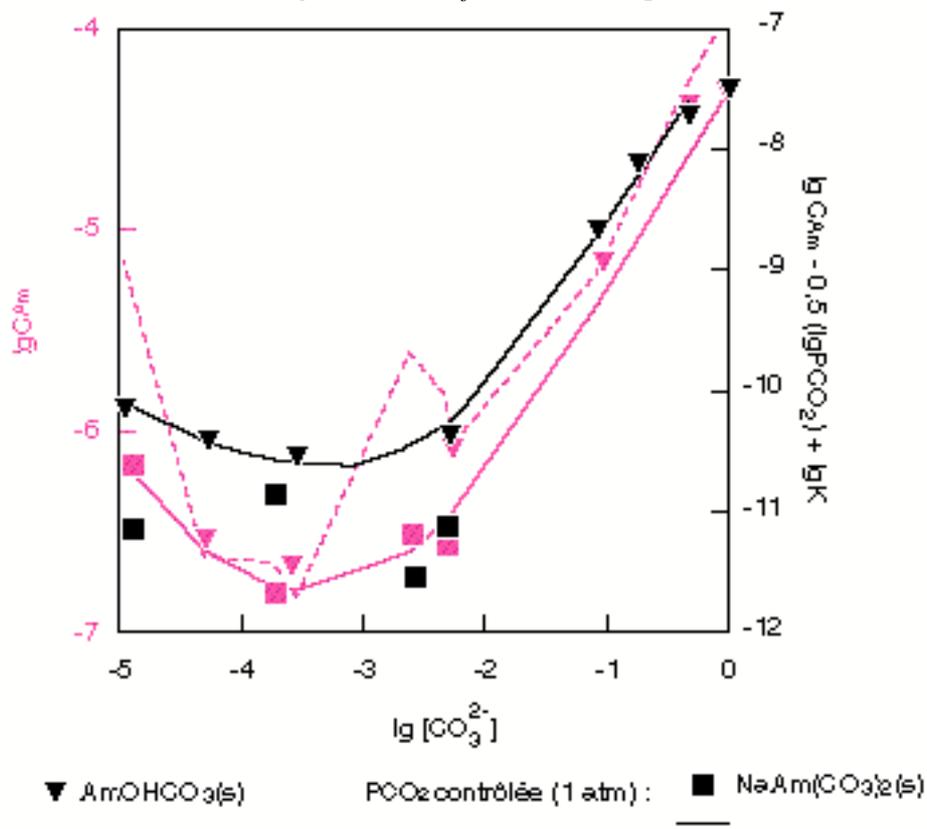
Figure IV.11 : Influence de PCO_2 sur la solubilité de Am(III) à 60°C . Identification de $\text{AmOHCO}_3(s)$.



Afin de vérifier notre interprétation, qui repose sur l'influence exercée par PCO_2 , nous avons réalisé une série de mesure à PCO_2 contrôlée. Nous avons fait barboter CO_2 100% dans plusieurs solutions d'américium à 20°C : pour ces solutions, la solubilité de l'américium est contrôlée par le solide $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(s)$. Les mesures réalisées à cette température, avec les autres échantillons tamponnés par $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, nous permettent d'identifier $\text{AmOHCO}_3(s)$ comme la phase solide stable (voir Figure IV.12).

Nous avons diminué la température de 70°C à 20°C, par incrément de 10°, puis augmenté de la même manière de 20°C à 70°C la température des solutions d'américium. Pour chaque série de mesures, nous ajustons les constantes d'équilibre correspondantes. Ainsi, nous réalisons deux déterminations indépendantes de chacune des constantes proposées (voir Tableaux IV/IX et IV/X) : les différences obtenues sont de l'ordre de grandeur des incertitudes associées.

Figure IV.12 : Solubilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ à 20°C . Influence de PCO_2 .



Au cours de nos mesures à différentes températures, nous identifions deux solides stables : $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ et $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$. Les valeurs des constantes d'équilibre, relatives à leur solubilité respective, sont présentées en fonction de la température. Pour une même température, nous interprétons parfois nos mesures suivant deux hypothèses respectivement pour deux solides stables dans les différentes solutions. Nous tentons de lever cette ambiguïté en interprétant nos mesures en tenant compte de leur PCO_2 . Les solutions en équilibre avec des PCO_2 fortes (supérieures à 10^{-1} atm) stabilisent $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$, quelque soit la température; à l'inverse, $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ est stabilisé aux pressions partielles de CO_2 particulièrement faibles (inférieures à 10^{-4} atm). Nous en concluons que la température exerce une influence qui reste secondaire, vis-à-vis de l'influence de PCO_2 sur la solubilité de notre système. Toutefois, lorsque les conditions expérimentales sont proches de la limite des deux domaines de stabilité des solides, la différence est difficilement perceptible. C'est le cas de la plupart de nos solutions tamponnées, et d'une manière générale, des conditions de certaines eaux naturelles souterraines.

Tableau IV/IX : Valeurs ajustées à différentes températures des constantes d'équilibre de solubilité de Am(III) en milieu $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$. Le solide stable identifié est ici $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$.

	$\lg K_{S_2\Theta_1}$	$\lg K_{S_2\Theta_2}$	$\lg K_{S_2\Theta_3}$
40°C	-11,23 ± 0,18	-6,74 ± 0,10	-3,8 ± 0,10
45°C	-11,12 ± 0,2	-6,92 ± 0,11	-3,98 ± 0,09
50°C	-11,2 ± 0,3	-6,94 ± 0,16	-4,28 ± 0,12
70°C	<i>-11,2 ± 0,2</i>	<i>-7,4 ± 0,2</i>	<i>-4,42 ± 0,14</i>

Tableau IV/X : Valeurs ajustées à différentes températures des constantes d'équilibre de solubilité de Am(III) en milieu $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$. Le solide stable identifié est ici $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$.

	$\lg K_{S_1\Theta_1}$	$\lg K_{S_1\Theta_2}$	$\lg K_{S_1\Theta_3}$
20°C	-12,6 ± 0,25	-9,5 ± 0,4	-7,2 ± 0,2
30°C	-12,49 ± 0,17	-9,6 ± 0,2	-7,15 ± 0,14
50°C	-13,1 ± 0,25	-9,52 ± 0,15	-6,90 ± 0,10
60°C	-12,9 ± 0,2	-9,7 ± 0,3	-6,72 ± 0,16
70°C	<i>-12,5 ± 0,3</i>	<i>-9,75 ± 0,15</i>	

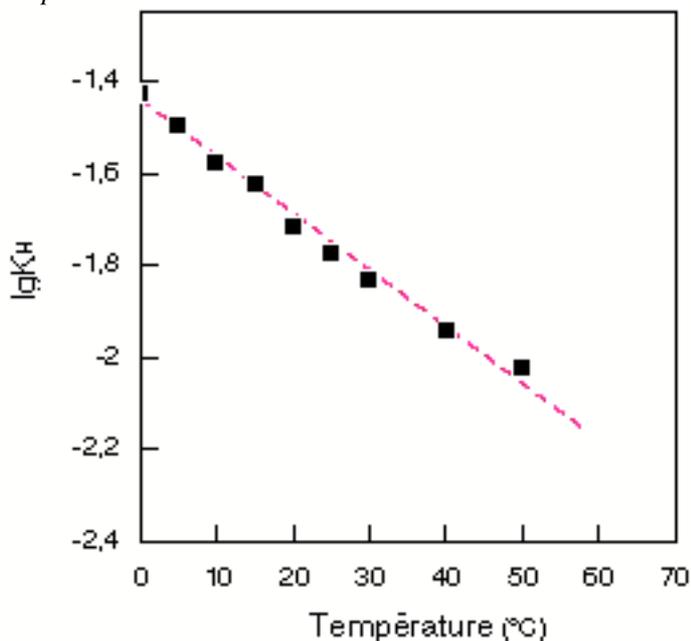
Les valeurs en italiques correspondent aux séries de mesures pour lesquelles le solide stable n'a pu être identifié de façon univoque.

Les conditions expérimentales des solutions d'américium étudiées, sont contrôlées, et les différents paramètres influents sur la solubilité restent sensiblement constants au cours de nos mesures (voir Annexe 18 : tableaux I à VII). La température semble donc être ici le seul paramètre responsable des changements de phases solides, dans le système $\text{Am(III)}/\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. Nous pourrions dans ce cas déterminer les domaines de stabilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ et $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ en fonction de la température.

L'exploitation de nos mesures montre que nous ne pouvons pas distinguer de façon certaine le solide stable à 70°C. Nous l'expliquons en partie par un temps de mise à l'équilibre insuffisant, et par d'importantes incertitudes pour les mesures à 70°C. Les mesures réalisées aux autres températures sont relatives à l'un des deux solides (voir Tableaux IV/IX et IV/X). Nous constatons qu'il est difficile de prévoir la stabilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ ou $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ en fonction de la température. La solubilité est contrôlée par $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ à 20°C et 30°C, puis par $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ à 40°C et 45°C. Une première conclusion serait donc d'anticiper la stabilité du solide sodium-carbonate pour des températures supérieures. Mais nos mesures révèlent la présence des deux solides à 50°C, et de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ à 60°C.

Pour interpréter un tel comportement, nous tenons compte des variations de la constante de Henry, $K_p = \frac{\text{CO}_2(\text{aq})}{\text{CO}_2(\text{g})}$, en fonction de la température (Figure IV.13).

Figure IV.13 : constante de Henry en fonction de la température.



La constante de Henry diminue avec la température, sur le domaine étudié : le rapport pression partielle de CO₂ sur CO₂ dissous augmente. On ne connaît pas le comportement de la concentration de CO_{2(aq)} avec T, car une augmentation de PCO₂ induit à l'équilibre une augmentation du gaz dissous. Par contre, nous pouvons discuter du comportement de PCO₂ en fonction de la température, en tenant compte d'un système fermé. La loi des gaz parfait, PV = nRT, nous indique en effet que PCO₂ augmente avec la température.

Dans ces conditions, nous imputons, en première approximation, la diminution de la constante de Henry à l'augmentation de PCO₂.

Notre étude à température ambiante a montré la stabilité de AmOHCO_{3(s)}, aux faibles pressions partielles de CO₂; nous vérifions ce résultat pour nos mesures à 20°C. Une augmentation de 10°C n'induit pas de changement de phase solide : les variations mesurées restent faibles à 30°C (voir Annexe 17 : Figures 1 et 2). Par contre, AmOHCO_{3(s)} est déstabilisé à partir de 40°C (voir Annexe 17 : Figure 3). Nous interprétons cette transformation par les influences conjointes de la température et de PCO₂. La variation de température est conjuguée, comme nous venons de le montrer, à une augmentation de la pression partielle de CO₂. La stabilité des solides d'américium-carbonate est régit par PCO₂ (Cf. § IV/A), et son augmentation est suffisante à 40°C pour stabiliser NaAm(CO₃)_{2(s)}.

Notre interprétation explique un changement de phase avec l'augmentation de la température. Toutefois, nous avons constaté une nouvelle transformation, à des températures plus élevées : AmOHCO_{3(s)} est à nouveau stable à 60°C (voir Annexe 17 : Figure 7). Un tel changement de solide n'est pas justifié par nos précédentes hypothèses. La stabilité du solide hydroxo-carbonate indique une diminution de la pression partielle de CO₂ en équilibre avec nos solutions d'américium. Nous expliquons cette évolution par une évolution des systèmes solide-liquides mesurés. Pour des températures élevées, que nous situons dans nos conditions à partir de 50°C, la fugacité du gaz carbonique est importante : il devient difficile de conserver l'étanchéité des flacons. Les systèmes mesurés ne sont plus alors fermés, et la pression partielle de CO₂ a tendance à s'équilibrer avec PCO₂ de l'atmosphère extérieure. Cette tendance est d'autant plus grande que la température imposée est élevée. Ainsi, les solutions d'américium avec leur PCO₂ constituent des systèmes pseudo-fermés, dont les échanges avec l'extérieur augmentent avec la température.

Ces échanges ont lieu lors des mesures de -lg[H⁺] et des prélèvements, qui nécessitent l'ouverture des flacons. Nous négligeons les fuites de CO₂, hors des flacons, pendant les durées de mise à l'équilibre.

L'influence de la température sur la solubilité du système Am(III) / Na⁺ / Cl⁻ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻, s'exerce donc essentiellement sur les équilibres carbonate. PCO₂ reste le paramètre qui régit la stabilité des différents solides américium-carbonate.

Nos différentes mesures permettent de suivre l'évolution de la solubilité des solides AmOHCO₃(s) et NaAm(CO₃)₂(s) en fonction de la température. Nous présentons Figures IV.14 et IV.15 les courbes calculées suivant nos résultats à différentes températures.

Figure IV.14 : Courbes ajustées de solubilité de NaAm(CO₃)₂(s) à différentes températures.

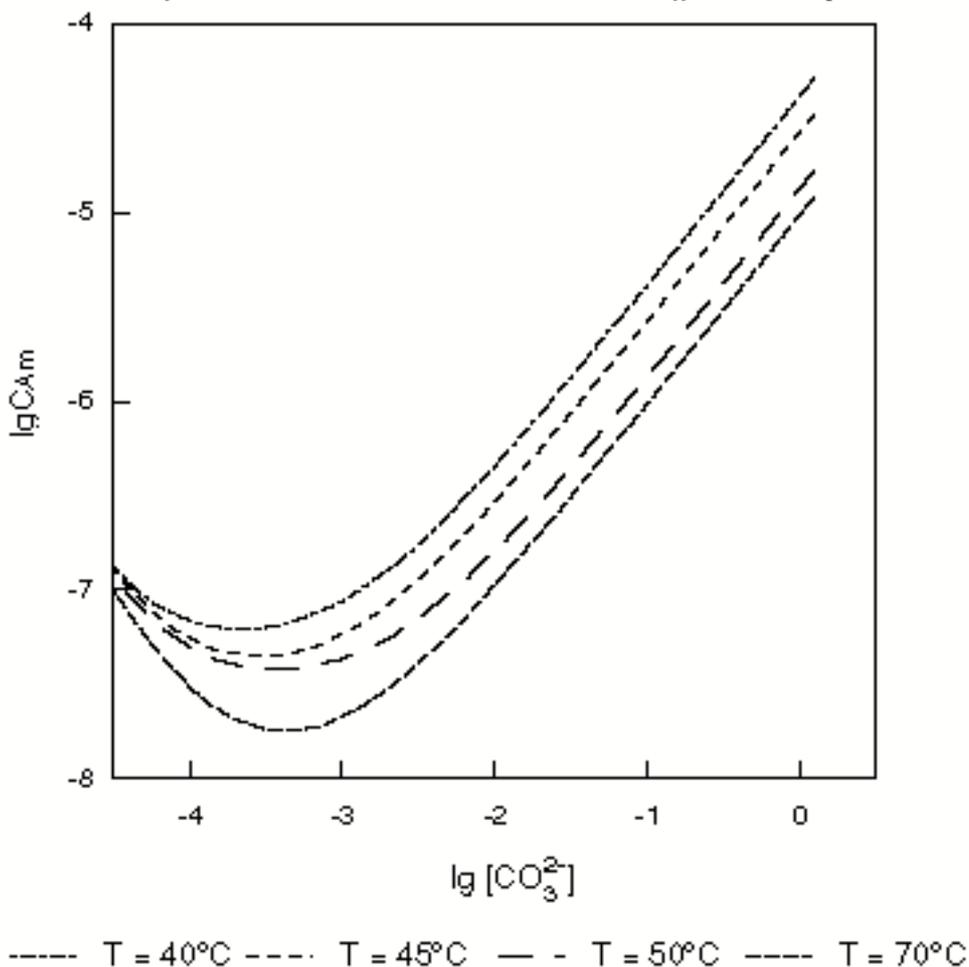
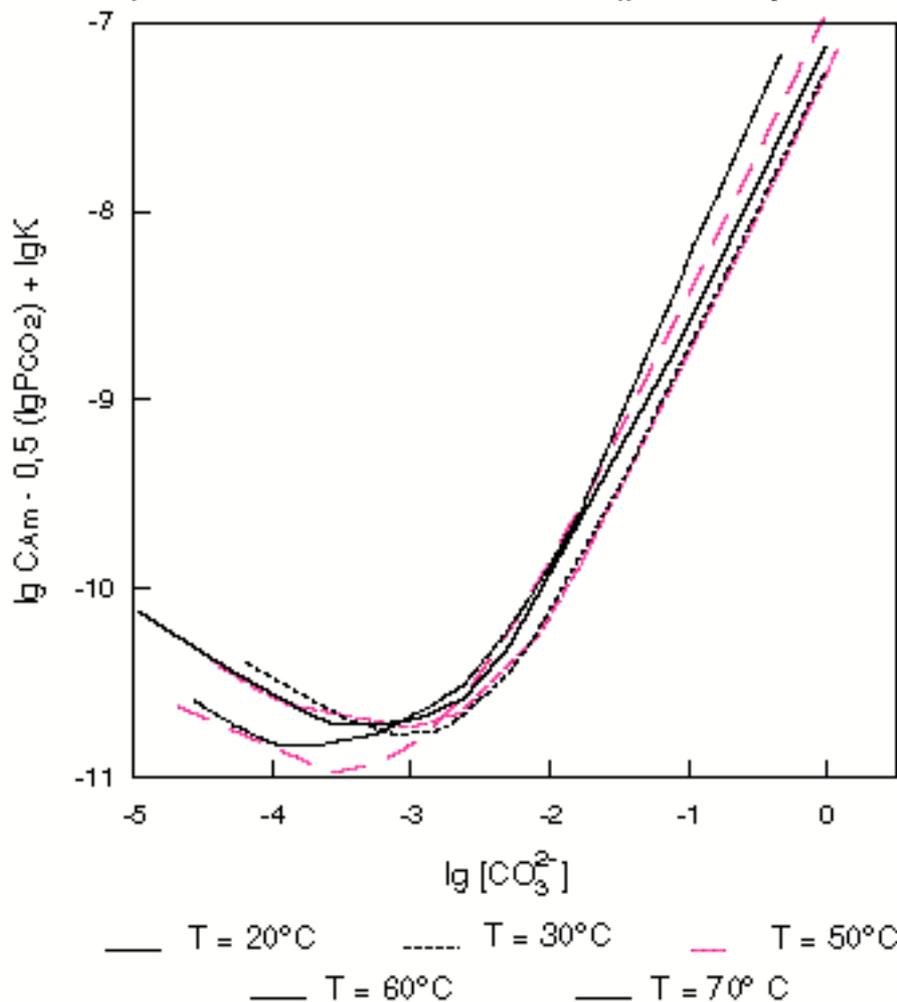


Figure IV.15 : Courbes ajustées de solubilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ à différentes températures.



Les variations de solubilité de $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ sont régulières en fonction de T : $\lg C_{\text{Am}}$ diminue en fonction de la température, quelque soit $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ (voir Figure IV.14). La solubilité de l'américium est réduite de 0,6 ordre de grandeur, pour une augmentation de 30°C . Cette différence s'atténue pour $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ inférieur à -4 . La solubilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ en fonction de la température (voir Figure IV.15) présente des variations plus faibles : $< 0,1$ ordre de grandeur pour une augmentation de 40°C . Nous constatons que les deux solides de Am(III)-carbonate ne présentent pas le même comportement en fonction de la température. En effet, la solubilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ diminue pour $\lg[\text{CO}_3^{2-}] < -3,5$, lorsque la température augmente; pour $\lg[\text{CO}_3^{2-}] > -3,5$, elle augmente avec la température. Ce comportement est en accord avec les calculs de Silva [SIL84]. La validité des calculs de Silva est liée à l'identification du solide stable, et prédit ici nos résultats lorsque $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ est stable. Toutefois, Silva ne tient pas compte d'un changement de solide, et ne peut alors prédire la solubilité de Am(III) aux différentes températures étudiées. D'autre part, la solubilité de $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ diminue avec l'accroissement de T : nous montrons ici que la température n'augmente pas toujours la dissolution des phases solides, en accord avec les mesures de Lemire sur la solubilité de $\text{KNpO}_2\text{CO}_3(\text{s})$ [LEM92]. Nous vérifions ainsi que la solubilité des actinides ne suit pas une tendance générale en fonction de la température, en accord avec les résultats de Nitsche [NIT85].

Nous avons vu que l'influence de la température s'exerce essentiellement sur les équilibres

carbonate, ce qui induit des changements de phases solides. La solubilité de Am(III) est ici contrôlée par $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ ou $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$, mais les variations ne sont pas très sensibles. La température est un paramètre influant sur la solubilité de l'américium, mais son influence est secondaire, vis-à-vis de PCO_2 ou du pH. Cette conclusion semble s'appliquer d'une façon générale à toutes les solubilités des actinides : Nitsche [NIT85] a mesuré des variations inférieures à 0,25 sur la solubilité de $\text{NpO}_2(\text{s})$ entre 25°C et 60°C. Les variations de solubilité de $\text{PuO}_2(\text{s})$, publiées par cet auteur, dépendent étroitement du pH, mais restent inférieures à 1 ordre de grandeur. De même, Lemire [LEM92] a mesuré les solubilités de $\text{KNpO}_2\text{CO}_3(\text{s})$ et déterminer des variations inférieures à 1 ordre de grandeur entre 30°C et 75°C. Les actinides sont des éléments peu solubles, et leur solubilité semble donc rester faible sur tout le domaine de température intéressant la géosphère.

Nous avons déterminé les valeurs de constantes d'équilibre apparentes, pour chaque équilibre de solubilité de Am(III), et aux différentes températures imposées. Nous pouvons alors suivre leur comportement en fonction de la température. Nous avons établi (Cf. §I/B) des développements de constantes d'équilibre en fonction de ΔT et $1/\Delta T$

$$R \ln K_T \cdot R \ln K_{T^0} + \left(\frac{\Delta H_{T^0}}{T^0} \right) \left(\frac{\Delta T}{T^0} \right) + \left(\frac{\Delta C_{p_{T^0}}}{2} - \frac{\Delta H_{T^0}}{T^0} \right) \left(\frac{\Delta T}{T^0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H_{T^0}}{T^0} - \frac{2}{3} \Delta C_{p_{T^0}} \right) \left(\frac{\Delta T}{T^0} \right)^3 + \Delta C_{p'_{T^0}} \frac{T^0}{6} \left(\frac{\Delta T}{T^0} \right)^3$$

$$R \ln K_T \cdot R \ln K_{T^0} - \Delta H_{T^0} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + T^0 \frac{\Delta C_{p_{T^0}}}{2} \Delta \left(\frac{1}{T} \right)^2 - \frac{T^0^3}{6} 2 \Delta C_{p_{T^0}} \Delta \left(\frac{1}{T} \right)^3 - \frac{T^0^4}{6} \Delta C_{p'_{T^0}} \Delta \left(\frac{1}{T} \right)^3$$

Nous traçons ici les différentes valeurs ajustées (log.) en fonction de ces deux grandeurs (Figures IV.16 à IV.19).

Figure IV.16 : constantes apparentes d'équilibre de solubilité de $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ à différentes températures, en fonction de ΔT .

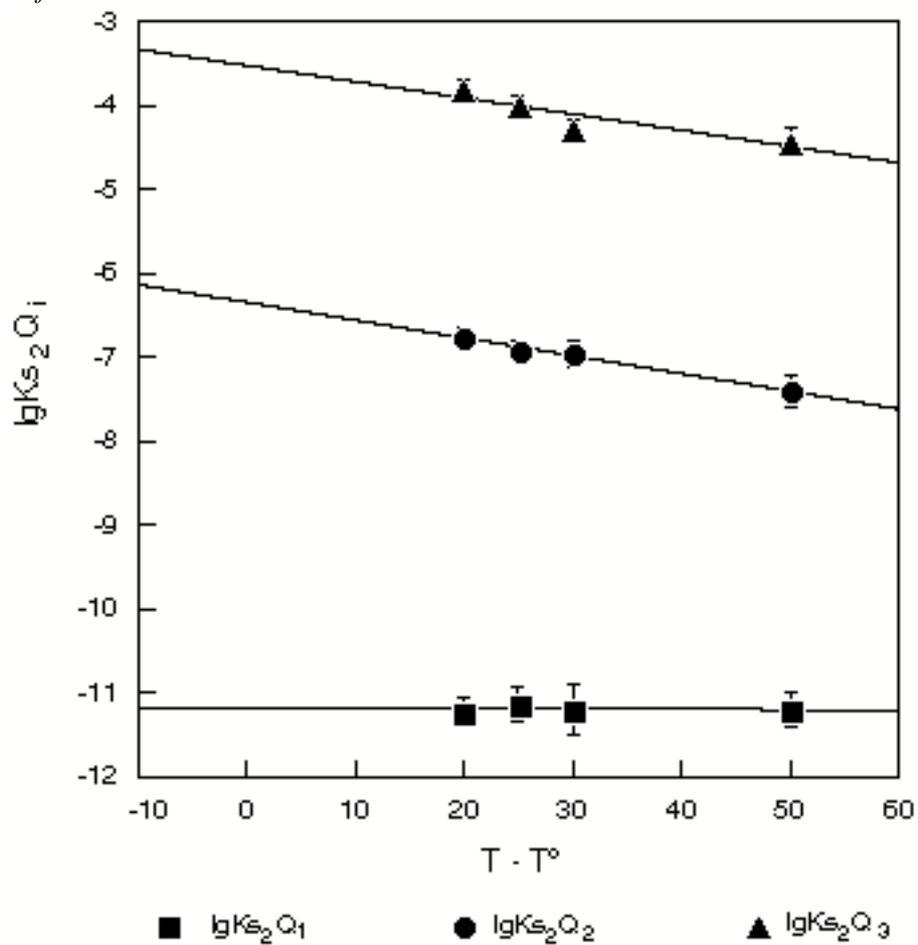


Figure IV.17 : constantes apparentes d'équilibre de solubilité de $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ à différentes températures, en fonction de $\Delta(1/T)$.

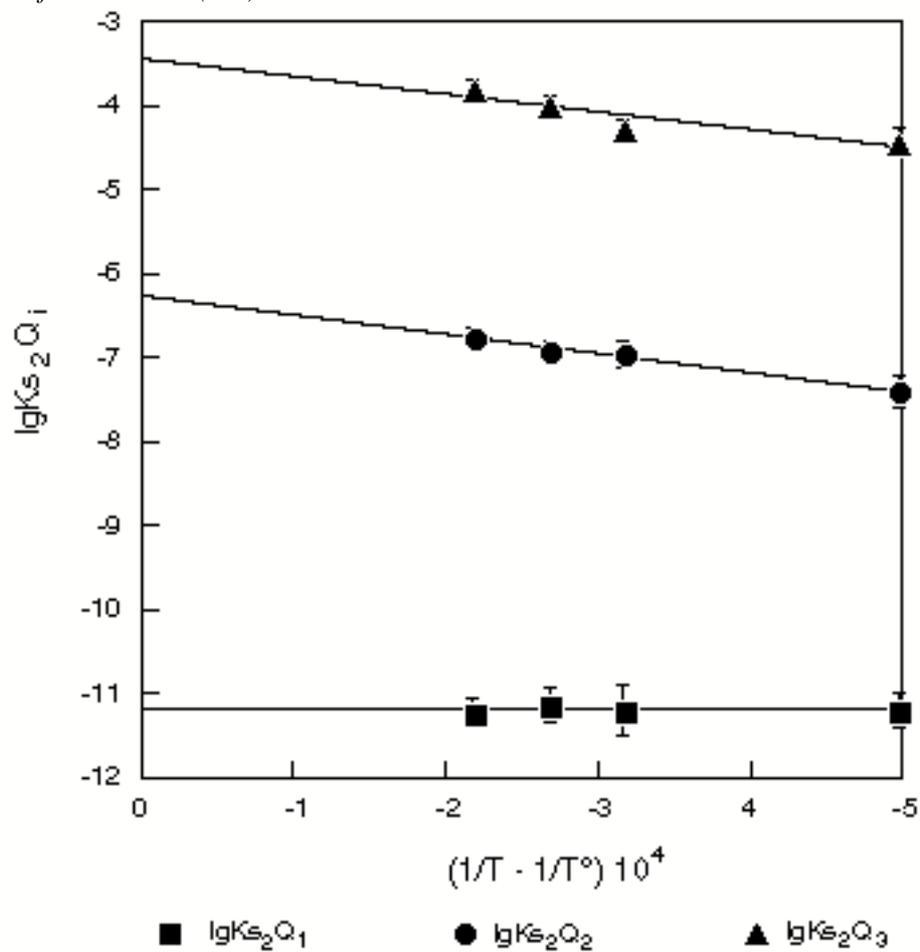


Figure IV.18 : constantes apparentes d'équilibre de solubilité de $AmOHCO_3(s)$ à différentes températures, en fonction de ΔT .

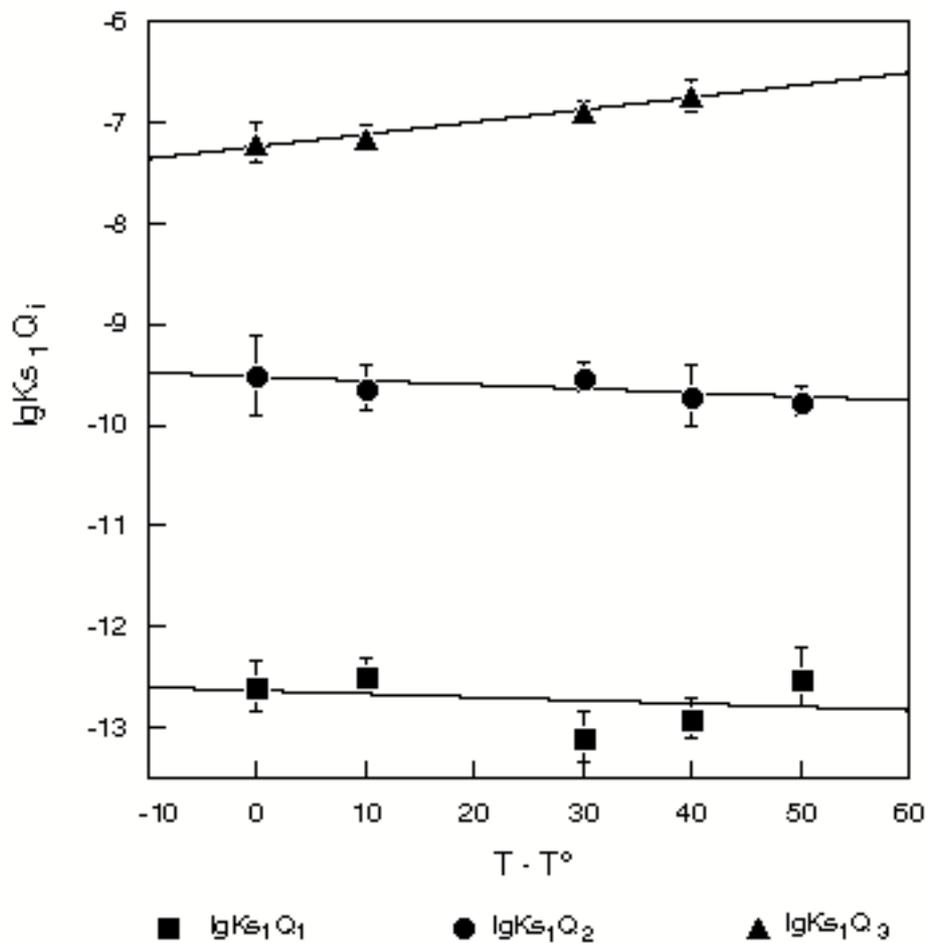
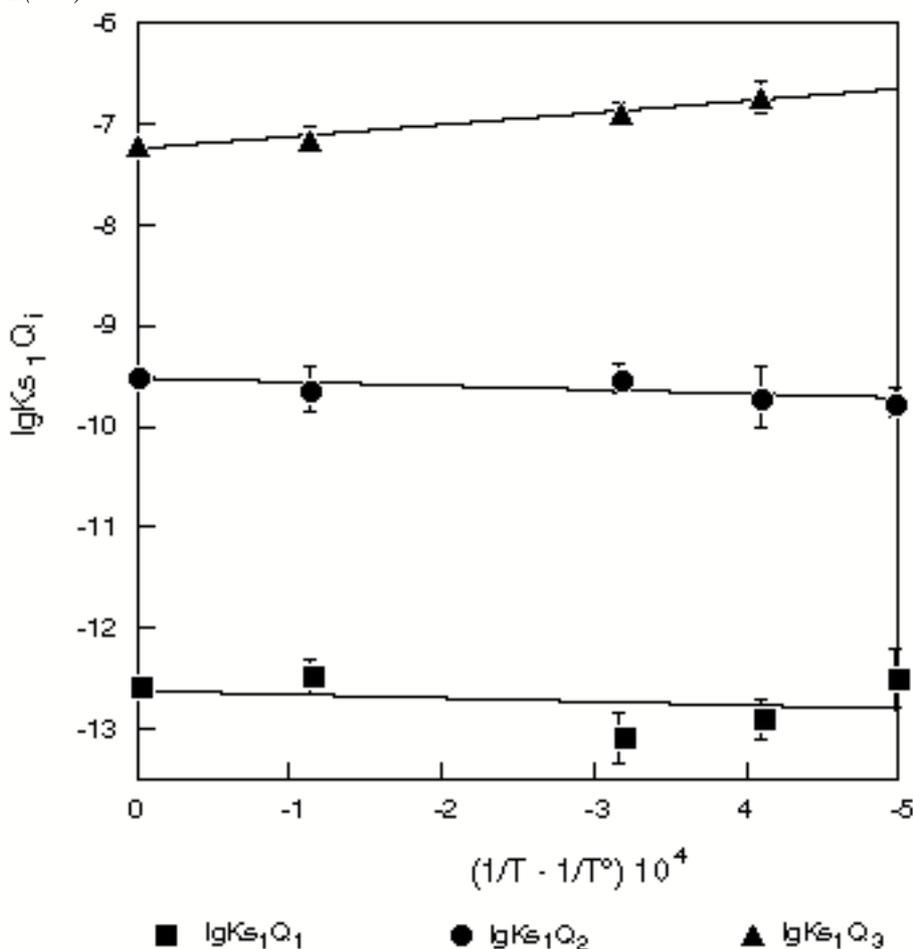


Figure IV.19 : constantes apparentes d'équilibre de solubilité de $AmOHCO_3(s)$ à différentes températures, en fonction de $\Delta(1/T)$.



Nous constatons que nos différentes mesures sont en première approximation alignées, en fonction de ΔT ou de $1/\Delta T$. Ce comportement est cohérent avec le premier ordre des développements des constantes d'équilibre (voir § I). Les mesures de solubilité sont généralement délicates, car elles dépendent du contrôle de nombreux paramètres : mise à l'équilibre, bilan de matière, spéciation ... Comme nous en avons discuté, les mesures à différentes températures amplifient les risques d'erreur : une erreur sur le pH et le bilan de matière, influe sur le calcul de $[CO_3^{2-}]$; une mauvaise séparation de la phase solide et une rétention des espèces en solution se répercutent sur le calcul de $C_{Am_{tot}}$. C'est pourquoi nous affectons à nos déterminations des constantes de solubilité, des incertitudes parfois élevées. Dans ce cas, nos mesures n'autorisent qu'une interpolation au premier ordre en T.

Le comportement des $K_s \Theta_i$, en fonction de T, n'est pas identique d'une constante d'équilibre à une autre. $\lg(K_{s1} \Theta_3)$ augmente avec la température (voir Figures IV.17 et IV.19), tandis que $\lg(K_{s2} \Theta_3)$ diminue. De la même façon, $\lg(K_{s2} \Theta_2)$ diminue et $\lg(K_{s1} \Theta_2)$ est constant. La différence de comportement de ces constantes avec T, devrait se refléter par la différence des enthalpies de formation des deux solides. Dans ce cas, il est possible d'interpoler la valeur des constantes de solubilité sur le domaine de température étudié.

Dans le cas d'un système solide-liquide correctement identifié, à toutes les températures étudiées, il

semble possible de calculer a priori la solubilité. Mais la température induit souvent des changements de phases solides, qui sont difficiles à prévoir indépendamment de l'expérience. Les hypothèses de calcul sont alors faussées, et les variations de solubilité avec la température ne peuvent plus être calculées. Dans ces conditions, les valeurs de solubilité ne peuvent pas être extrapolées en fonction de la température. Par ailleurs, l'influence de la température sur la solubilité des actinides en milieux carbonate, semble faible et les variations dues à une différence de température s'avèrent limitées à 1 ordre de grandeur. Le sens de ces variations dépend du solide contrôlant la solubilité.

Nous avons identifié trois solides, contrôlant la solubilité du système Am(III) / Na⁺ / Cl⁻ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻, en fonction de la température : Am(CO₃)_{1,5}(s), AmOHCO₃(s) et NaAm(CO₃)₂(s). Leur domaine de stabilité est essentiellement lié à la pression partielle de CO₂ en équilibre avec la solution d'américium-carbonate. L'influence de la température sur la solubilité mesurée reste faible, et semble essentiellement liée à la solubilité de CO₂(g). Les constantes d'équilibre de solubilité des deux solides obéissent à des développements au premier ordre, en ΔT ou en Δ(1/T).

Solubilité de l'américium en milieu Na⁺/Cl⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻ :
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[ALL82] : Allard B.

Actinides in perspective, Edelstein Eds. Pergamon Press p553 (1982)

[AGU91] : Aguilar M., Casas I., de Pablo J., Torrero M.E.

Effects of chloride concentration on the solubility of amorphous uranium dioxide at 25°C under reducing conditions
 Radiochim. Acta 52/53, 13-15 (1991)

[BAR85] : Bard A.J., Parsons R., Jordan J.

Standard potentials in aqueous solution.
 IUPAC. Marcel Dekker, NY (1985).

[BER84] : Bernkopf M., Kim J.I.

(thèse de l'université de Munich, RFA.) Institut für radiochemie technische, RCM 02884 (1984)

[BID82] : Bidoglio G.

Characterisation of Am(III) complexes with bicarbonate and carbonate ions at groundwater concentration levels. Radiochem. Radioanal. Lett. 53, 45-60 (1982)

[BOU83] : Bourges J.Y., Guillaume B., Koehly G., Hobart D.E., Peterson J.R.

Coexistence of Americium in four oxidation states in sodium carbonate - sodium bicarbonate medium.
 Inorg. Chem. 22, 1179-1184 (1983)

[BUP86] : Buppelmann K., Magirus S., Lierse C., Kim J.I.

Radiolytic oxidation of Americium(III) to Americium(V) and Plutonium(IV) to Plutonium(VI) in saline solution. J. of Less-Common Metals 122, 329-336 (1986)

[CAC89a] : Caceci M.S.

Computers in chemistry
 Anal. Chem. 61, n°20, 2324 (1989)

[CAC89b] : Caceci M.S.

A simple, performing diode array spectrophotometer
Computers Chem. 13, 33-38 (1989)

[CAP92] : Capdevila H.

Thèse de doctorat de l'université Paris XI Orsay France: Données thermodynamiques sur l'oxydoréduction du plutonium en milieux acide et carbonate. Stabilité de Pu(V). (1992)

[COL63] : Coleman J.S., Keenan T.K., Jones L.H., Carnall W.T., Penneman R.A.

Inorg. Chem. 2, 58-61 (1963)

[FEL89] : Felmy A.R., Rai D., Schramke J.A., Ryan J.L.

The solubility of Plutonium hydroxide in dilute solution and in high-ionic-strength chloride brines
Radiochim. Acta 48, 29-35 (1989)

[FEL90] : Felmy A.R., Rai D., Fulton R.W.

The solubility of AmOHCO₃(c) and the aqueous thermodynamics of the system Na⁺-Am³⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O
Radiochim. Acta 50, 193-204 (1990)

[FIR86] : Firsching H.F., Mohammadzadel J.

J. Chem. Eng. Data 31, 40 (1986)

[GRE86] : Grenthe I., Robouch P., Vitorge P.

Chemical equilibria in actinide carbonate systems
J. of Less-Common Metals 122, 225-231 (1986)

[GRE92] : Grenthe I., Fuger J., Konings R.J., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H.

Chemical thermodynamics of Uranium
NEA OECD, North Holland (1992)

[KAT86] : Katz J.J., Seaborg G.T., Morss L.R.

The chemistry of the actinide elements. vol.2, 910-914 Chapman and Hall (1986)

[KEE64] : Keenan T.K., Kruse F.H.

Potassium double carbonates of pentavalent neptunium, plutonium, and americium.
Inorg. Chem. 3, n°9, 1231-1232 (1964).

[KIM87] : Kim J.I., Lierse Ch., Buppelmann K., Magirus S.

Radiolytically induced oxidation reactions of actinide ions in concentrated salt solutions.
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 84, 603-612 (1987)

[LEM92] : Lemire R.J., Boyer G.D., Campbell A.B.

The solubilities of sodium and potassium dioxoneptunium(V) carbonate hydrates at 30, 50 and 75°C.
AECL, Whiteshell Laboratories, Pinawa, Manitoba, Canada. ROE 1L0. 1992.

[LUN82] : Lundqvist

Hydrophilic complexes of the actinides. I. Carbonates of trivalent Americium and Europium
Acta Chem. Scand. 36, 741-750 (1982)

[MAG85] : Magirus S., Carnall W.T., Kim J.I.

Radiolytic oxidation of Am(III) to Am(V) in NaCl solutions
Radiochim. Acta 38, 29-32 (1985)

[MAY83] : Maya L.

Inorg. Chem. 22, 2093 (1983)

- [MEI91a] : Meinrath G., Kim J.I.
The carbonate complexation of the Am(III) ion.
Radiochim. Acta 52/53, 29-34 (1991)
- [MEI91b] : Meinrath G., Kim J.I.
Solubility products of different Am(III) and Nd(III) carbonates.
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 28, 383-388 (1991)
- [MOS63] : Moskvina A.I., Gélétseanu J., Lapitskii A.V.
traduit de Doklady Akademii Nauk. SSSR 149, 611 (1963).
- [MOS71] : Moskvina A.I.
Soviet. Radiochem. 13, 694 (1971).
- [NEC94] : Neck V., Runde W., Kim J.I., Kanellakopoulos B.
Solid-liquid equilibrium reactions of Neptunium(V) in carbonate solution at different ionic strength.
Radiochim. Acta. 65, 29-37 (1994).
- [NIG54] : Nigon J.P., Penneman R.A., Staritzky E., Keenan T.K., Asprey L.B.
Alkali carbonates of Np(V), Pu(V) and Am(V).
J. Phys. Chem. 58, 403-404 (1954).
- [NIT85] : Nitsche H.
Temperature effects on the solubility and speciation of selected actinides.
Lawrence Berkeley Laboratory report 20387. 1985.
- [NIT87] : Nitsche H.
Effects of temperature on the solubility and speciation of selected actinides in near-neutral solution
Inorg. Chim. Acta 127, 121-128 (1987)
- [NIT89] : Nitsche H., Standifer E.M., Silva R.J.
Americium(III) carbonate complexation in aqueous perchlorate solution
Radiochim. Acta 46, 185-189 (1989)
- [NIT91] : Nitsche H.
Solubility studies of transuranium elements for nuclear waste disposal : principles and overview.
Radiochim. Acta 52/53, 3-8 (1991)
- [NIT92] : Nitsche H.
The importance of transuranium solids in solubility studies for nuclear waste repositories
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 257, 289-298 (1992)
- [PAS92] : Pashalidis I., Kim J.I., Lierse Ch., Sullivan J.C.
Effects of alpha-radiolysis on the chemical behaviour of Plutonium in concentrated NaCl solutions.
Radiochim. Acta 58/59, (1992)
- [PAS93] : Pashalidis I., Kim J.I., Lierse Ch., Sullivan J.C.
The chemistry of Pu in concentrated aqueous NaCl solution : effects of alpha self-radiolysis and interaction between hypochlorite and dioxoplutonium(VI)
Radiochim. Acta 60, 99-101 (1993)
- [RAO88] : Rao V.K., Mahajan G.R., Natarajan P.R.
The thermodynamics of complexation of trivalent americium by phosphate and carbonate in neutral aqueous solutions.
Lanthanide and Actinide Research 2, 347-361 (1988)
- [RIG89] : Riglet C.
Chimie du neptunium et autres actinides en milieu carbonate. Thèse de l'Université Paris 6 (1989)
- [ROB87] : Robouch P.
Thèse de l'université L. Pasteur Strasbourg France Contribution à la prévision du comportement de l'américium, du

plutonium et du neptunium dans la géosphère; données chimiques (1987)

[RUN92] : Runde W., Meinrath G., Kim J.I.

A study of solid-liquid phase equilibria of trivalent lanthanide and actinide ions in carbonate systems.
Radiochim. Acta 58/59, 93-100 (1992)

[SHI69] : Shiloh M., Givon M., Marcus Y.

A spectrophotometric study of trivalent actinide complexes in solution-III Americium with bromide, iodide, nitrate and carbonate ligands;
J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1807-1814 (1969)

[SIL84] : Silva R.J.

Temperature dependence of actinide solubilities and speciation. Proceeding and recommandations from a conference on the application of geochemical models.

U.S. Nuclear regulatory commission, Oakridge, Tenn. G.K. Jacobs and S.K. Whatly Eds.

[SIL84] : Silva R.J.

Temperature dependence of actinide solubilities and speciation.

Proceedings from a conference on the application of geochemical models to high-level nuclear waste repository assessment. Eds. Jacobs G.K., Whatley S.K. prepared for the U.S. Nuclear Regulatory Commission, Oak Ridge, Tennessee. 1984.

[SIL85] : Silva R.J.

Preparation, characterization and solubility product constant of AmOHCO₃

Americium and Curium chemistry and technology, 225-238 N.M. Edelstein et al. Eds. (1985)

[SIM74] : Simakin G.A., Volkov Yu.F., Visyashcheva G.I., Kapshukov I.I., Baklanova P.F., Yakovlev G.N.

Carbonate compounds of pentavalent actinides with alkali metal cations-II- preparation of carbonate compounds of Np(V), Pu(V), and Am(V) from K₂CO₃ solution by electrochemical reduction.

trans. from Radiokhimiya 16, n°6, 859-863 (1974).

[STAD88] : Stadler S., Kim J.I.

Hydrolysis reactions of Am(III) to Am(V)

Radiochim. Acta 44/45, 39-44 (1988)

[STAN88] : Standifer E.M., Nitsche H.

First evidence for hexagonal AmOHCO₃

Lanthanide and Actinide Research 2, 383-384 (1988)

[STU81] : Stumm W., Morgan J.J.

Aquatic chemistry

Ed. J. Wiley & son. Wiley-interscience publication N.Y. 1981.

[TAR92] : Tardat-Henry M.

Chimie des eaux

Ed. Le griffon d'argile. Quebec, Canada. 1992.

[VIT92] : Vitorge P.

Am(OH)₃(s), AmOHCO₃(s), Am₂(CO₃)₃(s) stabilities in environmental conditions.

Radiochim. Acta 58/59, 105-107 (1992)

[VOL74] : Volkov Yu.F., Kapshukov I.I., Visyashcheva G.I., Yakovlev G.N.

Carbonate compounds of pentavalent actinides with alkali metal cations.

Trans. Radiokhimiya 16, 863-867 (1974)

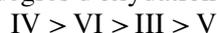
[WOL88] : Wolf A.V., Brown M.G., Prentiss P.G.

Concentrative properties of aqueous solutions : conversion tables.

CRC Handbook of chemistry and physics. Weast R.C. ed. (1988-1989)

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de la gestion des déchets radioactifs, le but de ce travail était de préciser l'influence des chlorures sur la chimie des radioéléments. Compte tenu de leur radiotoxicité, nous avons choisi d'étudier le neptunium, le plutonium et l'américium, aux différents degrés d'oxydation susceptibles d'être stables dans l'environnement. L'analyse critique de la bibliographie confirme la faible stabilité de complexes chlorure d'actinides. Ces complexes ont souvent été mis en évidence par des techniques de partage qui aboutissent à l'ordre classique de réactivité des différents degrés d'oxydation des ions actinides :



Le faible pouvoir complexant des chlorures rend difficile la distinction entre l'influence des coefficients d'activité liés au milieu et les effets propres à la complexation. Pour les corrections d'activité sur les constantes de complexation d'actinides M^{z+} en milieu chlorure, il est en principe non-cohérent avec la spéciation d'utiliser les mesures de coefficients d'activité moyens, γ_{\pm} , qui sont la principale source de données sur les coefficients d'activité. Ainsi, les coefficients empiriques ($\Delta\epsilon$) de la Théorie de l'Interaction Spécifique, publiés en milieux chlorure, ne peuvent être directement utilisés car ils intègrent grossièrement les effets liés à la formation de complexes faibles. Une façon de traiter ce problème est d'utiliser, pour les chlorures, les coefficients de la T.I.S., ϵ , du milieu perchlorate (non-complexant) [GRE92]. Pour utiliser les données classiques de coefficient d'activité moyen, nous avons proposé une méthode approchée prenant explicitement en compte la formation de complexes faibles. Aussi avons-nous développé des expressions de coefficients d'activité moyen, γ_{\pm} , pour un électrolyte faible, à partir de l'équation de Gibbs-Duheim. Ce calcul reste approximatif vis-à-vis de la spéciation, car il ne prend pas en compte plusieurs complexes à la fois, à cause de problèmes numériques. Nous en avons néanmoins déduit une expression étendue de la T.I.S. qui rend mieux compte des mesures aux fortes concentrations, mais introduit un nouveau paramètre empirique qui complique l'application de ce nouveau développement. ϵ_1 , ϵ_2 et β sont calculés par régression à partir des γ_{\pm} . On trouve que ces deux paramètres sont corrélés, ce qui rend délicat le calcul et l'interprétation des résultats. Ce n'est pas étonnant, car il n'y a pas de raison thermodynamique de distinguer ϵ et β . En principe, les ϵ des complexes chlorure d'actinides peuvent être déduits des constantes de formation. Cela suppose que les incertitudes des $\beta_i(I)$ soient inférieures à l'influence des coefficients d'activité, $\Delta\lg\gamma(I)$. Notre analyse bibliographique a montré que ce n'est généralement pas le cas. Nous avons donc évalué en première approximation des valeurs de ϵ en milieu chlorure, en mettant en évidence et en exploitant quelques propriétés telles que leur couplage avec la charge des ions.

Quelques données de la littérature indiquent que les spectres d'absorption des actinides au degré d'oxydation quatre ou six sont sensibles à la complexation par les chlorures. Les variations spectrales d'Am(III) sont par contre difficilement perceptibles ; nous l'avons confirmé expérimentalement ainsi que pour Pu(III) jusqu'à $[Cl^-] < 5$ M. On interprète généralement cette absence de variation spectrale par la formation de complexe chlorure "sphère externe". S'il est assez logique effectivement de supposer que le

spectre d'absorption de la lumière est surtout sensible à la "sphère interne" du cation, nous avons montré par calcul d'équilibre chimique et expérimentalement que la constante de formation mesurée reste la même que celle mesurée par d'autres techniques (extraction liquide-liquide par exemple).

Par spectrophotométrie d'absorption, nous avons mis en évidence les complexes chlorure PuCl^{3+} , PuCl_2^{2+} , PuO_2Cl^+ , $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^0$. Nous avons mesuré leur constante de formation et proposé leur valeur standard (extrapolation à force ionique nulle). Nous avons également observé d'autres espèces en milieux chlorure plus concentrés auxquelles nous avons attribué les stoechiométries suivantes : PuCl^{2+} , PuCl_2^+ , PuCl_3^+ , PuCl_4^0 et $\text{PuO}_2\text{Cl}_3^-$. Pour maintenir des solubilités compatibles avec la technique utilisée, nous avons travaillé en milieu acide.

Dans les conditions susceptibles d'exister dans l'environnement d'un stockage, les actinides sont généralement peu solubles ; pour nous rapprocher de ces conditions, nous avons choisi d'utiliser une méthode de solubilité. Compte tenu des connaissances acquises sur les phases solides, la suite de l'étude s'intéresse à l'influence des chlorures sur l'américium en présence d'anions compétiteurs hydroxo-carbonate. Avant d'aborder cette étude, nous avons vérifié un certain nombre d'outils méthodologiques qui nous servent à interpréter l'influence de la température sur nos mesures de solubilité.

La température des eaux souterraines jusqu'à quelques centaines de mètres de profondeur, est généralement supérieure de quelques dizaines de degrés par rapport aux conditions standard. Les constantes d'équilibre dépendent de la température (*nous négligeons l'influence de la pression qui reste faible dans ces conditions*). Dans les conditions de la chimie en solution à pression atmosphérique, cette influence reste faible : l'énergie thermique à température ordinaire est inférieure à l'énergie des liaisons chimiques. De même que nous avons pris en compte l'influence de la force ionique sur les mesures de constantes d'équilibre, nous avons construit des équations qui interpolent les constantes d'équilibre en fonction de la température. Afin de prendre en compte l'influence de T sur les constantes d'équilibre redox et de formation, nous avons proposé des équations empiriques sous forme de développements de Taylor en T (ou $1/T$) de ΔG (ou ΔH). Nous nous sommes appliqués à rester cohérent avec les bases de données thermodynamiques existantes, par l'utilisation des données d'enthalpies, d'entropies et de capacités calorifiques répertoriées. L'enthalpie ou l'entropie composent les termes de premier ordre des corrections de température proposées; la capacité calorifique n'intervient qu'à partir du second ordre. A partir des relations différentielles classiques de la thermodynamiques, nous avons proposé des développements empiriques similaires en fonction de T, pour l'enthalpie, l'entropie et la capacité calorifique. La validité de chacun des termes des développements proposés a été discuté, suivant les approximations d'ordre 0 (entropie nulle), d'ordre 1 (enthalpie et entropie indépendantes de T, capacité calorifique nulle), d'ordre 2 (capacité calorifique indépendante de T). Compte tenu du domaine de température exploré et de la précision des mesures, une approximation au premier ordre est le plus souvent satisfaisante. L'effet des capacités calorifiques est ainsi à peine perceptible, ce qui ne permet donc pas de le mesurer précisément par ce type d'approche.

Nous avons couplé les influences de la force ionique et de la température, en utilisant la théorie de l'interaction spécifique. En exploitant des données de coefficients d'activité moyens à différentes

températures, nous avons montré empiriquement que les variations avec T des coefficients d'interaction spécifique, ϵ , sont faibles et peuvent être modélisées par une équation du second ordre en T; néanmoins, là encore leur comportement reste correctement décrit par une régression linéaire en T. Le choix de cette approximation détermine le domaine de validité (°C) du calcul d'interpolation. Nous en avons alors déduit un développement des constantes d'équilibre (ib. ΔG) en fonction de I et de T. En utilisant la réciprocity de notre calcul en fonction de T puis de I, nous avons démontré l'influence de I sur l'entropie. Les relations thermodynamiques entre fonctions thermodynamiques et la T.I.S. nous ont alors permis de proposer des équations correctrices de la force ionique pour l'enthalpie et l'entropie (l'influence de I est négligée pour la capacité calorifique).

Nous avons ainsi proposé un système d'équations, qui permet d'extrapoler les constantes thermodynamiques à différentes forces ioniques (avec au minimum deux données en fonction de I), et à différentes températures (avec au minimum une mesure supplémentaire à une température différente). Ce système constitue un outil adapté au traitement des données en solution, et exploite les données répertoriées dans les bases de données thermodynamiques. Néanmoins, un important travail reste à entreprendre en ce qui concerne la détermination des enthalpies, entropies (voire capacités calorifiques) des espèces d'actinides en solution.

Pour étudier l'influence des chlorures en compétition avec le système hydroxo-carbonate, nous avons exploité les acquis du laboratoire sur la stabilité du solide $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ en milieu hydroxo-carbonate [ROB87]. Nous avons choisi de mesurer la solubilité de ce solide en milieu $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 0,1$ ou 4 mol/l .

Le premier résultat est la mise en évidence de l'auto-oxydation radiolytique de Am(III) en Am(V). Cette oxydation, due aux produits de radiolyse des chlorures, entraîne une augmentation de la solubilité de l'américium de 2 à 3 ordres de grandeurs, ce qui l'amène à une valeur très voisine de celle de Np(V). Ces résultats sont cohérents avec nos calculs thermodynamiques et avec les mesures de Stadler et col. [STA88] qui ont trouvé une oxydation radiolytique de l'américium et du plutonium en milieu hydroxydes, avec $[\text{NaCl}] = 5 \text{ mol/l}$. Nous observons cette auto-oxydation radiolytique de l'américium pour une concentration de chlorure $[\text{NaCl}] = 4 \text{ mol/l}$ (mais pas $0,1 \text{ M}$) et pour une activité $\cdot 0,4 \text{ Ci/l}$ (inférieure à celle utilisée par Stadler et col.). En stabilisant ainsi ce degré d'oxydation instable en solution de l'américium, nous avons pu étudier les équilibres de formation des espèces carbonate de Am(V) et constaté que les valeurs des constantes de ces équilibres sont voisines de celles de Np(V) mesurées au laboratoire [GRE86, RIG89].

Nous avons réduit Am(V) par ajout de fer métallique, ce qui a permis de confirmer l'interprétation précédente et d'étudier la complexation de Am(III) dont la solubilité mesurée est effectivement plus faible que celle de Am(V). La solubilité mesurée est alors voisine de celle que nous avons trouvée en milieu $\text{NaCl } 0,1\text{M}$. Quatre solides hydroxo-carbonate peuvent contrôler la solubilité de Am(III) [VIT92]. Nous avons interprété nos mesures en fonction de la pression partielle de CO_2 en équilibre avec chaque solution, et en fonction de la concentration de carbonate libre en solution. Nous avons ainsi mis en évidence que P_{CO_2} est l'unique paramètre contrôlant la phase solide Am(III)-OH- CO_3 : $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ et $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ contrôlent la solubilité, respectivement pour $\lg(P_{\text{CO}_2}) \leq -2$ et $\lg(P_{\text{CO}_2}) > -2$. Nos conclusions ont abouti à la

réinterprétation de certaines mesures précédentes.

Nos mesures de solubilité de Am(III) en milieux $\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ où $[\text{NaCl}] = 0,1$ et 4 mol/l ont été comparées aux mesures de solubilité de $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ réalisées par Robouch [ROB87] en milieux $\text{Na}^+/\text{ClO}_4^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. Nous avons ainsi montré que l'influence des chlorures à $0,1 \text{ mol/l}$ est négligeable, et ne peut être distinguée de celle des coefficients d'activité. Nos mesures réalisées à $[\text{NaCl}] = 4 \text{ mol/l}$ montrent une augmentation de la solubilité vraisemblablement due à la formation de complexes mixtes chloro-carbonate. Les valeurs de constantes des équilibres de solubilité sont déterminées pour $[\text{NaCl}] = 0,1$ et 4 mol/l .

Nous avons enfin étudié l'influence de la température, de 20°C à 70°C , sur la solubilité de Am(III) en milieux $\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, en tenant compte des contraintes liées aux systèmes carbonate (étanchéité) et chlorure (oxydation). Nos mesures ont mis en évidence de multiples changements de phases solides en fonction de la température. Nous avons ainsi proposé les domaines de stabilité, en fonction de P_{CO_2} , $[\text{CO}_3^{2-}]$ et T° , des solides $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$, $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ et $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$. Les valeurs de constantes d'équilibre ajustées à chaque température suivent un développement du premier ordre en fonction de $1/T$. En utilisant les équations proposées précédemment, nous calculons les valeurs d'enthalpie des équilibres de solubilité étudiés.

Cette étude a donc permis de mettre en évidence la faible influence des chlorures dans la plupart des eaux naturelles susceptibles d'être en contact avec un stockage de déchets radioactifs. Les corrections de force ionique sont alors suffisantes pour tenir compte de leur influence sur la chimie des radioéléments. Nous avons néanmoins pris en compte l'hypothèse d'un stockage en milieu salin, et établi des constantes de formation de complexes chlorure d'actinides pour des solutions concentrées. Dans ce dernier cas, nous avons montré que l'influence des chlorures sur la chimie des radioéléments est essentiellement due aux effets de radiolyse oxydante.

LISTE DES FIGURES

- Fig. I.1 :** coefficients d'interaction spécifique publiés [GRE92] en fonction de la charge du cation M .
- Fig. I.2 :** Comparaison des termes de Debye-Hückel (TIS), calculés pour des électrolytes MX , avec M chargé $3+$ et $4+$.
- Fig. I.3 :** Comparaison des termes d'interaction spécifique de la TIS, et de la TISef.
- Fig. I.4 :** Calcul du coefficient d'activité moyen de $ThCl_4$. Comparaison des résultats obtenus en utilisant les théories de Pitzer, de la TIS et du modèle de la TIS étendu pour un électrolyte faible (TISef).
- Fig. I.5 :** Influence de la force ionique et de la température sur la capacité calorifique de l'équilibre $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$
- Fig. I.6,7,8 :** Comparaison de l'influence des différents termes empiriques des équations (8, 10) et application au comportement de l'enthalpie libre G . Exemple : données de $UO_2(cr)$
- Fig. I.9a,b :** Calcul de la constante d'équilibre et de l'enthalpie libre de l'équilibre $UO_2^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2CO_3(aq)$ en fonction de la température
- Fig. I.10 :** Influence de la température sur le coefficient d'activité moyen de $SrCl_2$.
- Fig. I.11 :** Influence de la température sur le terme de Debye-Hückel, D , employé dans la TIS, à différentes forces ioniques.
- Fig. I.12 :** Coefficients d'interaction spécifiques de la TIS, en fonction de la température.
- Fig. II.1a,b,c** Critique bibliographique : exemple.
- Fig. III.1 :** spectres d'absorption de $Pu(VI)$ en milieux ($HClO_4$ 1 M + HCl x M).
- Fig. III.2 :** spectres d'absorption de $Pu(VI)$ en milieux ($HClO_4$ 1 M + HCl x M).
- Fig. III.3 :** suivi de l'absorbance molaire de $Pu(VI)$ à trois longueurs d'onde, en fonction de la concentration en chlorure.
- Fig. III.4 :** mesures d'absorbance de $Pu(VI)$ à 838 nm, à différentes concentrations $C_{Pu(VI)}$
- Fig. III.5 :** Mesures d'absorbance molaire de $Pu(VI)$ en fonction de $\ln[Cl^-]$ à partir des mesures d'absorbance réalisées à $I = 2,2$ m.
- Fig. III.6 :** Mesures de l'absorbance molaire de $Pu(VI)$ en fonction de $\ln[Cl^-]$ à partir des mesures d'absorbance réalisées à $I = 3,5$ m.
- Fig. III.7 :** Influence du coefficient d'extinction molaire ϵ_1 (PuO_2Cl^+) à 838 nm ($I = 3,5$ m), sur le calcul de β_1 .
- Fig. III.8 :** Influence de la valeur de constante de formation β_1 ($I = 3,5$ m), sur le calcul du coefficient d'extinction molaire ϵ_1 (PuO_2Cl^+) à 838 nm ($I = 3,5$ m).
- Fig. III.9 :** Influence du coefficient d'extinction molaire ϵ_1 (PuO_2Cl^+) à 838 nm ($I = 2,2$ m), sur le calcul de β_1 .
- Fig. III.10 :** Influence de la valeur de constante de formation β_1 ($I = 2,2$ m), sur le calcul du coefficient d'extinction molaire ϵ_1 (PuO_2Cl^+) à 838 nm ($I = 2,2$ m).
- Fig. III.11 :** régression de la TIS appliquée à la constante de formation de PuO_2Cl^+
- Fig. III.12 :** ajustement de $\lg\beta_2^\circ$ et $\Delta\epsilon$ (TIS) associé, par la régression de la T.I.S., à partir des mesures d'absorbance à 844 nm, réalisées à force ionique variable.

- Fig. III.13 :** *Ajustement de $\lg\beta_2^\circ$ et $\Delta\epsilon$ (TIS) associé, en fonction du coefficient d'extinction molaire de $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$ à 844 nm.*
- Fig. III.14:** *spectres d'absorption de Pu(III) en milieux $[\text{HCl}]$ 4M et 11,6M, comparés au spectre de Pu(III) en milieu de référence HClO_4 1 M.*
- Fig. III.15 :** *mesures de l'absorbance molaire de Pu(III) à 600 nm, en milieux HCl à différentes concentrations.*
- Fig. III.16 :** *spectres d'absorption de Pu(IV) en milieux HCl , comparés avec le spectre de Pu(IV) en milieu de référence HClO_4 2 M*
- Fig. III.17 :** *Evolution de l'absorbance molaire de Pu(IV) en fonction de $[\text{HCl}]$, avec $[\text{HClO}_4]$ 2 M en référence.*
- Fig. III.18 :** *spectres d'absorption de Pu(IV) en milieux $\text{H}^+(\text{ClO}_4^-; \text{Cl}^-)$ à $I = 3,2$ m.*
- Fig. III.19 :** *Mesures de l'absorbance molaire de Pu(IV) à 654 nm et 700 nm, à $I = 3$ Met à différentes concentrations $C_{\text{Pu(IV)}}$. Mise en évidence des complexes PuCl^{3+} et PuCl_2^{2+} .*
- Fig. III.20 :** *mise en évidence de PuCl_2^{2+} à 654 et 700 nm, à $I = 4$ M.*
- Fig. III.21 :** *mesure de l'absorbance molaire de Pu(IV) à 654 et 700 nm à force ionique variable.*
- Fig. III.22 :** *extrapolation à force ionique nulle de $\lg\beta_1$ (TIS); comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature.*
- Fig. III.23 :** *extrapolation à force ionique nulle de $\lg\beta_2/\beta_1$ (TIS); comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature.*
- Fig. III.24 :** *spectre d'absorption de Am(III) en milieux HClO_4 0,2 M; $\text{Na}^+(\text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-)$ 3 M.*
- Fig. III.25 :** *spectres d'absorption de Np(V) en milieu $[\text{NaCl}]$ 4 M, comparé au spectre de Np(V) en milieu de référence HClO_4 1 M.*
- Fig. IV.1 :** *Diagramme de prédominance des solides d'américium trivalent, en milieux $\text{Na}^+/\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. $[\text{NaCl}] = 0,1\text{M}$ et 4M.*
- Fig. IV.2 :** *Evaluation de l'influence des coefficients d'activité sur la solubilité de $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5(s)}$. Extrapolation des résultats de Robouch [ROB87] aux milieux NaCl étudiés dans ce travail.*
- Fig. IV.3 :** *Diagramme de Pourbaix de l'américium à $\text{PCO}_2 = 10^{-3,5}$ atm : stabilité de Am(V) en milieu carbonate. $C_{\text{Am}} \leq 10^{-8}$ M; $I = 4,36$ m.*
- Fig. IV.4 :** *mesures de la solubilité de l'américium en milieux $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ en conditions oxydantes ($I = 4\text{M NaCl}$), puis réductrices (Fe).*
- Fig. IV.5 :** *Résultats expérimentaux, comparés aux courbes de solubilité des solides $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5(s)}$ et $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3(s)$: identification de Am(V).*
- Fig. IV.6 :** *Solubilité de Am(III) en milieux $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ avec $I = 4$ M (NaCl). Influence de PCO_2*
- Fig. IV.7 :** *Dispersion des résultats ajustés par rapport aux mesures suivant les solides $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5(s)}$ et $\text{AmOHCO}_3(s)$: corrélation en fonction de $\lg\text{pCO}_2$.*
- Fig. IV.8 :** *mesures de la solubilité de $\text{AmOHCO}_3(s)$ en milieux $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. Influence des chlorures. ($K = (K_e^2 K_p^2)^{0,5}$)*

- Fig. IV.9 :** *mesures de solubilité de Am(III) réalisées à 70°C. Contrôle de la solubilité par différents solides Am-CO₃(s) en fonction du temps de mise à l'équilibre (solide initial : Am(CO₃)_{1,5}(s)). ($K = (K_e^2 K_p^2)^{0,5}$)*
- Fig. IV.10 :** *Solubilité de Am(III) à 40° et 60°C . Mise en évidence du changement de solide stable.*
- Fig. IV.11 :** *Influence de PCO₂ sur la solubilité de Am(III) à 60°C . Identification de AmOHCO₃(s).*
- Fig. IV.12 :** *Solubilité de AmOHCO₃(s) à 20°C. Influence de PCO₂.*
- Fig. IV.13 :** *constante de Henry en fonction de la température.*
- Fig. IV.14 :** *Courbes ajustées de solubilité de NaAm(CO₃)₂(s) à différentes températures.*
- Fig. IV.15 :** *Courbes ajustées de solubilité de AmOHCO₃(s) à différentes températures.*
- Fig. IV.16 :** *constantes apparentes d'équilibre de solubilité de NaAm(CO₃)₂(s) à différentes températures, en fonction de ΔT.*
- Fig. IV.17 :** *constantes apparentes d'équilibre de solubilité de NaAm(CO₃)₂(s) à différentes températures, en fonction de Δ(1/T)*
- Fig. IV.18 :** *constantes apparentes d'équilibre de solubilité de AmOHCO₃(s) à différentes températures, en fonction de ΔT.*
- Fig. IV.19 :** *constantes apparentes d'équilibre de solubilité de AmOHCO₃(s) à différentes températures, en fonction de Δ(1/T).*

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I/I :** Domaines de prédominance des termes empiriques de l'équation (8), pour la capacité calorifique.
- Tableau I/II :** Développements de fonctions thermodynamiques en séries de Taylor, en $\Delta T = T - T^\circ$.
- Tableau I/III :** Valeurs de l'entropie, de l'enthalpie, de la capacité calorifique et de sa dérivée de l'équilibre $UO_2^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2CO_3(aq)$.
- Tableau I/IV :** Coefficients ε et $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{T^\circ}$ ($= \varepsilon'$) de l'équation (23), calculés à partir de mesures de γ_{\pm} publiées, et de mesures de potentiels redox, en fonction de la température.
- Tableau II/I :** compilation des constantes de formation des complexes chlorure des actinides trivalents.
- Tableau II/II :** compilation des constantes de formation des complexes chlorure des actinides tétravalents.
- Tableau II/III :** compilation des constantes de formation des complexes chlorure des actinides pentavalents.
- Tableau II/IV :** compilation des constantes de formation des complexes chlorure des actinides hexavalents.
- Tableau III/I :** valeurs ajustées de la constante de formation de PuO_2Cl^+
- Tableau III/II :** constantes de complexation de Pu(IV) par les chlorures, en milieu $H^+; (ClO_4^-, Cl^-)$.
- Tableau III/III :** Calcul des constantes d'équilibre de U, Np, Pu, Am à différents milieux chlorure, par la TIS, à partir des $\Delta\varepsilon(i, Cl^-)$ calculés (voir Annexe 3) ou déterminés par les résultats de spectrophotométrie.
- Tableau IV/I :** Valeurs ajustées des constantes $Ks\beta_i$ de Am(V) en milieu $Na^+/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ avec $[NaCl] = 4 \text{ mol.l}^{-1}$. Le produit de solubilité Ks est ajusté dans le cas où le solide stable est $NaAmO_2(CO_3)(s)$.
- Tableau IV/II :** extrapolation à force ionique nulle des constantes d'équilibre de Am(V) en milieu $Na^+/Cl^-/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ par la TIS.
- Tableau IV/III :** Valeurs ajustées des constantes d'équilibre en milieu $Am(III)/Na^+/Cl^-/HCO_3^-/CO_3^{2-}$.

- Tableau IV/IV :** *extrapolation à force ionique nulle des constantes d'équilibre de Am(III) en milieux $\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (hypothèse 1) par la TIS, à partir des mesures à NaCl 0,1M et 4M. Mise en évidence de complexe chlorure.*
- Tableau IV/V :** *constantes d'équilibre de Am(III) en milieux carbonate à force ionique nulle. Comparaison avec quelques valeurs de la littérature.*
- Tableau IV/VI :** *récapitulatif des résultats sur la solubilité de Am(III) en milieux $\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$.*
- Tableau IV/VII :** *pK des tampons carbonate ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) et phosphates ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) à différentes températures, et à force ionique NaCl 4M.*
- Tableau IV/VIII :** *temps de mise à l'équilibre des solutions d'américium, aux différentes températures.*
- Tableau IV/IX :** *Valeurs ajustées à différentes températures des constantes d'équilibre de solubilité de Am(III) en milieux $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$. Le solide stable identifié est ici $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$.*
- Tableau IV/X :** *Valeurs ajustées à différentes températures des constantes d'équilibre de solubilité de Am(III) en milieux $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$. Le solide stable identifié est ici $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$.*