

Annexe 1 - Extrapolation des constantes d'équilibre aux conditions standards

Constituer un ensemble de données thermodynamiques tel que les constantes d'équilibre K (ou ΔG) nécessite avant tout d'utiliser les données de la littérature. Or les différents travaux discutés dans ce travail présentent des valeurs de constante de complexation β_n à diverses forces ioniques et températures. Ces deux paramètres identifient chaque mesure à un milieu particulier. C'est pourquoi il est nécessaire de ramener ces différentes déterminations expérimentales à un même milieu, où tous les résultats sont alors comparables quelque soit le milieu d'origine de la mesure. Pour cela, nous les extrapolons à un état standard (dilution infinie, température 25°C, pression atmosphérique par exemple) pour les corriger des effets de milieu, ou inversement les ramener au milieu qui nous intéresse. On utilise alors les coefficients d'activité γ qui dépendent à la fois de la force ionique et de la température.

De nombreuses théories physico-chimiques proposent, avec plus ou moins de réussite, un calcul de ces coefficients d'activité en fonction de la force ionique. La plupart a pour base le modèle électrostatique de Debye-Hückel et complète leur correction de milieu par diverses termes empiriques correspondant aux interactions spécifiques. La théorie de Pitzer [PIT73] présente un très bon accord avec les résultats expérimentaux, sur un assez large domaine en force ionique, et celle de Brønsted-Guggenheim-Scatchard (T.I.S.) est moins précise mais plus simple : elles sont choisies pour ce travail (compte tenu de l'expérience du laboratoire ([RIG87], [ROB87], [RIG89])).

L'expression de la TIS du coefficient d'activité est donnée, pour un ion i considéré :

$$\lg(\gamma_i) = -z_i^2 D(I) + \sum_j \varepsilon(i,j) m_j \quad (\text{AI-1})$$

où z_i est sa charge ; j représente tous les autres ions en solution et m , leur molalité respective. $D(I)$ est le terme de Debye-Hückel, qui est fonction de la force ionique et qui prend en compte les interactions électrostatiques entre ions.

$$D(I) = \frac{A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} \quad \text{On utilise : } A = 0,5107 \quad B = 1,5 \text{ à } T=25^\circ\text{C.}$$

Les coefficients d'interaction spécifiques $\varepsilon(i,j)$ forment le terme du 2° viriel de l'équation, rendant compte des interactions deux à deux entre ions de charges opposées. La théorie considère les $\varepsilon(i,j)$ comme invariants avec la force ionique (cette hypothèse est généralement vérifiée jusqu'à des molalités de 3,5 mol/KgH₂O).

Application à l'équilibre chimique suivant : $aA + bB \rightleftharpoons rR + sS + nH_2O$

$$\text{de constante d'équilibre standard } K = \frac{a_R^r a_S^s a_{H_2O}^n}{a_A^a a_B^b} \quad \text{et apparente } K(I) = \frac{[R]^r [S]^s}{[A]^a [B]^b} \quad \text{à force ionique } I.$$

(AI-2)

$$\lg(K(I)) = \lg(K(0)) - \Delta \lg \gamma \quad \text{où } \Delta \lg \gamma = \lg\left(\frac{\gamma_R^r \gamma_S^s a_{H_2O}^n}{\gamma_A^a \gamma_B^b}\right)$$

En reportant (1) dans (2), et en s'assurant que la constante d'équilibre, K , est une grandeur molale :

$$\lg(K(I)) = \lg(K(0)) + \Delta z^2 D(I) - \Delta(\epsilon, m) \quad (\text{AI-3})$$

$$\text{où } \Delta z^2 = r z_R^2 + s z_S^2 - a z_A^2 - b z_B^2$$

$$\text{et } \Delta(\epsilon, m) = r \sum_Q \epsilon(R, Q) m_Q + s \sum_Q \epsilon(S, Q) m_Q + n \lg(a_{H_2O}) - a \sum_Q \epsilon(A, Q) m_Q - b \sum_Q$$

où m_Q = concentration de l'électrolyte Q .

Il est possible de déterminer les valeurs de $\Delta(\epsilon)$ à partir de l'équation (3), en traçant $(\lg(K) - \Delta z^2 D(I)) = f(I)$. On en déduit également les valeurs extrapolées de constantes d'équilibre K° .

Annexe 2 : calcul du coefficient d'activité moyen dans le cas d'un électrolyte faible

Nous rappelons, dans un premier temps, le calcul du coefficient d'activité moyen pour un électrolyte fort. Nous suivrons ensuite un calcul similaire, en introduisant l'espèce MX_i .

A2/A Hypothèse classique d'un électrolyte fort $M_{\nu_M} X_{\nu_X}$:

Cette hypothèse vérifie

$$m_M = \nu_M m \quad \text{et} \quad m_X = \nu_X m$$

où m est la concentration totale de $M_{\nu_M} X_{\nu_X}$

La détermination de γ_{\pm} est liée au potentiel chimique μ_{MX} . Ce dernier est la combinaison linéaire des potentiels chimiques des ions M et X , μ_i , qui représentent la variation d'enthalpie libre par mole de l'ion i pour un ajout infinitésimal de i dans le système, où T , P et toute autre espèce $j \neq i$ sont considérées constantes.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (\text{A2.1})$$

On retrouve l'équation de Gibbs-Duheim, pour l'enthalpie libre :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{A2.2})$$

Les expressions des potentiels chimiques (A1.1) sont respectivement pour le solvant S et les ions M et X de l'électrolyte MX :

$$\mu_S = \mu_S^0 + RT \ln(a_s)$$

$$\mu_M = \mu_M^0 + RT \ln(m_M \gamma_M)$$

$$\mu_X = \mu_X^0 + RT \ln(m_X \gamma_X)$$

A l'équilibre $dG = 0$ et à partir de l'équation de Gibbs-Duheim (A1.2) :

$$0 = n_S d\mu_S + n_X d\mu_X + n_M d\mu_M \quad (\text{A2.3})$$

où n_X est le nombre de moles de l'ion X

n_S est le nombre de moles de solvant S (H_2O)

$$n_S = \frac{\text{Masse de solvant}}{m_S}$$

(m_S est la masse molaire du solvant)

Pour 1Kg de solvant

$$n_S = \frac{1000}{m_S}$$

$$n_X = m_X = \nu_X m$$

où m_S est en g et m_X en nombre de mole par Kg de solvant.

(A2.3) devient :

$$0 = \frac{1000}{m_S} d\mu_S + m_X d\mu_X + m_M d\mu_M \quad (\text{A2.4})$$

$$= \frac{1000}{m_S} d(\ln(a_s)) + m_X d(\ln(m_X \gamma_X)) + m_M d(\ln(m_M \gamma_M)) \quad (\text{A2.5})$$

On introduit le coefficient osmotique (id. coefficient de fugacité de la pression osmotique):

$$\phi = \frac{-1000 \ln(a_s)}{m_S \sum_k m_k} \quad (\text{A2.6})$$

où $m_k = n_k m$ (n_k : nombre de moles d'ions K pour une mole d'électrolyte MX.

$\sum_k m_k = m_M + m_X = (\nu_X + \nu_M) m$ dans ce cas); d'où

$$\ln(a_s) = \frac{-\phi M_S (\nu_X + \nu_M) m}{1000} \quad (\text{A2.7})$$

A partir de (A2.4) et (A2.6) :

$$0 = \frac{1000}{m_S} \frac{-M_S}{1000} d((\nu_X + \nu_M) m) + m_X d(\ln(m_X \gamma_X)) + m_M d(\ln(m_M \gamma_M))$$

$$0 = -d[\phi (\nu_X + \nu_M) m] + \nu_X m d(\ln(m_X \gamma_X)) + \nu_M m d(\ln(m_M \gamma_M))$$

$$(\nu_X + \nu_M) d(\phi m) = m d(\ln(m)) (\nu_X + \nu_M) + m (d(\ln(\gamma_X))^{\nu_X} (\gamma_M)^{\nu_M}) \quad (\text{A2.8})$$

Il est alors possible d'introduire le coefficient d'activité moyen, défini par

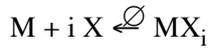
$$\ln(\gamma_{\pm}) = \frac{\nu_X \ln(\gamma_X) \nu_M \ln(\gamma_M)}{\nu_X + \nu_M} \quad (\text{A2.9})$$

c'est-à-dire comme la moyenne géométrique des coefficients d'activité individuels des ions M et X. On obtient ainsi l'équation générale :

$$d(\phi m) = m (d(\ln(\gamma_{\pm} m))) \quad (\text{A2.10})$$

A2/B Hypothèse d'un électrolyte faible:

Dans cette hypothèse, nous considérons trois espèces en solution : M, X, MX_i , corrélées suivant l'équilibre :



Nous calculons le coefficient d'activité à partir de l'équation de Gibbs-Duheim, en suivant le parallèle avec le calcul précédent (électrolyte fort).

$$(A2.3) \rightarrow 0 = n_S d\mu_S + n_X d\mu_X + n_M d\mu_M + n_{\text{MX}_i} d\mu_{\text{MX}_i} \quad (\text{A2.11})$$

$$(A2.4) \rightarrow 0 = \frac{1000}{m_S} d\mu_S + m_X d\mu_X + m_M d\mu_M + m_{\text{MX}_i} d\mu_{\text{MX}_i} \quad (\text{A2.12})$$

Le bilan de matière résultant de l'équilibre relie les concentrations m_X , m_M et m_{MX_i} par les relations

$$v_X m = m_X + i m_{\text{MX}_i} \quad \text{et} \quad v_M m = m_M + m_{\text{MX}_i} \quad (\text{A2.13})$$

En introduisant $\alpha = \frac{m_{\text{MX}_i}}{m_M}$, on peut écrire chacune des concentrations en fonction de la concentration totale m:

$$m_M = \frac{v_M}{1 + \alpha} m \quad (\text{A2.14})$$

$$m_X = \left(v_X - \frac{i \alpha v_M}{1 + \alpha} \right) m \quad (\text{A2.15})$$

$$m_{\text{MX}_i} = \frac{\alpha v_M}{1 + \alpha} m \quad (\text{A2.16})$$

L'équation (A2.12) devient alors :

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1000}{m_S} d\mu_S + \frac{m}{1 + \alpha} [(v_X(1 + \alpha) - i\alpha v_M) d\mu_X + v_M d\mu_M + \alpha v_M d\mu_{\text{MX}_i}] \\ &= \frac{1000}{m_S} d\mu_S + \frac{m}{1 + \alpha} [v_X d\mu_X + v_M d\mu_M + \alpha(v_M d\mu_{\text{MX}_i} + (v_X - i v_M) d\mu_X)] \end{aligned}$$

Dans le but de simplifier ce calcul, on introduit la loi d'action de masse, ce qui est une approximation, puisque cela revient à découpler arbitrairement certains termes du développement.

Sa forme classique est :

$$\beta = \frac{a_{MX_i}}{a_M a_X} = \frac{m_{MX_i} \gamma_{MX_i}}{m_M \gamma_M m_X \gamma_X} \quad (A2.17)$$

On peut écrire (A2.17) :

$$\Delta G = \mu_M + i \mu_X - \mu_{MX_i}$$

$d(\Delta G) = 0$ à l'équilibre d'où

$$d\mu_{MX_i} = d\mu_M + i d\mu_X$$

$$(A2.3) \rightarrow 0 = \frac{1000}{m_S} d\mu_S + (m_X + i m_{MX_i})d\mu_X + (m_M + m_{MX_i})d\mu_M \quad (A2.18)$$

En appliquant les égalités (A2.14,15,16) à (A2.18) :

$$(A2.5) \rightarrow -\frac{1000}{m_S} d(\ln(a_s)) = m \left(\frac{v_M}{1+\alpha} + \frac{\alpha v_M}{1+\alpha} \right) d\mu_M + m \left(v_X - \frac{i \alpha v_M}{1+\alpha} + i \frac{\alpha v_M}{1+\alpha} \right) d\mu_X$$

$$\begin{aligned} -\frac{1000}{m_S} d(\ln(a_s)) &= v_M m d\mu_M + v_X m d\mu_X \\ &= m d(\ln(m_X^{v_X} \gamma_X^{v_X} m_M^{v_M} \gamma_M^{v_M})) \\ &= m d(\ln(m_{\pm}^{(v_M+v_X)} + \gamma_{\pm}^{(v_M+v_X)})) \end{aligned} \quad (A2.19)$$

D'après les résultats de ce calcul, il apparaît que la définition du coefficient d'activité moyen reste inchangée, malgré la création de nouvelles espèces en solution (Les concentrations ne sont par contre plus les mêmes). Il faut dès lors prendre garde de distinguer les coefficients d'activité globaux γ^* qui prennent en compte toutes les espèces en solution, des γ_{\pm} théoriques qui sont déterminés dans l'hypothèse d'électrolyte fort.

Calcul d'ajustement multiparamétrique des coefficients de la TISef.

Nous avons exploité ici des procédures de calcul (turboPASCAL) qui intègrent la méthode SIMPLEX, développées par M. Caceci [CAC89], à qui nous adressons nos remerciements.

Pour notre problème, nous avons écrit deux procédures de calcul des coefficients de la TISef (eq. 21 et 22), que nous présentons ci-dessous. Nous énumérons auparavant les hypothèses préalables au calcul.

Afin d'améliorer la convergence du calcul, et de conserver la signification physique des coefficients d'interaction spécifique, nous procédons à une première estimation des paramètres de la TISef. L'ajustement multiparamétrique comprend parfois des bornes d'estimation, afin d'éliminer les aberrations de calculs et conserver le raisonnement initial de la TIS.

* Des valeurs de β sont proposées dans la littérature, et on en déduit un intervalle raisonnable.

Les $\epsilon(M-X)$ ont des valeurs considérées proches de celles de la TIS classique, car ils doivent conserver leur signification physique. D'autre part, la correction due à la formation de complexe intervient comme un troisième viriel du développement (22), c'est-à-dire comme une correction fine aux premier et second viriels.

* La valeur de $\epsilon(X-MX)$ pour $(MX_1^{(z_1-1)+}, X^-)$ peut être estimée à partir de valeurs de $\epsilon(M-X)$ d'électrolytes (N^{z_2+}, X^-) , où $z_2 = (z_1-1)$. En effet, les lanthanides et actinides sont des ions formant des liaisons essentiellement électrostatiques, les ions de même charge ayant donc une chimie très voisine. Ce raisonnement permet d'obtenir des résultats compatibles aux données de tous les lanthanides et actinides. Nous procédons à de multiples ajustements, où chaque résultat est retenu avec son incertitude associée (voir algorithme). Les différents triplets de valeurs (β , $\epsilon(M-X)$ et $\epsilon(X-MX)$) sont alors comparés en fonction de la somme de leurs résidus; les valeurs sont retenues suivant une méthode des moindres carrés. Le calcul redétermine les valeurs de $\epsilon(M-X)$ quand aucun complexe ne se forme; sinon, nous obtenons les valeurs de β , $\epsilon(M-X)$ et $\epsilon(X-MX)$ pour une température standard de 25°C.

fonction f1 : premier ajustement à partir de l'équation de Gibbs-Duheim. Ajustement de $[MX]$ par un calcul itératif, e_{m-x} et e_{mx-x} (TIS) pour un électrolyte faible par la procédure SIMPLEX. $\lg\beta^\circ$ est imposé afin de ne pas ajuster trop de paramètres à la fois (risque de divergence du programme).

(par	: vector; dat : datarow)	: extended;	déclaration des variables
var	mX	: extended;	concentrations des espèces
	mM	: extended;	
	mMX	: extended;	
	mMX1, mMX2	: extended;	
	I	: extended;	force ionique
	D	: extended;	terme de Debye-Hückel
	lgB	: extended;	constante de complexation
	lgg	: extended;	coefficient d'activité moyen (lg)
	B, s, x, c	: extended	
	n	: integer	

déclaration des constantes

const	etoten	= 2.30258509299	$\ln(10)$
	nX1	= 2;	coefficients stoechiométriques
	nX2	= 1;	
	nM	= 1;	
	zX	= 1;	charges des espèces en solution
	zM	= 2;	
	zMX	= 1;	
	lB	= 1	valeur imposée à $\lg(\beta^\circ)$
	a	= 0.5107;	coefficients de Debye-Hückel
	z	= 1.5;	
	petit	= 0.0001;	paramètres de calculs
	grand	= 0.99;	

Inconnues: ε_{mX} : par[1] ; ε_{mXX} : par[2] ; on peut également calculer $\lg\beta^\circ$: par[3]. Cet algorithme impose la valeur de β° ; on peut alors la déterminer en faisant varier sa valeur en fonction de l'incertitude de l'ajustement (AIV-fig.1).

Données: concentration totale de l'électrolyte en solution : dat[1] ; valeurs des coefficients d'activité moyen qui y sont liés : dat[2].

```

BEGIN
mMX := dat[1] * petit;
n := 0;
mMX1 := 0;
mMX2 := 0;
x := -1;

REPEAT                                     itération : calcul de mMX
x := x * q;
      if x > 0 then mMX1 := mMX;          test pour que rang n ≠ (n-2)
      if x < 0 then                          calcul de β
(cas où mMX faible)
begin                                       loi d'action de masse
mX := nX1 * dat[1] - mMX;
mM := nM * dat[1] - mMX;
I := 0,5 * sqr(zX) * mX + sqr(zM) * mM
  + SQR(ZMX) * MMX;
D := a * sqrt(I) / (1 + z * sqrt(I));
lgB := lB + D * (sqr(zMX) - sqr(zM) - sqr(zX) )
  + par[1] * (mX + mM) - par[2] * mMX;
mMX := mM * mX * exp(lgB * etoten);
end;
      else if mM < (nM * dat[1]) then
cas où mMX majoritaire
begin
mMX := nM * dat[1] - mM;
B := exp(lgB * etoten);
s := B * (nX1 - nM) * dat[1];
mM := (-s + sqrt(sqr(s) + 4 * B * mMX))/((2 * B));
mX := mM + (nX1 - nM) * dat[1];
end;
      else mM := mMX * petit;

UNTIL ((abs(mMX-mMX1)<(petit * dat[1])) or (abs(mMX-mMX2)<(petit * dat[1])));

```

équation de la TIS pour le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte faible MX :

```

f1 := (-D * (nM * sqr(zM) + nX * sqr(zX)) + par[1] * (nM * mX + nX1 * mM)
+ par[2] * nX2 * mMX) / (nX1 + nM);
end;

```

fonction f2 : second ajustement à partir d'un développement empirique de la TIS, tenant compte de la complexation. On prend comme hypothèse l'existence de deux électrolytes forts M-X et MX-X, avec un coefficient pondérant leur existence réciproque pour un milieu donné. Ajustement de [MX] par un calcul itératif, ε_{m-x} et ε_{mX-x} (TIS) pour un électrolyte faible par la procédure SIMPLEX. $\lg\beta^\circ$ est imposé afin de ne pas ajuster trop de paramètres à la fois (risque de divergence du programme).

(par : vector; dat : datarow) : extended; déclaration des variables

var	mX	: extended;	concentrations des espèces
	mM	: extended;	
	mMX	: extended;	
	mMX1, mMX2	: extended;	
	I1, I2, I	: extended;	force ionique
	D1, D2, D	: extended;	terme de Debye-Hückel
	lgB, alfa, Ba	: extended;	constante de complexation
	lgg, lgg1, lgg2	: extended;	coefficient d'activité moyen (lg)
	B, s, x, c	: extended	
	n	: integer	

déclaration des constantes

const	etoten	= 2.30258509299	ln(10)
	nX1	= 2;	coefficients stoechiométriques
	nX2	= 1;	
	nM	= 1;	
	zX	= 1;	charges des espèces en solution
	zM	= 2;	
	zMX	= 1;	
	lB	= 1	valeur imposée à lg(β°)
	a	= 0.5107;	coefficients de Debye-Hückel
	z	= 1.5;	
	petit	= 0.000001;	paramètres de calculs
	grand	= 0.99999;	

Inconnues: ϵ_{mX} : par[1] ; ϵ_{mXX} : par[2] ; on peut également calculer $lg\beta^\circ$: par[3]. Cet algorithme impose la valeur de β° ; on peut alors la déterminer en faisant varier sa valeur en fonction de l'incertitude de l'ajustement.

Données: concentration totale de l'électrolyte en solution : dat[1] ; valeurs des coefficients d'activité moyen qui y sont liés : dat[2].

BEGIN

mMX := dat[1] * petit;

n := 0;

mMX1 := 0;

mMX2 := 0;

x := -1;

REPEAT

x := x * q;

if x > 0 then mMX1 := mMX;

if x < 0 then

(cas où mMX faible)

if mMX > 0 then

begin

if mMX < (nM * dat[1]) then

begin

mX := nX1 * dat[1] - mMX;

mM := nM * dat[1] - mMX;

I1 := 0,5 * (sqr(zX) * mX + sqr(zM) * mM);

I2 := 0,5 * (sqr(zX) * mX + sqr(zMX) * mMX);

D1 := a * sqrt(I1) / (1 + z * sqrt(I1));

D2 := a * sqrt(I2) / (1 + z * sqrt(I2));

D := (D1 * nX1 + D2 * nX2) / (nX1 + nX2);

:= (I1 * nX1 + I2 * nX2) / (nX1 + nX2);

lgB := lB + D * (sqr(zMX) - sqr(zM) - sqr(zX))

*itération : calcul de mMX**test pour que rang n \neq (n-2)**calcul de β* *loi d'action de masse*

I

```

- (par[2] - par[1]) * I;
mMX := mM * mX * exp(lgB * etoten);

if mMX > (nM * dat[1]) then
begin
mMX := nM * dat[1] * grand;
mM := nM * dat[1] * petit;
mX := nX1 * dat[1] - mMX;
end;
end;

else if mM < (nM * dat[1]) then      cas où mMX majoritaire
begin
mMX := nM * dat[1] - mM;
B := exp(lgB * etoten);
s := B * (nX1 - nM) * dat[1];
mM := (-s + sqrt(sqr(s) + 4 * B * mMX)) / (2 * B);
mX := mM + (nX1 - nM) * dat[1];
end;
else mM := mMX * petit;
if mMX < 0 then mMX := nM * dat[1] * petit;
alfa := mMX / (nM * dat[1]); coefficient pondérateur.
UNTIL ((abs(mMX - mMX1) < (petit * dat[1])) or (abs(mMX - mMX2) < (petit * dat[1])));

équation de la TIS pour le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte faible MX :
lgg1 := -D1 * (zM * zX) + par[1] * (2 * nX1 * nM) * dat[1] / (nX1 + nM);
lgg2 := -D2 * (zM * zX) + par[2] * (2 * nX2 * nM) * dat[1] / (nX2 + nM);
f1 := lgg1 * (1 - alfa) + lgg2 * alfa;
end;

```

Annexe 3 : coefficients d'interaction spécifique de la T.I.S. en milieu chlorure
, calculés ou déterminés graphiquement.

Les coefficients d'interaction spécifique de la TIS sont proposés, après examen de leurs propriétés. Nous prenons en compte des analogies entre lanthanides et actinides, exploitons les déductions apportées sur les ϵ connus en milieu perchlorate et calculons également quelques valeurs de ϵ par la théorie de Pitzer (voir §II.C). Nous proposons finalement un ensemble de valeur de ϵ en milieux perchlorate et chlorure, qui permettent de calculer les coefficients $\Delta\epsilon$ relatifs aux équilibres de complexation étudiés.

Tableau 1 : Coefficients d'interaction spécifique $\epsilon(i,j)$ de la TIS en milieux chlorure et perchlorate.

i	$\epsilon(i,Cl^-)$	$\epsilon(i,ClO_4^-)$
H ⁺	0,12±0,01(1)	0,14±0,02(1)
Na ⁺	0,03±0,01(1)	0,01±0,01(1)
AmCl ₂ ⁺	0,08(1/2)	0,15
Am(CO ₃) ⁺	0,08(1/2)	0,15
UO ₂ ⁺	0,13(2)	0,28±0,08(2)
NpO ₂ ⁺	0,13(1/2)	0,26±0,08(2)
UO ₂ Cl ⁺	0,15	0,35(1)
NpO ₂ Cl ⁺	0,15	0,35
PuO ₂ Cl ⁺	0,15	0,35
AmCl ₂ ²⁺	0,13(1/2)	0,26
NpCl ₂ ²⁺	0,13(1/2)	0,26
PuCl ₂ ²⁺	0,13(1/2)	0,26
UO ₂ ²⁺	0,21±0,02(1)	0,46±0,03(1)
NpO ₂ ²⁺	0,21	0,46
PuO ₂ ²⁺	0,21	0,48±0,03(3)
U ³⁺	0,27(4)	0,47±0,03(4)
Np ³⁺	0,27(4)	0,47±0,03(4)
Pu ³⁺	0,27(4)	0,47±0,03(4)
Am ³⁺	0,28(4)	0,47±0,03(4)
UCl ₃ ⁺	0,3	0,69±0,11(1)
NpCl ₃ ⁺	0,3	0,69
PuCl ₃ ⁺	0,3	0,69
U ⁴⁺	0,36(4)	0,84±0,1(1)
Np ⁴⁺	0,36(4)	0,84±0,1(1)

Pu ⁴⁺	0,36(4)	0,82±0,1(3)
------------------	---------	-------------

Légende du tableau 1 :(1) : à partir des $\Delta\epsilon$ proposés dans la TDB OCDE [TDB90]

(2): [RIG89]

(3) : [CAP92]

(4) : Estimation à partir des données de Pitzer sur La³⁺, Ce³⁺ et Th⁴⁺, respectivement pour les valences III et IV. Les coefficients d'interaction spécifique sont ici la moyenne pondérée par I, des coefficients d'activité générés par l'équation de Pitzer. La valeur de ϵ proposée ici pour les ions An³⁺ est la même que celle proposée par Spahiu pour Y³⁺ en milieu chlorure [SPA85].

Les analogies entre ions actinides sont en italique.

(1/2) : coefficient 0,5 appliqué à $\epsilon(i, \text{ClO}_4)$

Tableau 2 : Coefficients d'interaction spécifique $\Delta\epsilon$ de la TIS, calculés suivant les coefficients $\epsilon(i,j)$ en milieux chlorure et perchlorate, et déterminés par régression à partir des données bibliographiques

	suivant ϵ individuels (tableau 2a)		régressions (figures : Annexe 5)
	Cl ⁻	ClO ₄ ⁻	
$\epsilon(\text{AmCl}_2^+) - \epsilon(\text{Am}^{3+}) - 2 \epsilon(\text{H}^+)$	-0,38	-0,60	
$\epsilon(\text{UO}_2\text{Cl}^+) - \epsilon(\text{UO}_2^{2+}) - \epsilon(\text{H}^+)$	-0,18	-0,25*	
$\epsilon(\text{NpO}_2\text{Cl}^+) - \epsilon(\text{NpO}_2^{2+}) - \epsilon(\text{H}^+)$	-0,18	-0,25	
$\epsilon(\text{PuO}_2\text{Cl}^+) - \epsilon(\text{PuO}_2^{2+}) - \epsilon(\text{H}^+)$	-0,18	-0,27	-0,05±0,15
$\epsilon(\text{AmCl}_2^{2+}) - \epsilon(\text{Am}^{3+}) - \epsilon(\text{H}^+)$	-0,27	-0,35	-0,08±0,15
$\epsilon(\text{NpCl}_2^{2+}) - \epsilon(\text{Np}^{4+}) - 2 \epsilon(\text{H}^+)$	-0,47	-0,86	-0,45±0,25
$\epsilon(\text{PuCl}_2^{2+}) - \epsilon(\text{Pu}^{4+}) - 2 \epsilon(\text{H}^+)$	-0,47	-0,84	-0,45±0,25
$-\epsilon(\text{UO}_2^{2+}) - 2 \epsilon(\text{H}^+)$	-0,45	-0,62*	
$\epsilon(\text{UCl}^{3+}) - \epsilon(\text{U}^{4+}) - \epsilon(\text{H}^+)$	-0,18	-0,29*	
$\epsilon(\text{NpCl}^{3+}) - \epsilon(\text{Np}^{4+}) - \epsilon(\text{H}^+)$	-0,18	-0,29	-0,22±0,15
$\epsilon(\text{PuCl}^{3+}) - \epsilon(\text{Pu}^{4+}) - \epsilon(\text{H}^+)$	-0,18	-0,27	-0,14±

* : issu de la TDB OCDE [GRE92]. Ces ajustements négligent les variations de milieux chlorure-perchlorate et sont donc à comparer aux valeurs de $\Delta\epsilon$ déterminés par régression.

Tableau 3 : coefficients d'interaction spécifique de la TIS d'anions en milieu NaCl.

	Na ⁺	estimé à partir des données de
AmO ₂ (CO ₃) ⁻	-0,3	GRE86 et ft 1.18
AmO ₂ (CO ₃) ₂ ³⁻	-0,4	ft 1.18 et RIG89
AmO ₂ (CO ₃) ₃ ⁵⁻	-0,39	GRE86
CO ₃ ²⁻	-0,05 ± 0,03	GRE92
Am(CO ₃) ₂ ⁻	0,04	ROB87
Am(CO ₃) ₃ ³⁻	-0,08	ROB87
HCO ₃ ⁻	-0,03 ± 0,02	GRE92
OH ⁻	0,04 ± 0,01	GRE92

Annexe 4 : influence de la température sur les équilibres en solution.

Le but des calculs présentés ici est d'exploiter les mesures de constante d'équilibre, K, ou de potentiel redox, E, sur un domaine de température accessible à la chimie en solution. Nous présentons les relations thermodynamiques exactes que nous utilisons, avant de développer des expressions de Cp, S, H, G, lnK en fonction de T. Nous étudions ensuite une application de ces calculs sur la TIS.

RAPPELS THERMODYNAMIQUES :

Les constantes d'équilibre, K, ou les potentiels redox, E., sont directement liées à l'enthalpie libre, ΔG, par les relations suivantes :

$$\Delta G = - nFE \tag{A4.1}$$

$$\Delta G = - RT \ln K \tag{A4.2}$$

La capacité calorifique, C, l'enthalpie, H, l'entropie, S sont liées entre elles par des relations différentielles, en T et P. Pour un système fermé, à pression constante, les relations utilisées sont :

$$S' = \frac{C_p}{T} \tag{A4.3}$$

$$S'' = \frac{C_p'}{T} - \frac{C_p}{T^2} \tag{A4.4}$$

$$H' = C_p \tag{A4.5}$$

$$G' = - S \tag{A4.6}$$

où $X' = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, n_i}$ et $X'' = \left(\frac{\partial^2 X}{\partial T^2}\right)_{P, n_i}$

$$G = H - TS \tag{A4.7}$$

EQUATIONS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE :

Notre but est de calculer G ou lgK à différentes températures, en introduisant un nombre restreint de paramètres empiriques. Nous utilisons les relations thermodynamiques (A4.1) à (A4.7) pour calculer G ou lnK en fonction de la capacité calorifique et de T. En combinant les équations précédentes, les développements de l'enthalpie libre (id. E) et des constantes d'équilibre en fonction de T s'écrivent :

$$G = G^\circ - S^\circ \Delta T + \int_{T^\circ}^T C_p dT - T \int_{T^\circ}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (A4.8)$$

$$R \ln K = R \ln K^\circ + (\Delta S^\circ - R \ln K^\circ) \left(1 - \frac{T^\circ}{T}\right) - \frac{1}{T} \int_{T^\circ}^T \Delta C_p dT + \int_{T^\circ}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (A4.9)$$

où $\Delta T = T - T^\circ$

Pour intégrer les équations (A4.8) et (A4.9), nous proposons de développer C_p (ou ΔC_p) en fonction de la température. A partir du développement empirique suivant

$$C_p = a + bT + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^2} \quad (A4.10)$$

nous intégrons les équations (A4.3) à (A4.6) :

$$S - S^\circ = a \ln\left(\frac{T}{T^\circ}\right) + b(T - T^\circ) - d\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ}\right) - \frac{e}{2}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T^{\circ 2}}\right) \quad (A4.11)$$

$$H - H^\circ = a(T - T^\circ) + \frac{b}{2}(T^2 - T^{\circ 2}) + d \ln\left(\frac{T}{T^\circ}\right) - e\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ}\right) \quad (A4.12)$$

$$G - G^\circ = a T \left(\ln\left(\frac{T^\circ}{T}\right) + 1 - \frac{T^\circ}{T}\right) + \frac{b}{2}(T - T^\circ)^2 + d \left(\ln\left(\frac{T}{T^\circ}\right) + 1 - \frac{T}{T^\circ}\right) + e \left(\frac{1}{T^\circ} - \frac{1}{2T} - \frac{T}{2T^{\circ 2}}\right) - S^\circ (T - T^\circ) \quad (A4.13)$$

Les équations (A4.10) à (A4.13) permettent de calculer le comportement de S, H, G (lnK, E) en fonction de T. Leur domaine d'application est lié à la validité de l'ajustement des paramètres empiriques de (A4.10).

Dans le but de simplifier les développements polynomiaux précédents et de rendre leur utilisation plus aisée, nous proposons une expression de la capacité calorifique sous forme de développement de Taylor

$$f(x) = \sum_n \frac{(x - a)^n}{n!} f^n(a) \quad (A4.15)$$

autour de la température de référence T° .

$$C_p \cdot C_{p_{T^0}} + C_{p'_{T^0}} \Delta T + \frac{1}{2} C_{p''_{T^0}} \Delta T^2 \quad (A4.16)$$

Dans la suite des calculs, nous utilisons également le développement limité

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{1}{\Delta T + T^0} \\ &= \frac{1}{T^0} \left(\frac{1}{1 + \frac{\Delta T}{T^0}} \right) \\ &= \frac{1}{T^0} \sum_n (-1)^n \left(\frac{\Delta T}{T^0} \right)^n \end{aligned} \quad (A4.17)$$

Nous résolvons alors les intégrales suivantes, au second ordre en ΔT :

$$\int_{T^0}^T C_p dT = C_{p(T^0)} \Delta T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p (T^0) \Delta T^2 \quad (A4.18)$$

$$\int_{T^0}^T \frac{C_p}{T} dT = \frac{C_{p(T^0)}}{T^0} \Delta T + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{T^0} \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p (T^0) - \frac{C_{p(T^0)}}{T^{02}} \right] \Delta T^2 \quad (A4.19)$$

G (A4.8) et lgK (A4.9) sont donc développés en fonction de C_p et ΔT .

Plus directement, en reportant (A4.3) et (A4.4) dans (A4.15) :

$$S(T) - S_{T^0} = C_{p_{T^0}} \frac{\Delta T}{T^0} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^0} C_{p'_{T^0}} - \frac{C_{p_{T^0}}}{T^{02}} \right) \Delta T^2 \quad (A4.20)$$

en reportant (A4.5) dans (A4.15) :

$$H(T) - H_{T^0} = C_{p_{T^0}} \Delta T + \frac{1}{2} C_{p'_{T^0}} (\Delta T)^2 \quad (A4.21)$$

en reportant (A4.6), (A4.3) et (A4.4) dans (A4.15) :

$$G(T) - G_{T^0} - S_{T^0} \Delta T = \frac{C_{p_{T^0}}}{2 T^0} \Delta T^2 + \left(\frac{C_{p_{T^0}}}{T^0} - C_{p'_{T^0}} \right) \frac{(\Delta T)^3}{6 T^0} \quad (A4.22)$$

en reportant (A4.17) et (A4.22) dans (A4.2) :

$$R \ln K(T) = R \ln K_{T^0} + (\Delta S_{T^0} - R \ln K_{T^0}) \left(\frac{\Delta T}{T^0} \right) + \left(\frac{\Delta C_{p_{T^0}}}{2} - \Delta S_{T^0} + R \ln K_{T^0} \right) \left(\frac{\Delta T}{T^0} \right)^2$$

$$+ (\Delta S_{T^{\circ}} + \Delta C_p'_{T^{\circ}} - \frac{2}{3} \Delta C_p_{T^{\circ}} - R \ln K_{T^{\circ}}) \left(\frac{\Delta T}{T^{\circ}}\right)^3 \quad (\text{A4.23})$$

Enfin, nous proposons un développement de $\ln K$ en $\frac{1}{T}$, directement à partir de la relation de Van't Hoff :

$$R \frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{T^2} \quad \text{ou encore} \quad R \frac{\partial \ln K}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = -\Delta H \quad (\text{A4.24})$$

à partir de (A4.5) et (A4.23) :

$$R \frac{\partial^2 \ln K}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)^2} = -T^2 \frac{\partial(-\Delta H)}{\partial T} = T^2 \Delta C_p$$

à partir de (A4.16) :

$$R \frac{\partial^3 \ln K}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)^3} = -T^2 \frac{\partial(T^2 \Delta C_p)}{\partial T} = -T^3 (2\Delta C_p + T \Delta C_p')$$

en appliquant (A4.15) :

$$\begin{aligned} R \ln K(T) \cdot R \ln K_{T^{\circ}} - \Delta H_{T^{\circ}} \Delta \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{T^{\circ 2} \Delta C_p_{T^{\circ}}}{2} \Delta^2 \left(\frac{1}{T}\right) \\ - \frac{T^{\circ 3}}{6} (2 \Delta C_p_{T^{\circ}} + T^{\circ} \Delta C_p'_{T^{\circ}}) \Delta^3 \left(\frac{1}{T}\right) \end{aligned} \quad (\text{A4.25})$$

$$\text{où } \Delta^n \left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{(T)^n} - \frac{1}{(T^{\circ})^n}$$

Annexe 5 : Application de la théorie de l'interaction spécifique à l'ensemble des constantes de formation publiées des complexes chlorure d'actinides $An^{z+} + n Cl^- \rightleftharpoons AnCl_n^{(z-n)+}$

Nous présentons ci-dessous les déterminations graphiques des $\Delta\epsilon(i,Cl^-)$ et les valeurs des constantes de complexation extrapolées à force ionique nulle, que nous déduisons des données de la littérature discutées précédemment, en employant la théorie de la TIS (Cf. annexe 1).

Chaque valeur de constante (écrite β_i pour des raisons typographiques) est recalculée en unité molale (TIS). Les tableaux présentent les valeurs des coefficients de Debye-Hückel $D(I)$ relatifs aux milieux expérimentaux. L'équation de la TIS appliquée à une constante d'équilibre est

$$\lg(K(I)) = \lg(K(0)) + \Delta z^2 D(I) - \Delta(\epsilon, m)$$

La grandeur $(\lg(K) - \Delta z^2 D(I))$ présente donc une variation linéaire en fonction de la force ionique, et le tracé $\lg(K) - \Delta z^2 D(I) = f(I)$ présente une pente égale à $-\Delta(\epsilon)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\lg(K(0))$. Les valeurs de régression déduites sont données dans les tableaux en Annexe 3.

Les données de la littérature que nous rejetons (§1) ne sont pas tenues en compte dans la détermination de $\Delta(\epsilon)$ et $\lg(K(0))$.

Les différentes techniques différenciées sont les suivantes

- ▼ estimations ou techniques non-identifiées
- ✕ techniques potentiométriques
- techniques d'extraction
- ◆ technique spectrophotométrique

Nous avons vu que la concentration des chlorures n'est généralement pas négligeable vis-à-vis de la concentration du sel de fond employé (perchlorate) : les pentes des droites de régression de la TIS ne sont donc pas rigoureusement égales à $-\Delta\epsilon_{Cl^-}$ ou $-\Delta\epsilon_{ClO_4^-}$. C'est pourquoi nous faisons apparaître sur les différentes figures qui suivent, les droites de régression correspondantes aux milieux perchlorate (pente $-\Delta\epsilon_{ClO_4^-}$) et chlorure (pente $-\Delta\epsilon_{Cl^-}$), dont nous avons calculé les pentes à partir des coefficients d'interaction individuels publiés dans la TDB de l'OCDE [GRE92] (voir Annexe 3).

————— régression
 - - - - - $-\Delta\epsilon_{ClO_4^-}$
 - - - - - $-\Delta\epsilon_{Cl^-}$

Figure 1 : régression de la TIS appliquée à l'équilibre de formation de PuCl^{2+}

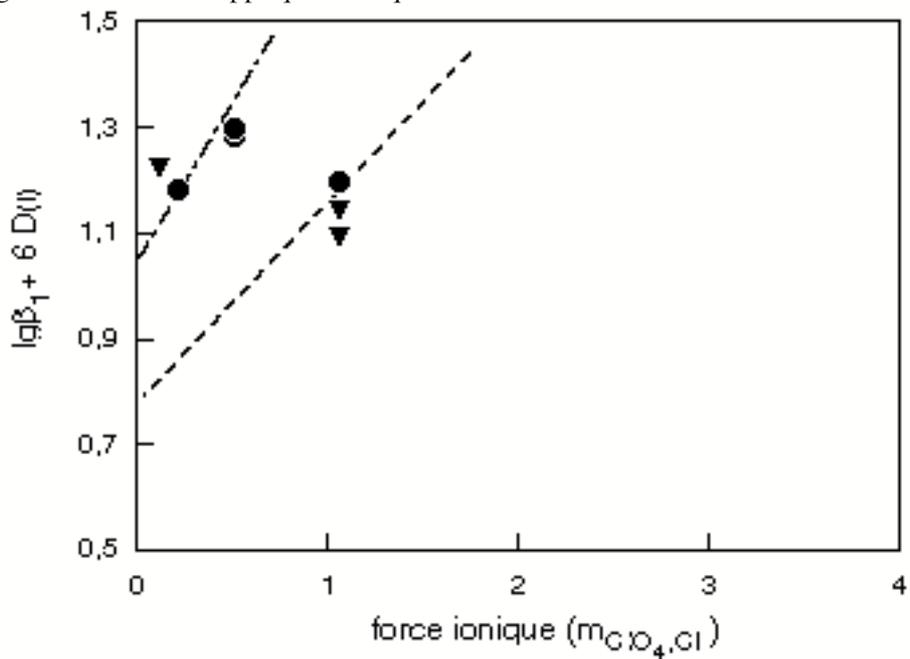


Figure 2 : régression de la TIS appliquée à l'équilibre de formation de AmCl^{2+}

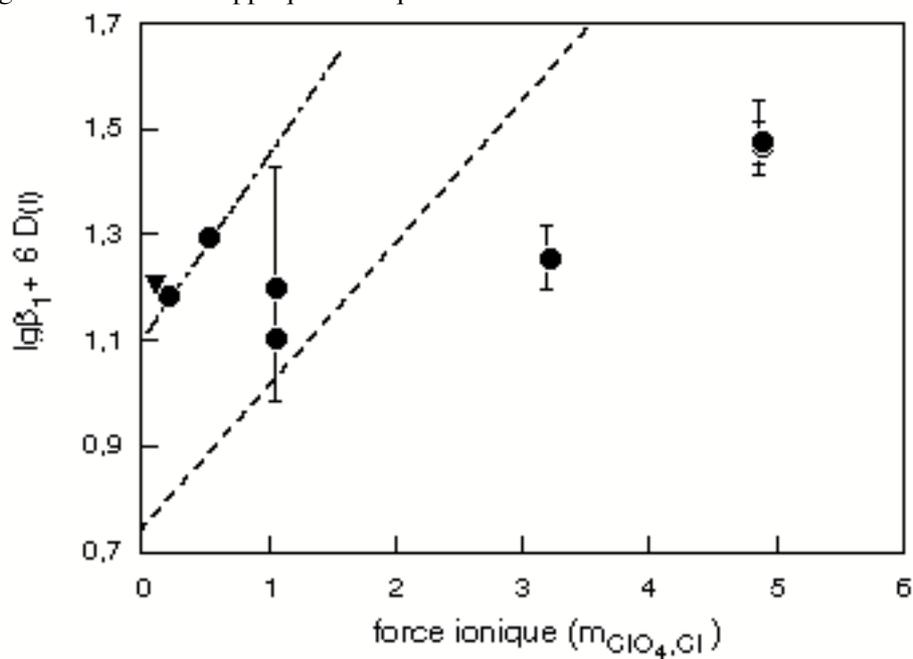


Figure 3 : régression de la TIS appliquée à l'équilibre de formation de AmCl_2^+

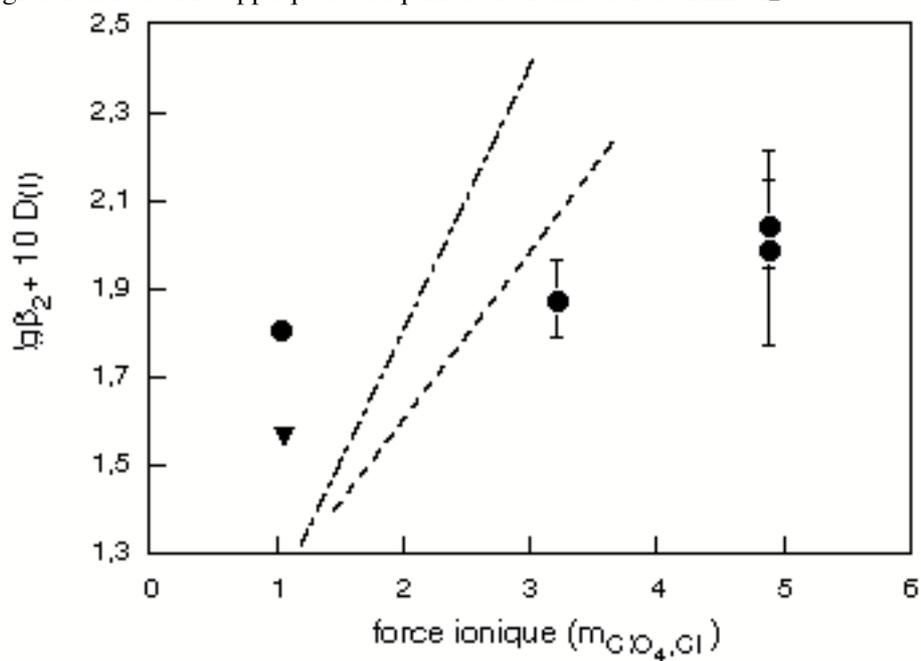


Figure 4 : régression de la TIS appliquée à l'équilibre de formation de NpCl^{3+}

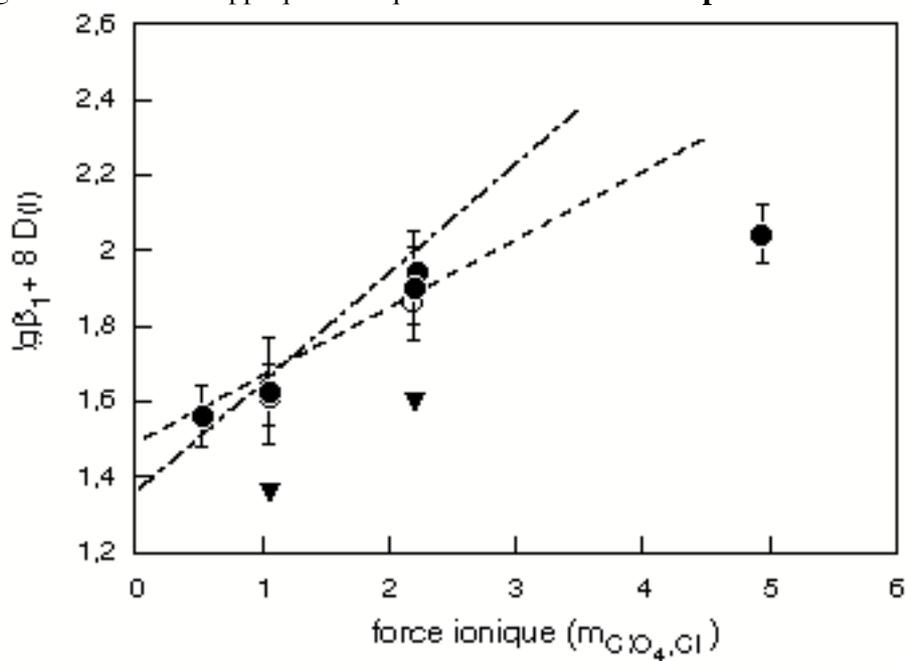


Figure 5 : régression de la TIS appliquée à l'équilibre de formation de NpCl_2^{2+}

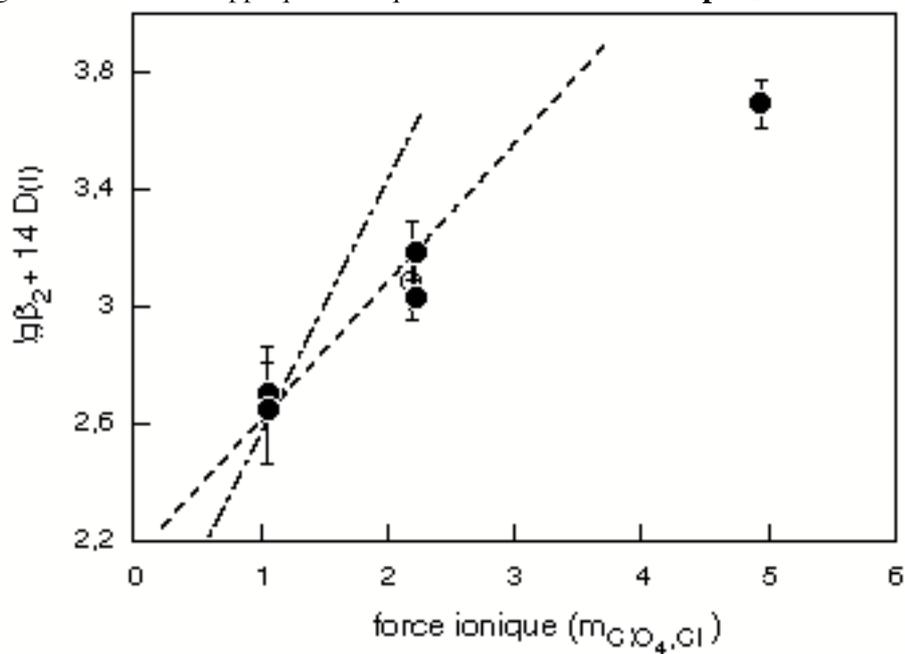


Figure 6 : régression de la TIS appliquée à l'équilibre de formation de PuCl^{3+}

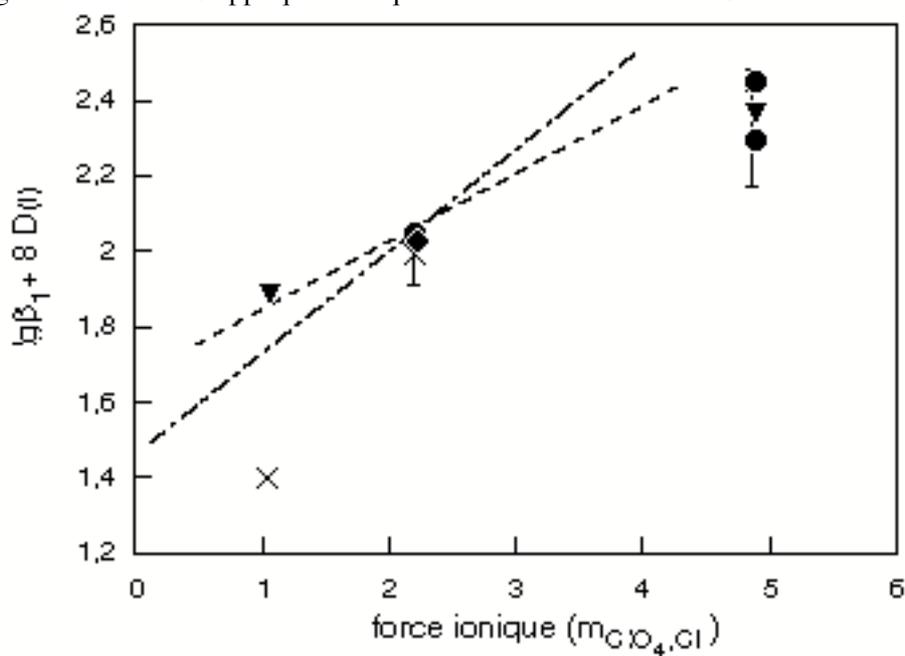


Figure 7 : régression de la TIS appliquée à l'équilibre de formation de PuCl_2^{2+}

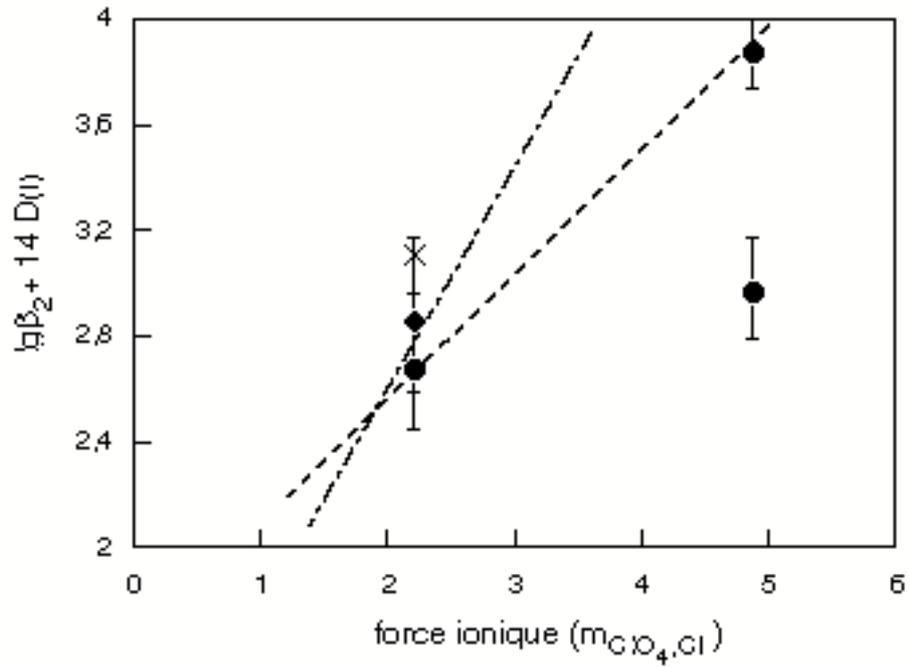


Figure 8 : régression de la TIS appliquée à l'équilibre de formation de $\text{NpO}_2\text{Cl}^\ominus$

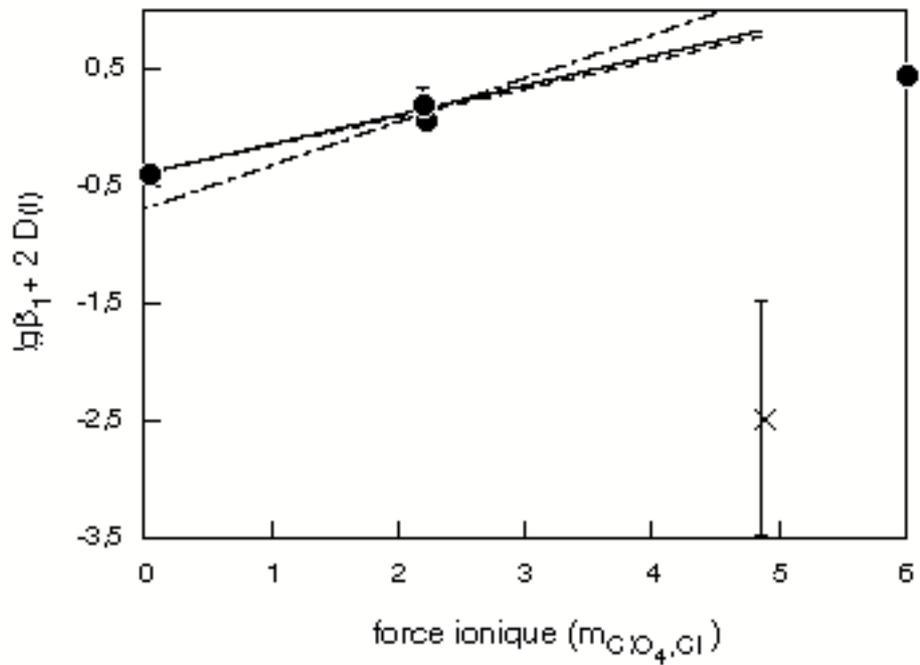


Figure 9: régression de la TIS appliquée à l'équilibre de formation de NpO_2Cl^+

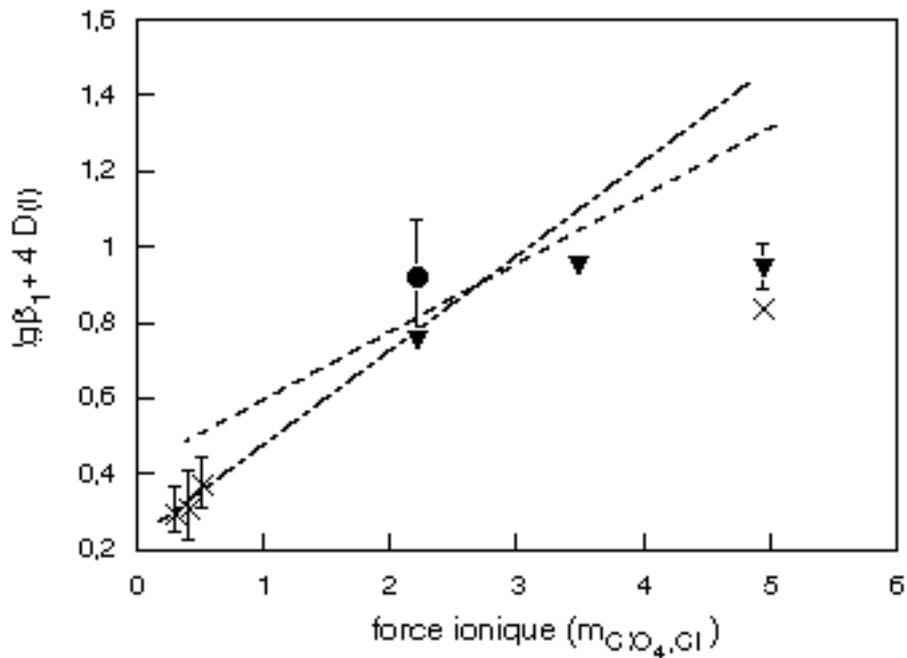


Figure 10: régression de la TIS appliquée à l'équilibre de formation de PuO_2Cl^+

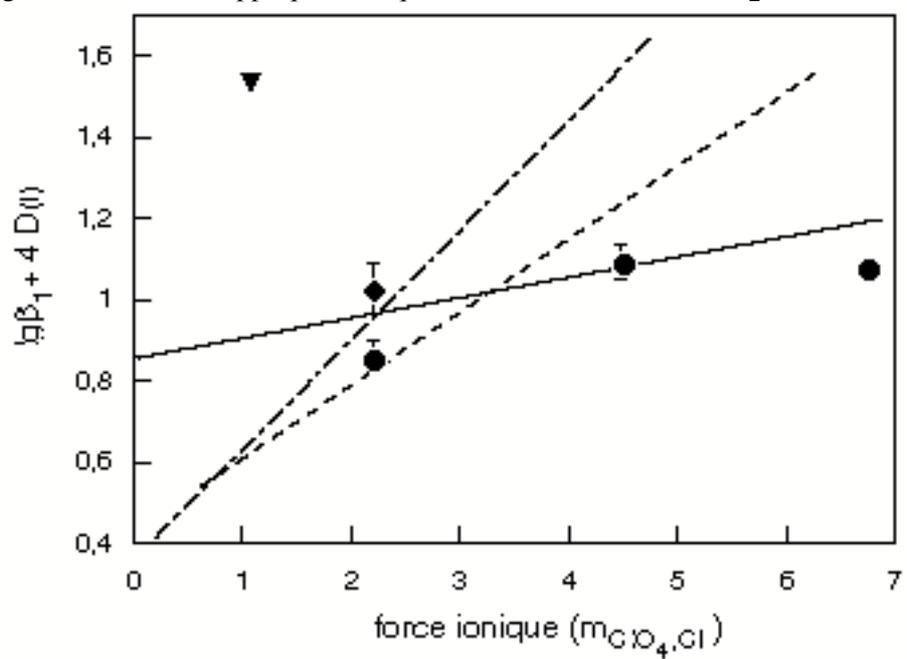
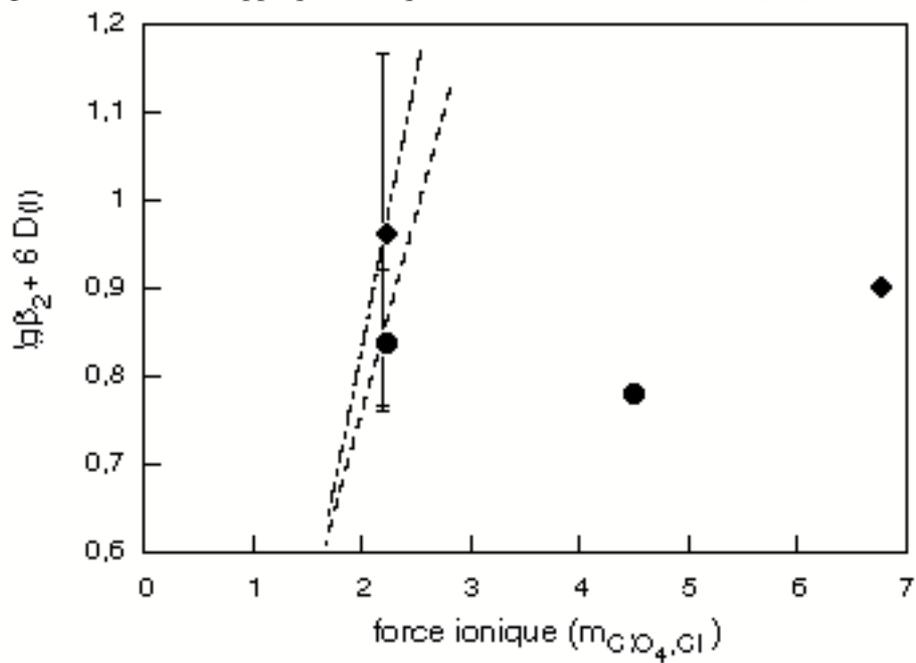


Figure 11: régression de la TIS appliquée à l'équilibre de formation de $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$



Annexe 6 : Examen des mesures de K_d d'études issues de la littérature

Danesi et col. [DAN71] : mise en évidence d'au moins deux complexes chlorure de Np(IV) en milieu $H(ClO_4, Cl)$ 4M.

Figure 1a : complexation de Np(IV); mesures de K_d de Danesi et col. [DAN71].

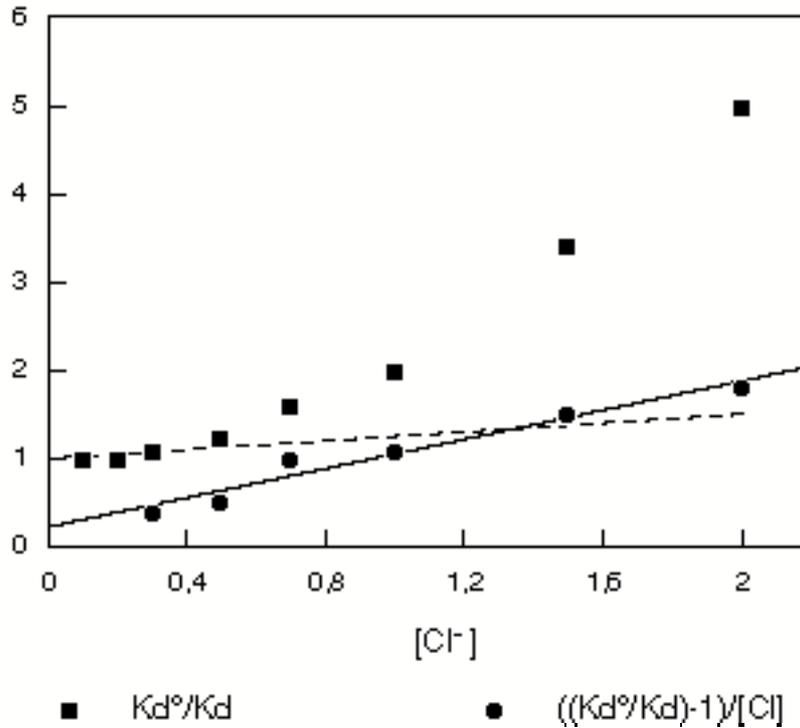
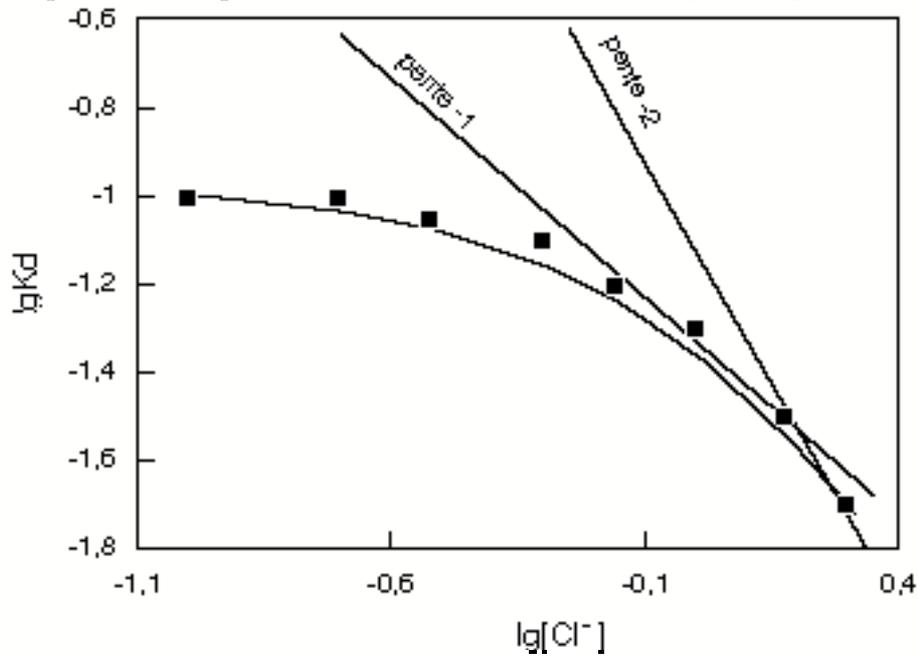
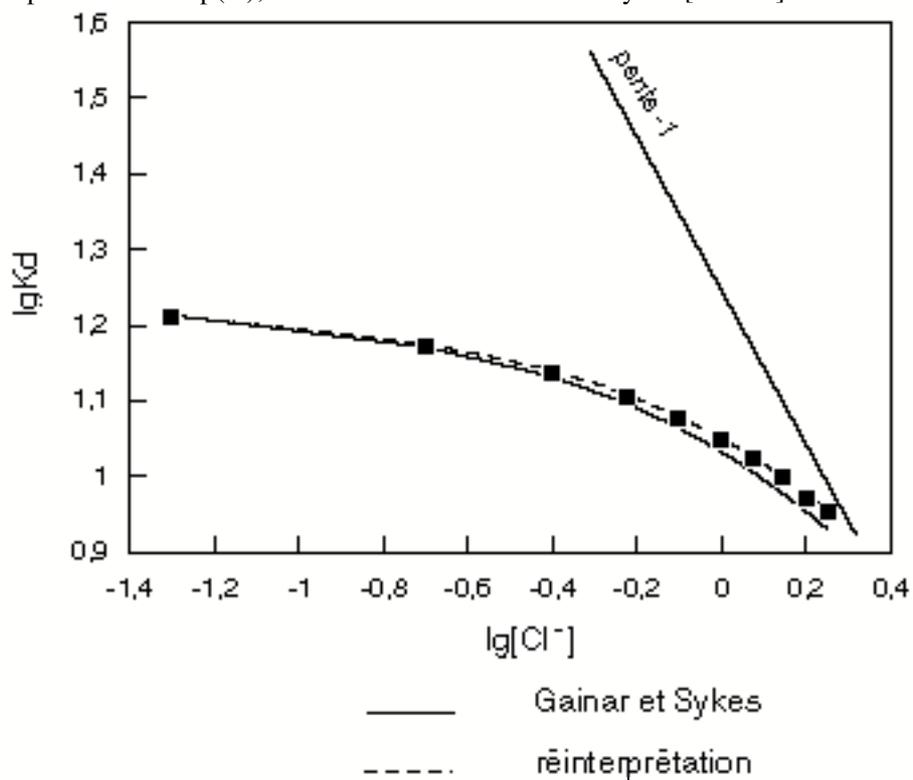


Figure 1b : complexation de Np(IV); mesures de K_d de Danesi et col. [DAN71].



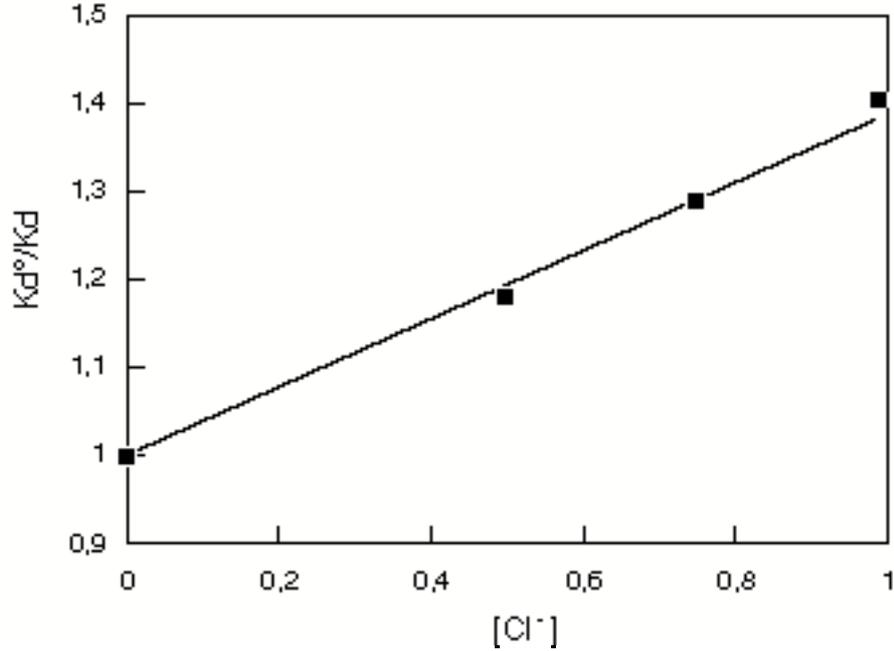
Gaynar et col. [GAI64] : mise en évidence d'un unique complexe de Np(V) en milieu $H(ClO_4, Cl)$ 2M. Redétermination de β_1 .

Figure 2 : complexation de Np(V); mesures de K_d de Gainar et Sykes [GAI64].



Rao et col. [RAO79] : mise en évidence d'un unique complexe de Np(V) en milieu Na(ClO₄,Cl) à I = 2M et [Cl⁻] ≤ 1M.

Figure 3 : complexation de Np(V); mesures de K_d de Rao et col. [RAO79].



Bansal et col. [BAN64] : complexation de Am³⁺ en milieu (H,Na)(ClO₄,Cl) 1M. Formation d'un unique complexe.

Figure 4a : complexation de Am(III); mesures de K_d de Bansal et col. [BAN64]. [H⁺] = 1M.

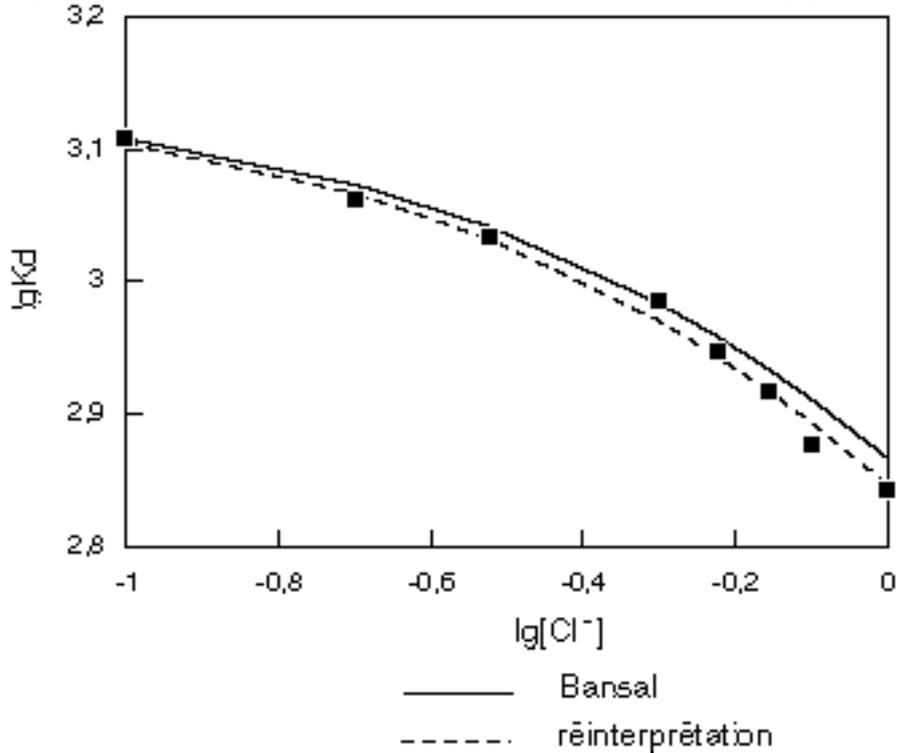


Figure 4b : complexation de Am(III); mesures de Kd de Bansal et col. [BAN64]. $[\text{Na}^+] = 1\text{M}$, $\text{pH} = 3$.

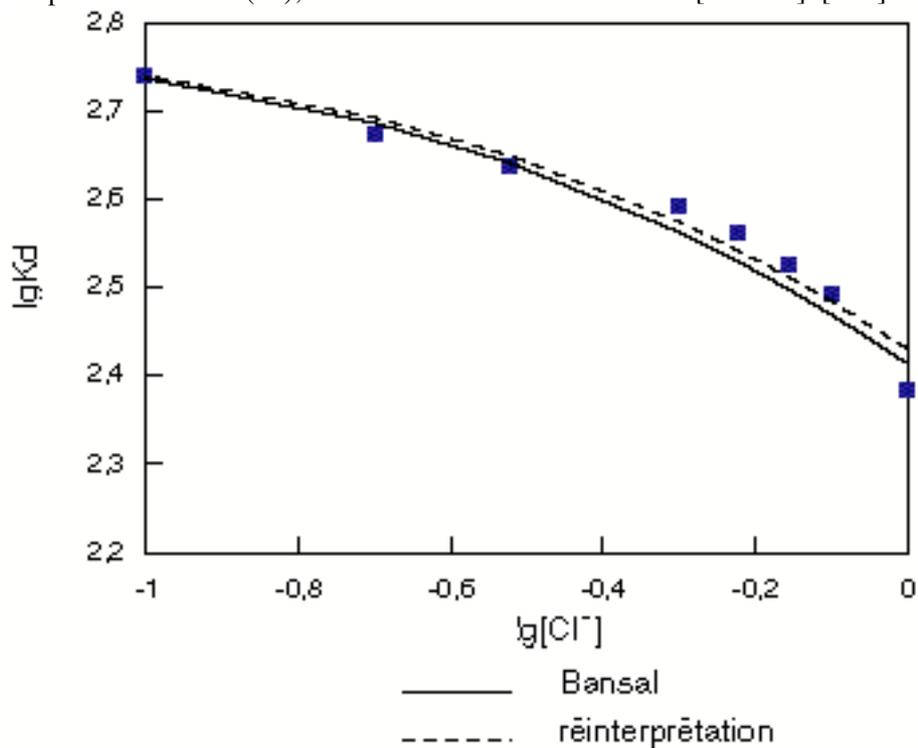
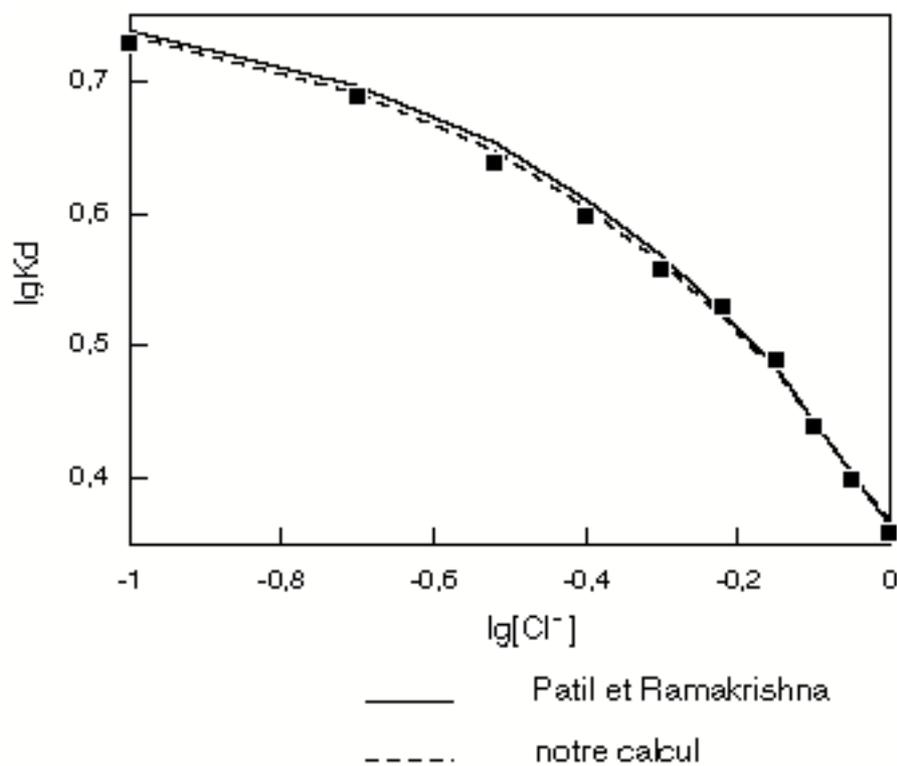


Figure 5 : complexation de Np(IV); mesures de Kd de Patil et Ramakrishna [PAT75] en milieu $\text{H}(\text{ClO}_4, \text{Cl}) 2\text{M}$.



Annexe 7 : sensibilité de la spectrophotométrie d'absorption à la complexation de sphère externe

On admet généralement que la spectrophotométrie est sensible aux complexes sphères internes (où le ligand est directement lié au cation métallique), contrairement à la plupart des autres méthodes expérimentales qui ne différencient pas les complexes sphère interne d'éventuel sphère externe (où le ligand et le cation métallique sont séparés par au moins une molécule d'eau de solvation). On en déduit parfois que la spectrophotométrie mesure $\beta_n^{(int)}$ et les autres techniques plutôt $\beta_n^{(ext)}$, ou $\beta_n^{(int)} + \beta_n^{(ext)}$. Cette dernière affirmation n'est pas démontrée par la thermodynamique.

Prenons un équilibre de formation d'un complexe chlorure $M_pCl_q^{pZ-q}$ (dans un milieu de force ionique constante, où $a_{H_2O} = \text{constante}$).

$$\begin{aligned} Mt &= \sum_{p,q} [M_pCl_q^{pZ-q}] = \sum_{p,q} \beta_{pq} [M^{Z+}]^p [Cl^-]^q \\ &= \sum_{p \neq i, q \neq j} \beta_{pq} [M^{Z+}]^p [Cl^-]^q + (\beta_{ij}^{(int)} + \beta_{ij}^{(ext)}) [M^{Z+}]^i [Cl^-]^j \end{aligned}$$

L'absorbance est égale à

$$\begin{aligned} A &= \sum_{p,q} \beta_{pq} \epsilon_{pq} [M^{Z+}]^p [Cl^-]^q \\ &= \sum_{p \neq i, q \neq j} \beta_{pq} \epsilon_{pq} [M^{Z+}]^p [Cl^-]^q + (\beta_{ij}^{(int)} \epsilon_{ij}^{(int)} + \beta_{ij}^{(ext)} \epsilon_{ij}^{(ext)}) [M^{Z+}]^i [Cl^-]^j \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta_{ij}^{(int)} \epsilon_{ij}^{(int)} + \beta_{ij}^{(ext)} \epsilon_{ij}^{(ext)} &= (\beta_{ij}^{(int)} + \beta_{ij}^{(ext)}) \left(\frac{\beta_{ij}^{(ext)} \epsilon_{ij}^{(ext)}}{\beta_{ij}^{(int)} + \beta_{ij}^{(ext)}} + \frac{\beta_{ij}^{(int)} \epsilon_{ij}^{(int)}}{\beta_{ij}^{(int)} + \beta_{ij}^{(ext)}} \right) \\ &= \beta_{ij}^{(tot)} \epsilon_{ij}^{(tot)} \end{aligned}$$

ce qui montre que la spectrophotométrie permet de mesurer :

$$\beta_{ij}^{(tot)} = \beta_{ij}^{(int)} + \beta_{ij}^{(ext)}$$

et que l'absorbance molaire maximale mesurée en solution n'est pas $\epsilon_{ij}^{(int)}$, celle du complexe sphère interne, mais

$$\epsilon_{ij}^{(tot)} = \frac{1}{1 + k_{ij}} \epsilon_{ij}^{(int)} + \frac{k_{ij}}{1 + k_{ij}} \epsilon_{ij}^{(ext)}$$

$$\text{où } k_{ij} = \frac{\beta_{ij}^{(ext)}}{\beta_{ij}^{(int)}} \text{ car } \frac{[(M_iCl_j^{iz-j})_{ext}]}{[(M_iCl_j^{iz-j})_{int}]} = K_{ij} \text{ est une constante}$$

Si $\beta_{ij}^{(int)} \gg \beta_{ij}^{(ext)}$, toutes les méthodes mesurent $\beta_{ij}^{(int)}$

Si $\beta_{ij}^{(int)} \ll \beta_{ij}^{(ext)}$, 2 cas existent :

- $\beta_{ij}^{(int)}$ est tellement faible que $\varepsilon_{ij}^{(tot)} \cdot \varepsilon_{ij}^{(ext)}$ et la spectrophotométrie n'est alors généralement pas sensible à la complexation (on ne mesure aucun β_{ij}).
- sinon, on mesure $\beta_{ij}^{(tot)} \cdot \beta_{ij}^{(ext)}$ bien que la méthode soit surtout sensible à $\varepsilon_{ij}^{(ext)}$.

Annexe 8 : mesures d'absorption molaire de Pu(IV) à I = 3M et 4M.

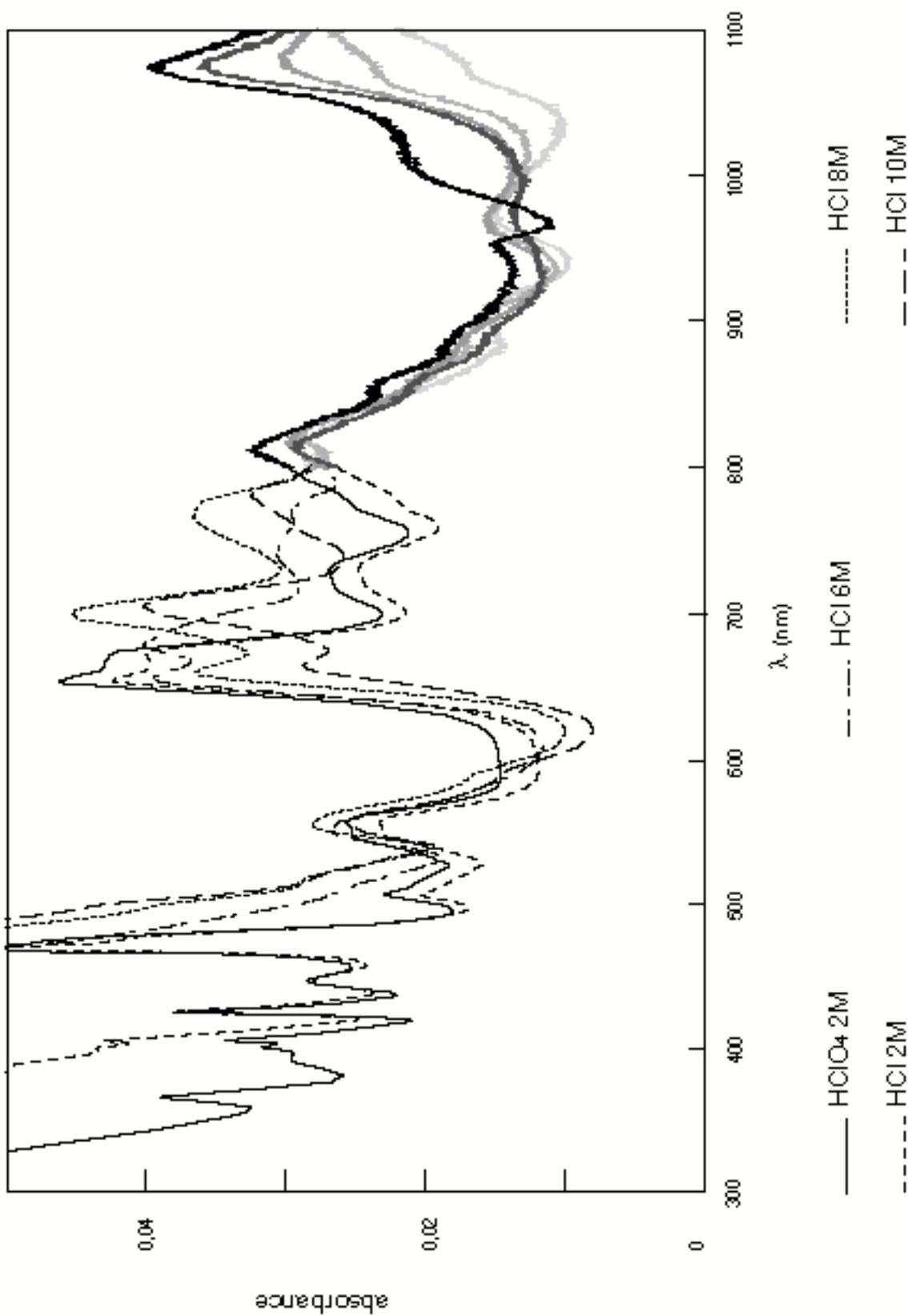
Tableau 1 : mesures d'absorbance de Pu(IV) en milieu H^+ ; (ClO_4^-, Cl^-) 3M.

[Cl ⁻]	A(654nm)/[Pu] _{tot}	A(700nm)/[Pu] _{tot}
0,01	38,08	10,44
0,10	37,78	10,43
0,17	37,49	10,55
0,27	37,34	10,41
0,32	37,61	11,16
0,38	37,19	10,66
0,43	37,28	10,81
0,49	37,37	11,32
0,55	37,02	11,32
0,61	37,23	11,32
0,67	36,81	10,69
0,72	36,81	11,12
0,79	36,95	10,76
0,84	37,24	12,19
0,90	36,50	11,15
0,95	36,23	11,09
1,01	37,14	11,78
1,07	36,41	12,14
1,12	36,37	11,93
1,18	36,29	12,10
1,24	36,01	11,38
1,30	36,25	11,86
1,35	35,77	11,66
1,42	35,88	11,72
1,49	35,75	12,04
1,58	35,77	12,09
1,69	35,53	11,88
1,91	35,31	11,77
2,09	35,16	12,87
2,47	35,25	13,72
2,68	34,75	14,24

Tableau 2 : mesures d'absorbance de Pu(IV) en milieu H^+ ; (ClO_4^-, Cl^-) 4M.

$[Cl^-]$	$A(654nm)/[Pu]_{tot}$	$A(700nm)/[Pu]_{tot}$
0	30,9	9,5
0,18	30,7	9,4
0,35	30,4	9,4
0,49	30,3	9,4
0,65	30,1	9,3
0,80	29,8	9,3
0,91	29,8	9,4
1,04	29,6	10,0
1,15	29,4	
1,26	29,0	10,2
1,33	28,8	
1,84	29,3	10,2
2,47	29,7	10,7
3,22	30,2	11,4
4	31,2	12,0

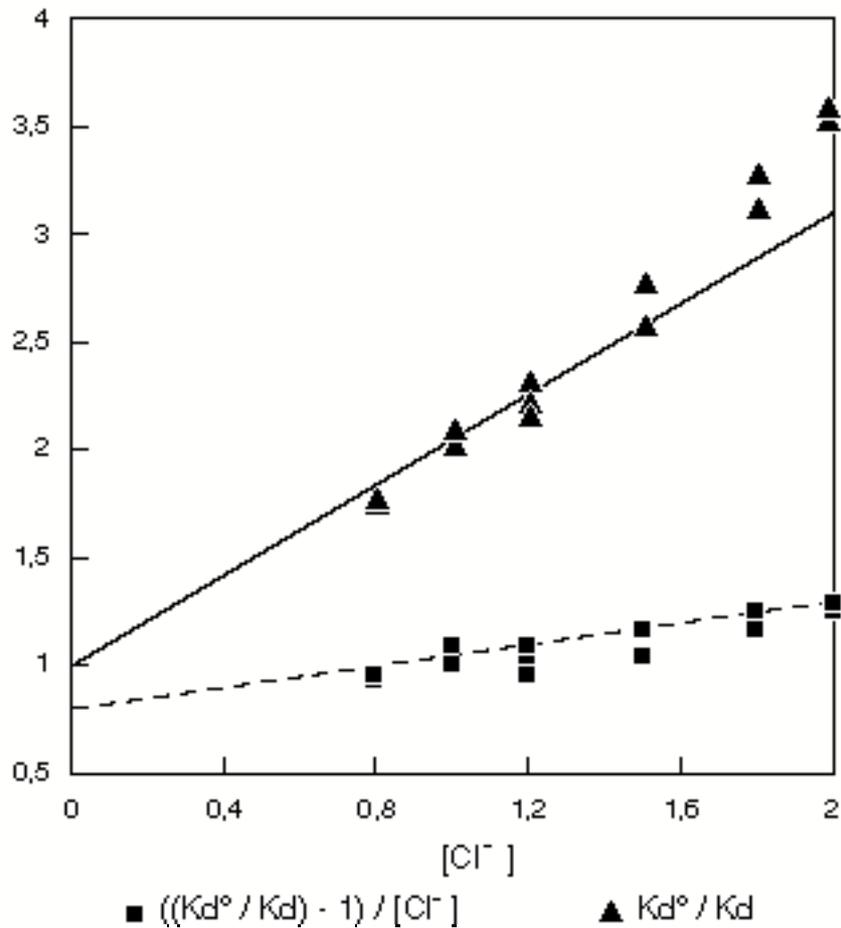
Annexe 9 : spectres d'absorption de Pu(IV) en milieu HClO_4 2M et HCl 2, 6, 8 et 10M.



Annexe 10 : exploitation des résultats publiés de Bednarczyk

Bednarczyk [BED78] a étudié la complexation de PuO_2^{2+} par les chlorures à $I = 2 \text{ M HCl}$, par une technique d'extraction par solvant (HDEHP). Nous traçons ici K_d° / K_d et $((K_d^\circ / K_d) - 1) / [\text{Cl}^-] = f([\text{Cl}^-])$ afin de vérifier la présence des espèces PuO_2Cl^+ et $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$ à cette force ionique. Nous constatons que les mesures de Bednarczyk ne suivent pas le tracé $K_d^\circ / K_d = f([\text{Cl}^-])$ au delà de $[\text{Cl}^-] = 1,5 \text{ M}$, concentration pour laquelle $[\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ]$ n'est plus négligeable.

Figure 1 : mise en évidence de $\text{PuO}_2\text{Cl}_2^\circ$ à $I = 2 \text{ M}$ [BER78]



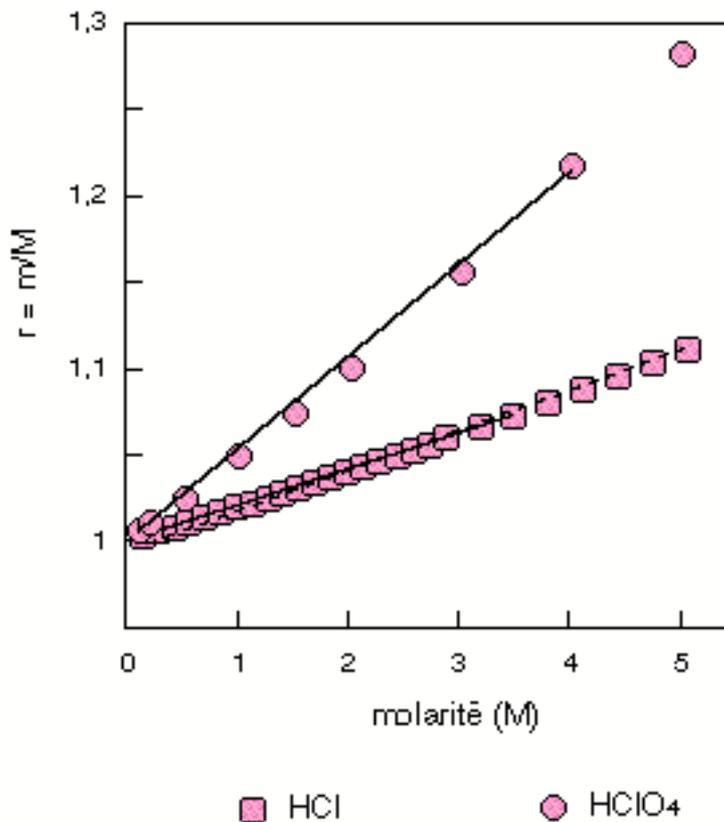
Annexe 11 : absorption molaire de Pu(VI) en milieu chlorure

Le calcul de la force ionique est délicat, car deux électrolytes co-existent en quantité pondérale dans la solution. Dans notre cas, on ne peut pas négliger $[\text{HClO}_4]$ devant $[\text{HCl}]$; or, les coefficients de conversion des unités molaire à molale, r , ne sont pas connus pour un mélange. Dans ce cas, la conversion à l'échelle molale comporte des inexactitudes liées à l'additivité des volumes (même si notre mode opératoire tient compte des concentrations molales initiales des composants respectifs). Nous adoptons ici un calcul approximatif :

le rapport de conversion global, R_{moyen} , est le barycentre des rapports $R_{\text{individuels}}$ de chaque électrolyte pris indépendamment. La concentration molale de chaque espèce composant le mélange est alors calculée à partir du coefficient R_{moyen} . On en déduit la force ionique.

Afin de déterminer une valeur de coefficient de conversion r pour chacune de nos concentrations expérimentales, nous réalisons des régressions linéaires suivant les valeurs indexées pour HClO_4 et HCl dans la littérature [TIM60][HAN88].

Fig. 1 : régressions linéaires utilisées pour interpoler les valeurs de coefficients de conversion r pour HClO_4 et HCl .



Mesures à force ionique variable :

Ajouts successifs de HCl dans une solution HClO₄ 1 M. Volume total = 16 ml dans une cuve en quartz de 10 cm de trajet optique.

pour la mesure des densités optiques, nous choisissons une ligne de référence fixe, qui est la base du pic de PuO₂²⁺ en milieu HClO₄ M, entre 810 nm et 860 nm.

Tableau 1 : mesures d'absorbance molaire de Pu(VI) en milieux HClO₄ 1 M + x HCl 11,6 M

[Cl]	R(Cl)	R(ClO ₄)	R _{moyen}	I (m)	[Pu(VI)] _t	A ₈₃₀ /[Pu]	A ₈₃₈ /[Pu]	A ₈₄₄ /[Pu]
0,00	1,000021	1,053470	1,053417	1,054	1,61 10 ⁻⁴	566,0	1,8	
0,07	1,001511	1,053138	1,049634	1,119	1,60 10 ⁻⁴	563,6	19,6	
0,14	1,003003	1,052810	1,046479	1,184	1,59 10 ⁻⁴	566,0	39,5	
0,21	1,004477	1,052486	1,043879	1,248	1,58 10 ⁻⁴	566,0	52,2	
0,28	1,005933	1,052164	1,041738	1,312	1,57 10 ⁻⁴	566,0	55,0	
0,35	1,007371	1,051850	1,039979	1,376	1,56 10 ⁻⁴	566,0	67,9	
0,42	1,008792	1,051537	1,038541	1,438	1,56 10 ⁻⁴	566,0	81,0	
0,49	1,010196	1,051229	1,037376	1,500	1,55 10 ⁻⁴	556,2	86,6	
0,55	1,011583	1,050924	1,036443	1,562	1,54 10 ⁻⁴	556,2	97,3	
0,62	1,012954	1,050622	1,035710	1,623	1,53 10 ⁻⁴	556,2	105,7	
0,69	1,014309	1,050325	1,035150	1,684	1,52 10 ⁻⁴	556,2	114,1	
0,75	1,015648	1,050030	1,034739	1,744	1,51 10 ⁻⁴	556,2	125,2	
0,81	1,016971	1,049739	1,034459	1,803	1,50 10 ⁻⁴	551,4	128,5	
0,88	1,018279	1,049452	1,034293	1,862	1,49 10 ⁻⁴	551,4	139,8	
0,94	1,019572	1,049168	1,034228	1,920	1,48 10 ⁻⁴	544,0	148,6	
1,00	1,020850	1,048887	1,034251	1,978	1,48 10 ⁻⁴	541,6	154,8	
1,06	1,022114	1,048609	1,034352	2,036	1,47 10 ⁻⁴	544,0	161,0	
1,12	1,023363	1,048334	1,034522	2,093	1,46 10 ⁻⁴	546,5	170,0	
1,18	1,024598	1,048063	1,034753	2,149	1,45 10 ⁻⁴	539,2	176,4	25,8
1,24	1,025820	1,047794	1,035040	2,205	1,44 10 ⁻⁴	536,7	182,9	27,3
1,29	1,027028	1,047529	1,035374	2,261	1,43 10 ⁻⁴	541,6	186,6	28,5
1,35	1,028223	1,047266	1,035752	2,316	1,43 10 ⁻⁴	527,0	196,0	30,4
1,46	1,030573	1,046750	1,036621	2,424	1,41 10 ⁻⁴	519,6	200,9	33,5
1,57	1,032872	1,046244	1,037613	2,531	1,40 10 ⁻⁴	487,9	208,7	38,1
1,68	1,035122	1,045750	1,038705	2,636	1,38 10 ⁻⁴	473,3	231,0	42,8
1,84	1,038408	1,045027	1,040487	2,790	1,36 10 ⁻⁴	439,1	237,6	52,1
1,99	1,041592	1,044327	1,042396	2,941	1,34 10 ⁻⁴	412,3	250,1	64,7
2,14	1,044679	1,043649	1,044394	3,087	1,32 10 ⁻⁴	390,3	263,0	67,2
2,33	1,048650	1,042776	1,047149	3,278	1,29 10 ⁻⁴	351,3	274,5	76,2
2,56	1,053397	1,041733	1,050669	3,507	1,26 10 ⁻⁴	312,3	290,7	109,4
2,77	1,057917	1,040739	1,054215	3,727	1,23 10 ⁻⁴	273,2	294,6	124,9
2,98	1,062227	1,039792	1,057744	3,939	1,20 10 ⁻⁴	234,2	298,3	131,1
3,18	1,068157	1,029327	1,060925	4,142	1,17 10 ⁻⁴	212,3	303,6	159,3
3,55	1,076755	1,027487	1,068675	4,533	1,12 10 ⁻⁴	162,2	299,8	191,1
3,88	1,084637	1,025800	1,076016	4,896	1,08 10 ⁻⁴	123,2	281,8	212,3
4,19	1,091888	1,024248	1,082932	5,235	1,03 10 ⁻⁴	96,4	266,8	226,8
4,48	1,098581	1,022815	1,089432	5,552	9,93 10 ⁻⁵	72,0	261,7	237,9

4,75	1,104778	1,021489	1,095534	5,849	$9,56 \cdot 10^{-5}$	53,7	222,3	245,0
------	----------	----------	----------	-------	----------------------	------	-------	-------

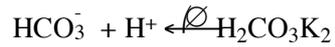
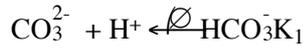
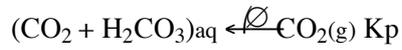
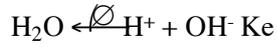
Mesures à force ionique constante :**Tableau 2** : mesures de l'absorbance molaire de Pu(VI) à 831 nm et 838 nm, à force ionique $I = 2,2 \text{ mol/kgH}_2\text{O}$ (NaClO₄, NaCl). $[\text{Pu(VI)}]_t = 3,02 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$

[Cl ⁻]	$A_{831}/[\text{Pu}]_t$	$A_{838}/[\text{Pu}]_t$
0	546	0
0,18	497,8	23,45
0,34	467,8	36,5
0,485	447,0	52,1
0,62	427,4	59,9
0,81	405,3	71,7
0,97	387,0	76,9
1,16	370,1	87,3
1,40	351,8	95,1
2,11	311,4	110,75

Tableau 3 : mesures de l'absorbance de Pu(VI) à 831 nm et 838 nm, à force ionique $I = 3,5 \text{ mol/kgH}_2\text{O}$ (NaClO₄, NaCl). $[\text{Pu(VI)}]_t = 2,80 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$

[Cl ⁻]	$A_{831}/[\text{Pu}]_t$	$A_{838}/[\text{Pu}]_t$
0	532	0
0,27	464,4	40,8
0,52	430,7	69,0
0,75	396,85	85,8
0,96	370,2	98,3
1,15	347,7	109,8
1,33	330,1	115,4
1,49	317,4	122,5
1,64	311,1	125,3
1,78	301,9	133,0

Annexe 12 : constantes d'équilibre du système $\text{Na}^+ / \text{Cl}^- / \text{CO}_2 / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$



La concentration totale en carbonate est égale à

$$C_{\text{CO}_3} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2 \text{ aq}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Nous déduisons des constantes K_1 , K_p , K_{p1} , K_{p2} la concentration de chaque espèce carbonate, en

fonction de la mesure de $-\lg[\text{H}^+]$. Par exemple, la concentration en carbonate libre est égale à

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_{\text{CO}_3} / (1 + K_1 [\text{H}^+] + K_p/K_{p2} [\text{H}^+]^2)$$

De la même façon, nous déterminons la pression partielle de CO_2 d'une solution :

$$p_{\text{CO}_2} = K_{p2} [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+]^2$$

Tableau 1 : constantes d'équilibre du système carbonate à différentes forces ioniques.

La force ionique est imposée par NaCl à 25°C. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux constantes en unité molaire.

m/M	1,000	1,003	1,005	1,011	1,021	1,042	1,065	1,090
I(M)	0	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00
I(m)	0	0,10	0,20	0,505	1,02	2,08	3,19	4,36
lg(a _{H₂O}) (10 ³)	0	4,5	2,5	-3,5	-13,6	-34,5	-56,3	-79,4
lgK _e	-14,00 (-14,00)	-13,80 (-13,80)	-13,76 (-13,76)	-13,73 (-13,74)	-13,74 (-13,76)	-13,83 (-13,87)	-13,96 (-14,01)	-14,10 (-14,17)
lgK ₁	10,33 (10,33)	9,90 (9,90)	9,80 (9,80)	9,68 (9,68)	9,61 (9,62)	9,61 (9,63)	9,66 (9,69)	9,74 (9,78)
lgK _p	1,70 (1,70)							
lgK _{p1}	8,05 (8,05)	7,85 (7,85)	7,80 (7,80)	7,74 (7,75)	7,72 (7,74)	7,74 (7,78)	7,79 (7,84)	7,85 (7,92)
lgK _{p2}	18,38 (18,38)	17,75 (17,75)	17,60 (17,61)	17,42 (17,44)	17,35 (17,38)	17,35 (17,40)	17,45 (17,53)	17,59 (17,70)

Les rapports (m/M) sont issues de la littérature [WOL88]. Les valeurs à force ionique nulle sont issues de [GRE92]. Les corrections de force ionique (TIS) sont réalisées à partir des données en Annexe IV.

Nous calculons l'activité de l'eau, en tenant compte d'une approximation du 1^o ordre

lg(a_{H₂O}) = a m + b, où a = -0,0197, b = 0,0065 et m est la concentration molale de NaCl [ROB87].

Les conversions de constante molale en constante molaire sont effectuées suivant :

$$\lg K(\text{mol/l}) = \lg K(\text{mol/kgH}_2\text{O}) - \Delta\alpha \lg(\text{m/M})$$

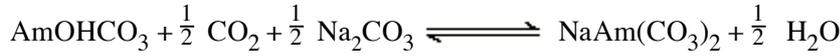
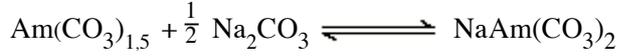
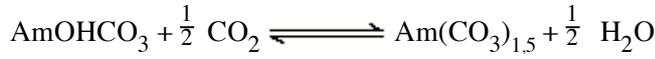
$$\text{où } \Delta\alpha = \sum_i \alpha_i - \sum_j \alpha_j$$

et où α_i et α_j sont les coefficients stoechiométriques, respectivement des réactifs et des produits de la réaction.

Afin de calculer les concentrations des ions CO_3^{2-} , HCO_3^- et la pression partielle de CO_2 relative à nos mesures en fonction de la température, nous avons besoin des valeurs de constantes des différents équilibres carbonate aux températures étudiées. Ces valeurs sont publiées à force ionique nulle [STU81][TAR92]; nous les extrapolons à I = 4M NaCl, en exploitant nos développements de la TIS au premier ordre (voir § I).

Tableau 2: constantes d'équilibre du système carbonate en fonction de la température, à I = 4M NaCl.

T °C	lgKe	lgKp ₂	lgK ₁	lgK ₂
20	-14,34	17,72	9,83	16,04
25	-14,17	17,70	9,78	15,96
30	-14,00	17,70	9,74	15,9
40	-13,70	17,71	9,67	15,8
45	-13,56	17,72	9,64	15,76
50	-13,43	17,73	9,62	15,74
60	-13,19	17,75	9,58	15,68
70	-12,98	17,78	9,56	15,65

Annexe 13 : équilibres du système Am(III) / Na⁺ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻

$$\text{Am(OH)}_3 : K_{s0} = \frac{[\text{Am}^{3+}] (a_{\text{H}_2\text{O}})^3}{[\text{H}^+]^3}$$

$$\text{AmOHCO}_3 : K_{s1} = [\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}] [\text{OH}^-]$$

$$\text{Am(CO}_3\text{)}_{1,5} : K_{s1,5} = [\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^{1,5}$$

$$\text{NaAm(CO}_3\text{)}_2 : K_{s2} = [\text{Na}^+] [\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+]^2}$$

$$K_e = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

pour Am(OH)₃ / AmOHCO₃ :

$$\frac{[\text{Am}^{3+}] (a_{\text{H}_2\text{O}})^3}{[\text{H}^+]^3 K_{s0}} = \frac{[\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}] [\text{OH}^-]}{K_{s1}} \implies \lg([\text{CO}_3^{2-}]) = \lg \frac{K_{s1}}{K_{s0}} + \lg \left(\frac{(a_{\text{H}_2\text{O}})^3}{[\text{H}^+]^3 [\text{OH}^-]} \right)$$

$$\implies \lg(p_{\text{CO}_2}) = \lg \frac{K_p K_{s1}}{K_{s0}} + \lg \left(\frac{(a_{\text{H}_2\text{O}})}{[\text{H}^+] [\text{OH}^-]} \right) = \lg \frac{K_p K_{s1}}{K_e K_{s0}}$$

pour AmOHCO₃ / Am(CO₃)_{1,5}

$$\frac{[\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}] [\text{OH}^-]}{K_{s1}} = \frac{[\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^{1,5}}{K_{s1,5}} \implies \lg([\text{CO}_3^{2-}]) = 2 \lg \frac{K_{s1,5}}{K_{s1}} + 2 \lg([\text{OH}^-])$$

$$\implies \lg(p_{\text{CO}_2}) = \lg(K_p) + 2 \lg \left(\frac{K_e K_{s1,5}}{K_{s1}} \right)$$

pour Am(CO₃)_{1,5} / NaAm(CO₃)₂

$$\frac{[\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^{1,5}}{K_{s1,5}} = \frac{[\text{Na}^+] [\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^2}{K_{s2}} \implies \lg([\text{CO}_3^{2-}]) = 2 \lg \left(\frac{K_{s2}}{K_{s1,5}} \right) - 2 \lg([\text{Na}^+])$$

pour $\text{AmOHCO}_3 / \text{NaAm}(\text{CO}_3)_2$

$$\frac{[\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}] [\text{OH}^-]}{K_{s1}} = \frac{[\text{Na}^+] [\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^2}{K_{s2}} \quad \Rightarrow \lg([\text{CO}_3^{2-}]) = \lg\left(\frac{K_{s2}}{K_{s1}}\right) - \lg([\text{Na}^+]) + \lg([\text{OH}^-])$$

$$\Rightarrow \lg(p_{\text{CO}_2}) = \lg(K_p) + 2 \lg\left(\frac{K_e K_{s1,5}}{K_{s1}}\right)$$

Traitements des données de solubilité :

Les espèces chlorure de l'américium sont négligées à $[\text{NaCl}]$ constante. Nous présentons ci-dessous différents traitements des résultats, en tenant compte des diverses possibilités à envisager. La solution retenue est celle qui présente la meilleure adéquation avec les mesures de solubilité.

- Am(III) :

La stœchiométrie des complexes formés est accessible en traçant la courbe représentative des variations de C_{Am} en fonction de différents paramètres expérimentaux. Le tracé $\lg C_{\text{Am}} = f(\lg[\text{HCO}_3^-])$ permet de vérifier si les bicarbonates interviennent dans la stœchiométrie des espèces majoritaires. Il en est de même du tracé $\lg C_{\text{Am}} = f(\lg[\text{CO}_3^{2-}])$ pour les ions carbonates (détermination des coefficients i et j de l'expression générale $(\text{Am})_a(\text{AmO}_2)_b(\text{OH})_i(\text{CO}_2)_j^{(3a+b-i)}$). Les espèces majoritaires sont $\text{Am}(\text{CO}_3)_k^{3-2k}$. La concentration totale de Am(III) est donc égale à :

$$C_{\text{Am}} = [\text{Am}^{3+}] + \sum_{k \geq 1}^3 [\text{Am}(\text{CO}_3)_k^{3-2k}]$$

et les constantes de complexation sont définies par :

$$\beta_i = \frac{[\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}]}{[\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^i}$$

La solubilité de Am(III) peut être imposée par trois solides (voir Figure IV.1).

Dans le cas du solide $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$, le produit de solubilité est :

$$K_{s1,5} = [\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^{1,5}$$

Nous en déduisons :

$$C_{\text{Am}} = \sum_{i \geq 0} K_{s1,5} \beta_i [\text{CO}_3^{2-}]^{(i-1,5)}$$

On vérifie cette expression si les pentes de $\lg C_{Am} = f(\lg[CO_3^{2-}])$ sont égales aux valeurs successives de **(i - 1,5)** sur un large domaine de $[CO_3^{2-}]$.

L'absence de complexes hydroxocarbonate est contrôlée aux pH élevés, par un changement de comportement de $\lg C_{Am} = f(pH)$. Différentes espèces minoritaires peuvent être suffisamment stables pour intervenir aussi dans la solubilité de l'américium en milieu $Na^+ / Cl^- / HCO_3^- / CO_3^{2-}$. Il peut s'agir des complexes hydroxydes ou bicarbonate, qui seront pris en compte dans les calculs d'ajustement, si ils améliorent l'interprétation des résultats expérimentaux.

D'autres interprétations sont examinées par un traitement identique. Comme la caractérisation du solide stable n'a pu être réalisée par une méthode directe, nous envisageons ici différents solides, autres que celui préparé initialement.

Dans le cas de $AmOHCO_3(s)$, le produit de solubilité est égal à :

$$K_{s1} = [Am^{3+}] [OH^-] [CO_3^{2-}]$$

et la solubilité de l'américium trivalent est :

$$C_{Am} = \sum_{i \geq 0} K_{s1} \beta_i [OH^-]^{-1} [CO_3^{2-}]^{(i-1)}$$

et

$$C_{Am} = (pCO_2)^{0,5} (K_e^2 K_{p2})^{-0,5} \sum_{i \geq 0} K_{s1} \beta_i [CO_3^{2-}]^{(i-1,5)}$$

Dans ce cas, le tracé $\lg C_{Am} = f(\lg[CO_3^{2-}])$ à pression partielle de CO_2 constante suit des pentes successives égales à **(i - 1)**.

L'expression de la solubilité de $AmOHCO_3(s)$ est donc fonction de la pression partielle de CO_2 , et de la concentration de carbonate libre. Nous soulignons qu'il n'est pas possible de distinguer les solubilités de $Am(CO_3)_{1,5}(s)$ et $AmOHCO_3(s)$ à pCO_2 constante : les pentes de $\lg C_{Am} = f(\lg[CO_3^{2-}])$ sont identiques.

Enfin, le produit de solubilité du solide $NaAm(CO_3)_2(s)$ est :

$$K_{s2} = [Na^+] [Am^{3+}] [CO_3^{2-}]^2$$

et

$$C_{Am} = \frac{1}{[Na^+]} \sum_{i \geq 0} K_{s2} \beta_i [CO_3^{2-}]^{(i-2)}$$

Dans ce cas, le tracé $\lg C_{Am} = f(\lg[CO_3^{2-}])$ suit des pentes successives égales à **(i - 2)**.

- **Am(V) :**

Dans l'hypothèse d'une oxydation de $Am(III)$ en $Am(V)$, le solide stable est $NaAmO_2CO_3(s)$ ou $Na_3AmO_2(CO_3)_2(s)$. Les produits de solubilité sont respectivement égaux à :

$$K_{s1'} = [Na^+] [AmO_2^+] [CO_3^{2-}]$$

$$K_{s3'} = [Na^+]^3 [AmO_2^+] [CO_3^{2-}]^2$$

Les espèces solubles majoritaires sont $AmO_2(CO_3)_k^{1-2k}$ et la solubilité est donc égale à :

$$C_{Am} = \sum_{k \geq 0}^3 [AmO_2(CO_3)_k]^{1-2k}$$

Nous en déduisons :

$$C_{1Am} = \frac{1}{[Na^+]} \sum_{i \geq 0} K_{s1} \beta_i [CO_3^{2-}]^{(i-1)}$$

$$C_{2Am} = \frac{1}{[Na^+]^3} \sum_{i \geq 0} K_{s2} \beta_i [CO_3^{2-}]^{(i-2)}$$

Valeurs de constantes d'équilibre exploitées pour évaluer l'influence des coefficients d'activité sur la solubilité de Am(III) et construire a priori le diagramme de Pourbaix de l'américium :

Tableau I : extrapolation par la TIS des constantes d'équilibre de Am(III) à différents milieux Na⁺/ClO₄⁻/Cl⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻, à partir des résultats de Robouch [ROB87].

	-Δz ²	-Δε		3,5 m **	0,1 m		4,36 m	
		NaClO ₄	NaCl *	NaClO ₄	NaClO ₄	NaCl	NaClO ₄	NaCl
lgK _s (Am(CO ₃) _{1,5})	-15	-0,37	-0,20	-15,08	-15,98	-15,96	-15,31	-14,60
lgβ ₁	12	0,24	0,15	5,45	6,33	6,32	5,56	5,18
lgβ ₂	16	0,33	0,14	8,92	10,10	10,09	9,12	8,31
lgβ ₃	12	0,4	0,21	11,44	11,77	11,75	11,67	10,85

* : valeurs calculées à partir des estimations de ε d'ions individuels (Cf. Annexe 3).

** : valeurs ajustées par Robouch

Tableau II : valeurs estimées de constantes d'équilibre de l'américium à différents degrés d'oxydation, en vue de construire un diagramme de Pourbaix en milieux $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ et $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$.

		$-\Delta Z^2$	$-\Delta \varepsilon$	I = 0	I = 4,36 m
Am(III)	$\lg\beta_1(\text{OH})$	4	0	-6,46 *	-7,49
	$\lg\beta_2(\text{OH})$	6	-0,1	-14,43 *	-16,41
	$\lg\beta_3(\text{OH})$	6	0	-24,04 *	-25,59
Am(V)	$\lg\beta_1(\text{OH})$	0	0,09	-11,5	-11,1
	$\lg\beta_2(\text{OH})$	-2	0,19	-23	-21,65
	$\lg\beta_1(\text{CO}_3)$	4	0,45	4,7	5,6
	$\lg\beta_2(\text{CO}_3)$	0	0,58	6	8,5
	$\lg\beta_3(\text{CO}_3)$	-12	0,26	4,2 **	8,5
Am(VI)	$\lg\beta_1(\text{OH})$	2	0,19	-6	-5,7
	$\lg\beta_2(\text{OH})$	2	0,2	-17	-16,6
	$\lg\beta_3(\text{OH})$	0	0,13	-19	-18,4
	$\lg\beta_1(\text{CO}_3)$	8	0,46	8,8	8,75
	$\lg\beta_2(\text{CO}_3)$	8	0,29	14	13,2
	$\lg\beta_3(\text{CO}_3)$	0	0,27	16,2 **	17,3

$\beta_i(\text{OH})$: constante d'hydrolyse de rang i
rang i

$\beta_i(\text{CO}_3)$: constante de formation du complexe carbonate de

* : valeurs proposées par Robouch [ROB87]

* : valeurs proposées par Capdevila [CAP92]

Annexe 14 : mesures de solubilité de l'américium en milieux $\text{Na}^+ / \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$.**Tableau I : mesures de la solubilité du solide d'américium-carbonate stable dans les conditions suivantes : NaCl 0,1M, T = 21°C (après 80 jours de mise à l'équilibre).**

milieux (mol/l)	$-\lg[\text{H}^+]$	$\lg[\text{CO}_3^{2-}]$	$\lg\text{C}_{\text{Am}}$
$3 \cdot 10^{-4} \text{ NaHCO}_3$	6,14	-8,81	-4,46
10^{-3} NaHCO_3	6,13	-8,31	-5,11
$3 \cdot 10^{-3} \text{ NaHCO}_3$	7,35	-5,50	-7,17
10^{-2} NaHCO_3	7,73	-4,35	-7,08
$10^{-4} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	7,32	-7,03	-6,70
$3 \cdot 10^{-4} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	7,19	-6,79	-6,16
$10^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	6,71	-7,17	-6,22
$3 \cdot 10^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	7,12	-5,92	-6,66
$3 \cdot 10^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	7,46	-5,31	-7,01
$10^{-2} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	9,57	-2,38	-6,79
$2 \cdot 10^{-2} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	9,85	-1,94	-6,59
$5 \cdot 10^{-2} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,55	-1,36	-6,18
$5 \cdot 10^{-2} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,71	-1,34	-6,91
$10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,29	-1,10	-5,79
$10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,46	-1,07	-5,85
$2 \cdot 10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,29	-0,80	-5,65
$2 \cdot 10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,46	-0,77	-5,47

Tableau II : mesures de la solubilité du solide d'américium-carbonate stable dans les conditions suivantes : NaCl 4M, T = 21°C.

milieux (mol/l)	mise à l'équilibre (jours)	- lg[H ⁺]	lg[CO ₃ ²⁻]	lgCAm
3 10 ⁻⁴ NaHCO ₃	15	7,69	-5,86	-5,14
3 10 ⁻⁴ NaHCO ₃	50	7,87	-5,57	-5,35
10 ⁻³ NaHCO ₃	15	7,80	-5,16	-5,53
10 ⁻³ NaHCO ₃	50	8,32	-4,43	-5,25
3 10 ⁻³ NaHCO ₃	50	9,08	-3,17	-4,90
10 ⁻² NaHCO ₃	15	8,37	-3,37	-4,87
10 ⁻² NaHCO ₃	50	9,05	-2,67	-4,04
3 10 ⁻² NaHCO ₃	15	8,36	-2,91	-4,90
3 10 ⁻² NaHCO ₃	50	8,41	-2,85	-4,53
10 ⁻¹ NaHCO ₃	100	8,90	-1,81	-3,57
3 10 ⁻⁴ Na ₂ CO ₃	15	9,43	-3,92	-5,25
3 10 ⁻³ Na ₂ CO ₃	15	10,22	-2,61	-4,14
3 10 ⁻³ Na ₂ CO ₃	50	10,02	-2,66	-4,13
3 10 ⁻³ Na ₂ CO ₃	100	9,40	-2,94	-4,14
10 ⁻² Na ₂ CO ₃	50	9,76	-2,23	-4,17
10 ⁻² Na ₂ CO ₃	100	9,13	-2,61	-4,10

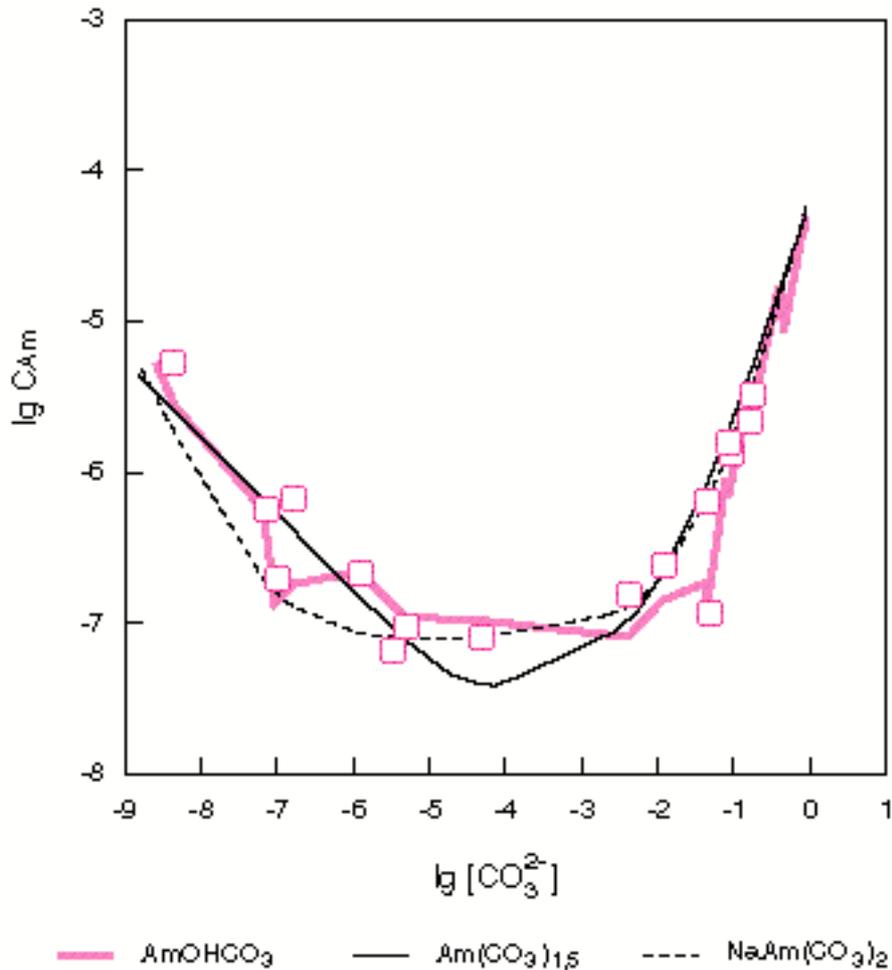
Tableau III : mesures de la solubilité du solide d'américium-carbonate stable dans les conditions suivantes : ajout de fer métallique, NaCl 4M, T = 21°C.

milieux (mol/l)	mise à l'équilibre (jours)	- lg[H ⁺]	lg[CO ₃ ²⁻]	lgCAm
10 ⁻⁴ NaHCO ₃	15	7,50	-7,00	-5,89
10 ⁻⁴ NaHCO ₃	50	6,70	-8,14	-5,03
10 ⁻⁴ NaHCO ₃	120	7,16	-7,26	-5,79
3 10 ⁻⁴ NaHCO ₃	100	7,05	-6,99	-6,07
3 10 ⁻⁴ NaHCO ₃	115	7,22	-6,67	-6,23
3 10 ⁻³ NaHCO ₃	100	8,46	-3,80	-6,61
3 10 ⁻³ NaHCO ₃	115	8,45	-3,80	-6,71
3 10 ⁻³ NaHCO ₃	120	8,45	-3,80	-6,62
3 10 ⁻² NaHCO ₃	100	8,87	-2,36	-5,20
3 10 ⁻² NaHCO ₃	115	8,47	-2,78	-5,82
3 10 ⁻² NaHCO ₃	120	8,45	-2,79	-5,61
10 ⁻¹ NaHCO ₃	15	8,52	-2,2	-6,84
10 ⁻¹ NaHCO ₃	50	8,60	-2,11	-6,30
10 ⁻¹ NaHCO ₃	115	8,70	-2,00	-6,40
10 ⁻¹ NaHCO ₃	120	8,69	-2,01	-6,12
3 10 ⁻⁴ Na ₂ CO ₃	100	8,13	-5,20	-6,72
3 10 ⁻⁴ Na ₂ CO ₃	120	8,19	-5,12	-7,09
10 ⁻³ Na ₂ CO ₃	50	9,05	-3,67	-6,80
10 ⁻³ Na ₂ CO ₃	115	8,12	-4,69	-6,84
10 ⁻² Na ₂ CO ₃	120	11,05	-2,01	-7,02
2 10 ⁻² Na ₂ CO ₃	15	10,11	-1,81	-5,94
5 10 ⁻² Na ₂ CO ₃	15	10,77	-1,33	-5,02
5 10 ⁻² Na ₂ CO ₃	100	10,80	-1,33	-5,16
5 10 ⁻² Na ₂ CO ₃	120	10,79	-1,33	-5,16
10 ⁻¹ Na ₂ CO ₃	15	10,84	-1,02	-5,33
10 ⁻¹ Na ₂ CO ₃	50	11,22	-1,02	-5,21
10 ⁻¹ Na ₂ CO ₃	100	11,14	-1,01	-5,48
10 ⁻¹ Na ₂ CO ₃	115	11,02	-1,02	-5,64
10 ⁻¹ Na ₂ CO ₃	120	11,06	-1,01	-5,32
2 10 ⁻¹ Na ₂ CO ₃	15	11,13	-0,71	-4,79
2 10 ⁻¹ Na ₂ CO ₃	50	10,84	-0,72	-4,79
2 10 ⁻¹ Na ₂ CO ₃	100	10,82	-0,72	-4,48
2 10 ⁻¹ Na ₂ CO ₃	115	10,44	-0,76	-4,61
2 10 ⁻¹ Na ₂ CO ₃	120	10,40	-0,76	-4,65
5 10 ⁻¹ Na ₂ CO ₃	15	11,27	-0,31	-4,32
1 Na ₂ CO ₃	15	11,50	-0,01	-3,93
1 Na ₂ CO ₃	50	11,18	-0,01	-4,67

Annexe 15 : identification du solide stable en milieu $\text{Am}^{3+} / \text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$.

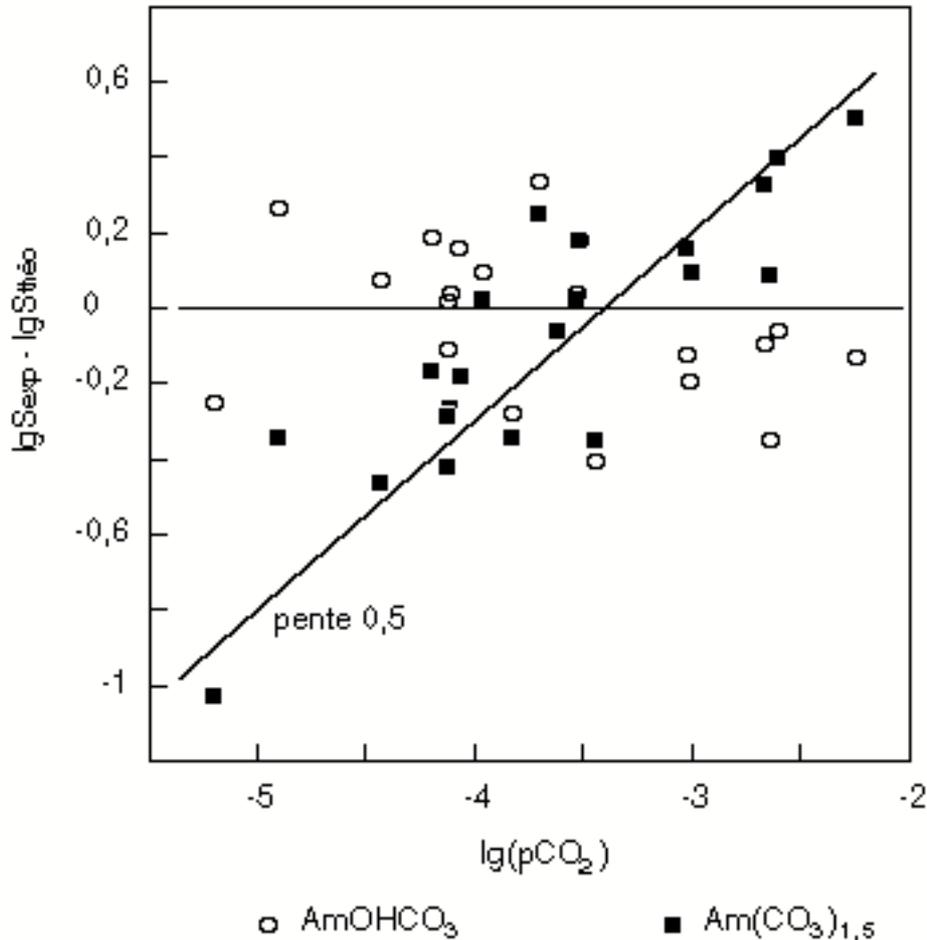
Par la même démarche que pour les mesures réalisées en milieu $\text{NaCl} 4\text{M}$, nous identifions ici le solide stable en solution $\text{NaCl} 0,1 \text{ M}$.

Figure 1 : Solubilité de Am(III) en milieu $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ avec $\text{NaCl} 0,1 \text{ M}$. Les courbes correspondent aux solubilités des solides $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$ et $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$, et $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ ajustées d'après nos mesures (PCO_2 variant).



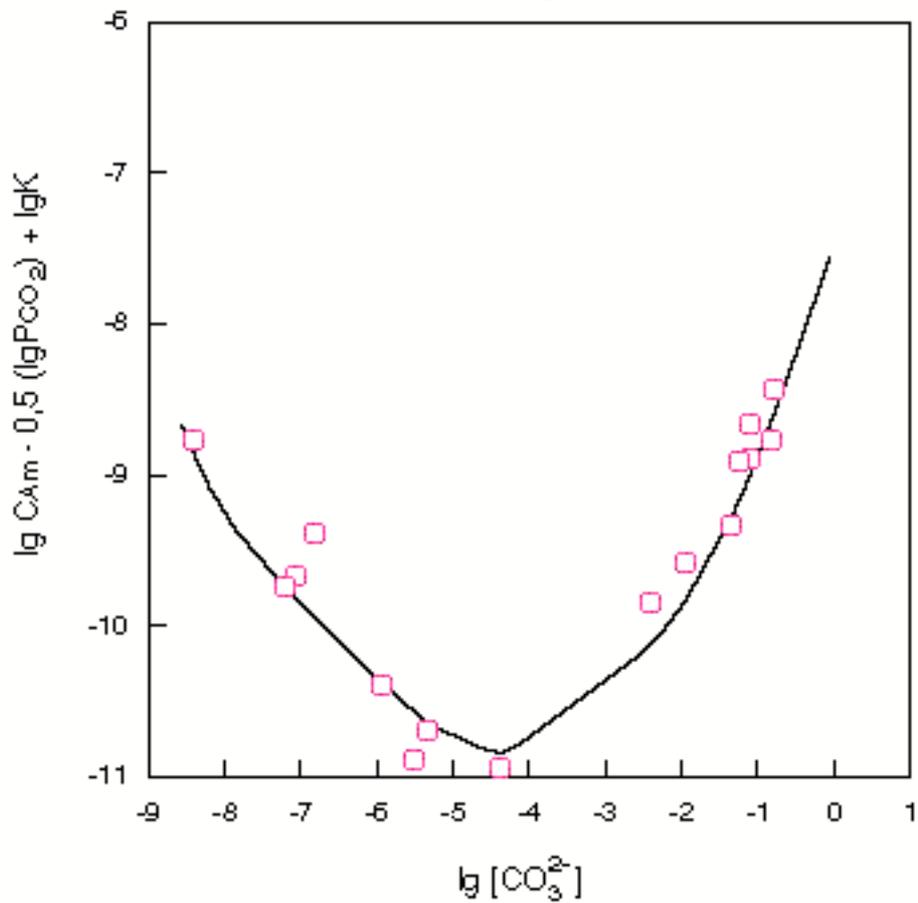
La solubilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ (grisée) est à la fois fonction de $[\text{CO}_3^{2-}]$ et de PCO_2 associée à chacune des mesures : ceci explique que la solubilité calculée, présentée figure 1, ne soit pas une courbe en fonction de $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$. D'autre part, l'hypothèse de la stabilité du solide $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ (courbe pointillée) induit la prise en compte d'un complexe $\text{Am}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ (pente 2) dès $\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -1$: l'existence de cette espèce, bien que possible à de fortes concentrations en carbonate, est très improbable sur ce domaine de concentration. Afin de distinguer les solides $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ et $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$, nous traçons la dispersion calculée entre nos mesures et les courbes théoriques de ces solides (unité log.), en fonction de $\lg(\text{PCO}_2)$ (voir figure 2).

Figure 2 : Dispersion des résultats ajustés par rapport aux mesures suivant les solides $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$ et $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$: corrélation en fonction de $\lg p\text{CO}_2$. NaCl 0,1 M.



Nous montrons (figure 2) une corrélation de la dispersion calculée avec l'hypothèse de la stabilité de $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{s})$ avec PCO_2 . D'autre part, la dispersion entre mesures et courbe de théorique est aléatoire autour de 0 pour $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$. La corrélation du solide carbonate suit une pente 0,5, ce qui montre bien la présence d'un hydroxyde dans la stoechiométrie du solide d'américium stable (pente calculée égale à 0,42 avec un écart type de 0,14). A partir de ces conclusions, il est possible de tracer la courbe de solubilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$, en soustrayant à chaque mesure de solubilité, le terme dépendant de PCO_2 (en $\sqrt{\text{PCO}_2}$) (voir figure 3).

Figure 3 : Solubilité de Am(III) en milieux $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ avec $I = 0,1 \text{ M}$ (NaCl) : influence de P_{CO_2} et mise en évidence du solide $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$. ($K = (\text{Ke}^2 \text{Kp}_2)^{0,5}$).



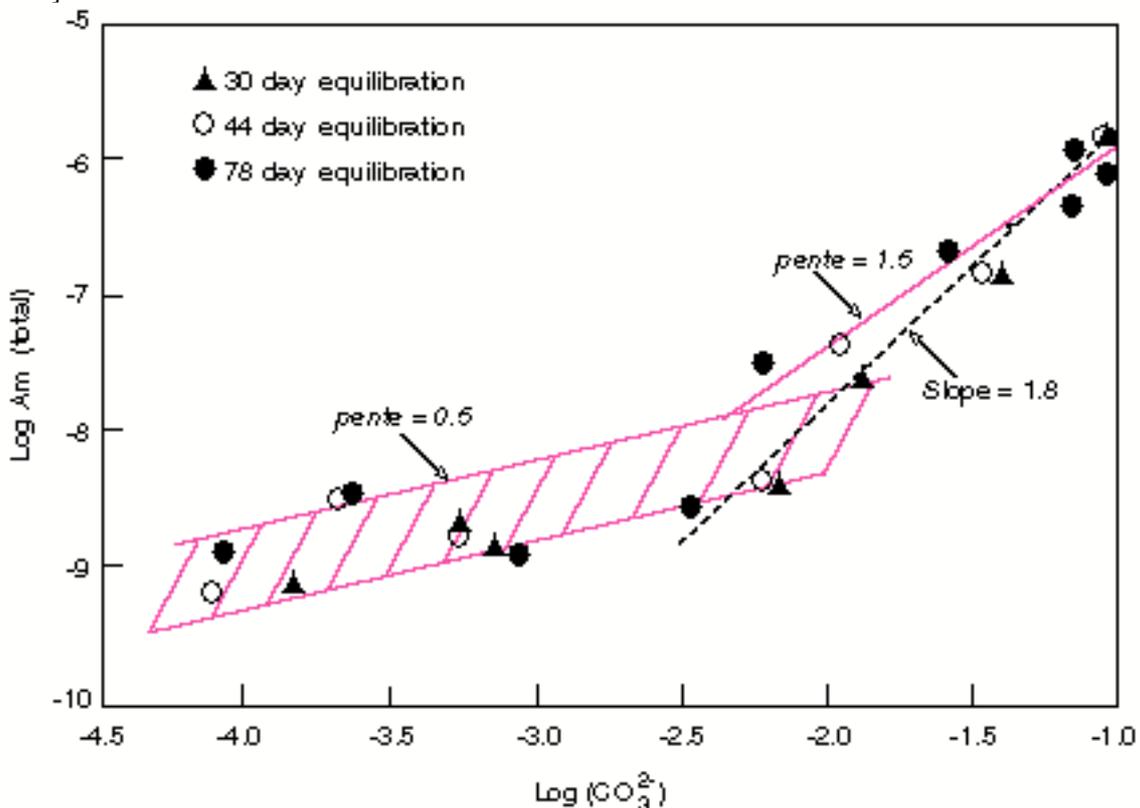
Annexe 16 : solubilité de Am(III) en milieux $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$: réinterprétation.

Felmy [FEL90] a déterminé la solubilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ en milieux carbonate, par deux séries de mesures. La première série est réalisée à PCO_2 contrôlée (10^{-3} atm), à différentes concentrations initiales en carbonate. La pression partielle de CO_2 correspond bien au domaine de stabilité du solide étudié et la méthodologie permet d'atteindre avec précision la valeur de K_s . La deuxième série complète le domaine d'étude en atteignant les fortes concentrations en carbonate, par des solutions tamponnées avec Na_2CO_3 à l'abri de l'air.

Nous présentons ci-dessous les résultats de Felmy, obtenus en solutions Na_2CO_3 . La figure 1 est celle publiée par Felmy, à laquelle nous avons ajouté une réinterprétation en grisé et italique. L'auteur interprète ses mesures par la présence de deux espèces prédominantes pour un même domaine de $[\text{CO}_3^{2-}]$. Il détermine une pente de 1,8 en ne tenant pas compte des différents temps de mise à l'équilibre des solutions américium-carbonate. Nous exploitons les résultats de Felmy, en différenciant les trois séries de mesures et en ne tenant compte que d'une espèce majoritaire par domaine de $[\text{CO}_3^{2-}]$.

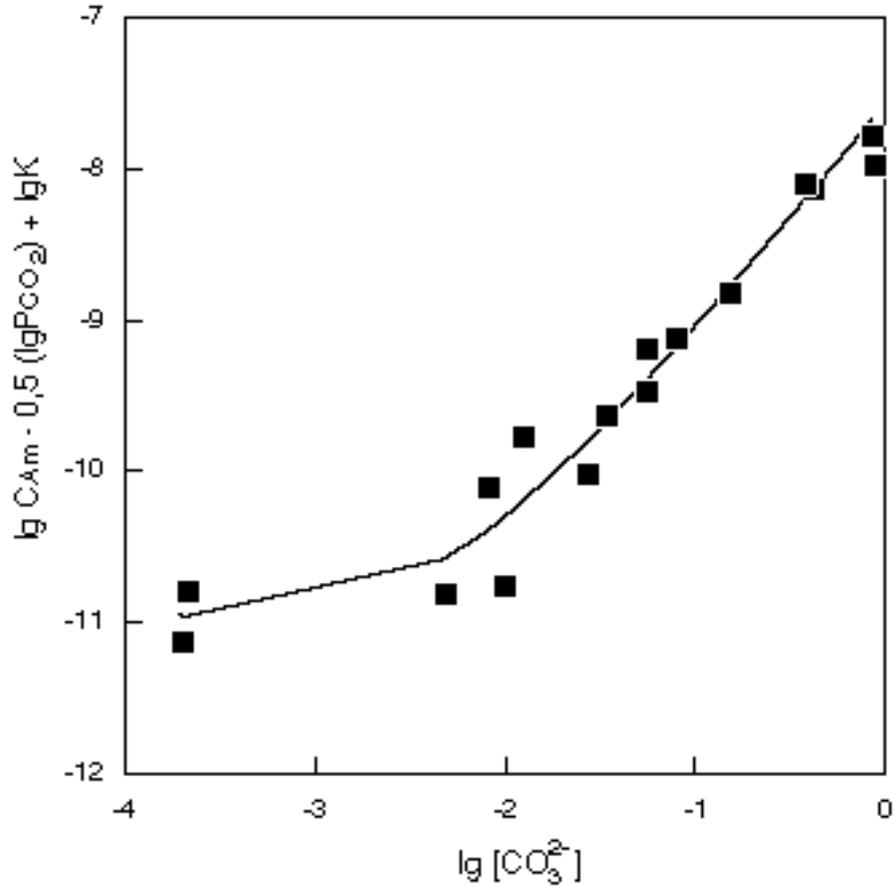
Les pentes de $\lg C_{\text{Am}} = f(\lg [\text{CO}_3^{2-}])$ sont alors 0,5 et 1,5 respectivement pour les complexes $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ et $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ et les valeurs ajustées des constantes de formation varient un peu de celles proposées par Felmy.

Figure 1 : réinterprétation des résultats de solubilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ à partir des mesures de Felmy [FEL90].



Robouch [ROB87] a déterminé la solubilité de l'américium en milieux carbonate, d'une part en faisant buller du gaz carbonique à 100%, 30% et 10% dans une solution d'américium, et d'autre part à partir de solutions tamponnées avec NaHCO_3 et Na_2CO_3 . Le solide préparé initialement est $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$. Les mesures obtenues à pression partielle de CO_2 contrôlées correspondent au domaine de stabilité de ce solide; Robouch interprète la totalité de ses mesures en identifiant $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$. Or, nous avons calculé la pression partielle de CO_2 pour chaque mesure réalisée en solution tamponnée et nous constatons que les PCO_2 sont, le plus souvent, trop faibles pour stabiliser $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$. Nous avons sélectionné ici les $\text{PCO}_2 \leq 10^{-3}$ atm, c'est à dire largement au delà du domaine de stabilité du solide carbonate dont nous avons estimé la limite à 10^{-2} atm. A partir de ces données, nous montrons la dépendance de $\lg(C_{\text{Am}})$ en fonction de $\sqrt{\text{PCO}_2}$ (Fig.2) et identifions $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ comme la phase solide limitant la solubilité.

Figure 2 : réinterprétation des mesures de solubilité de Robouch [ROB87]. Solubilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ pour les mesures réalisées à $\lg \text{PCO}_2 < -3$.



Nous déterminons les constantes d'équilibres $K_s\beta_i$: $\lg K_s\beta_1 = -12,95 \pm 0,3$; $\lg K_s\beta_2 = -9,65 \pm 0,22$; $\lg K_s\beta_3 = -7,47 \pm 0,11$ et retrouvons les constantes $K_s'\beta_i$ ($\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$) proposées par Robouch, à partir des données à $\text{PCO}_2 \geq 10^{-2}$ atm. En tenant compte de notre détermination du produit de solubilité de $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$, nous proposons les constantes de formation des complexes $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$ à force ionique nulle, en employant les paramètres de la TIS proposés par Robouch (milieu NaClO_4).

Annexe 17 : interprétation graphique des mesures de solubilité de Am(III)
 en milieux $\text{Na}^+ / \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, à différentes températures.

Nos résultats montrent que la solubilité de l'américium en milieux carbonate et chlorure concentré peut être contrôlée par deux solides, suivant la température et la pression partielle de CO_2 associées à chaque solution d'américium : $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ et $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$. Nous tentons de les différencier en traçant, d'une part la concentration totale d'Am(III) en fonction de la concentration de carbonate en solution (log-log) (série de figures a), et d'autre part la concentration d'Am(III) totale soustraite de l'influence de PCO_2 en fonction de la concentration de carbonate en solution (log-log) (série de figures b). Nous présentons ci-dessous les mesures de solubilité de Am(III) réalisées en milieux $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$, et les courbes calculées à partir des ajustements des constantes d'équilibre associées.

Figure 1a: $T = 20^\circ\text{C}$ (descente en température de 30°C initiaux à 20°C).

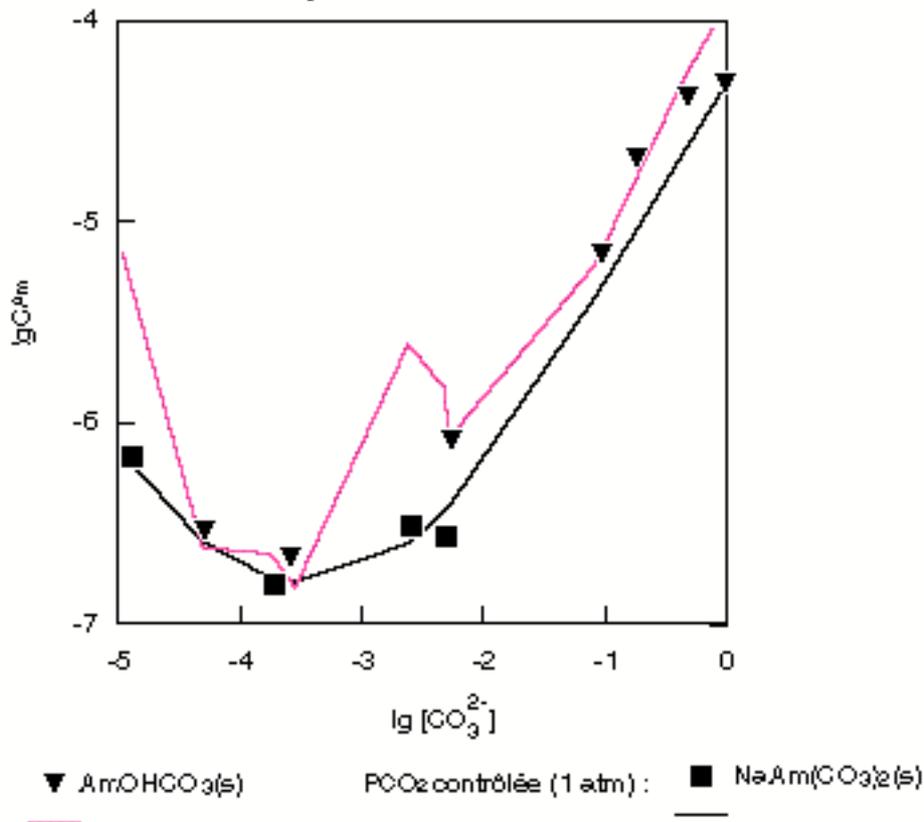


Figure 1b: T = 20°C (descente en température de 30°C initiaux à 20°C).

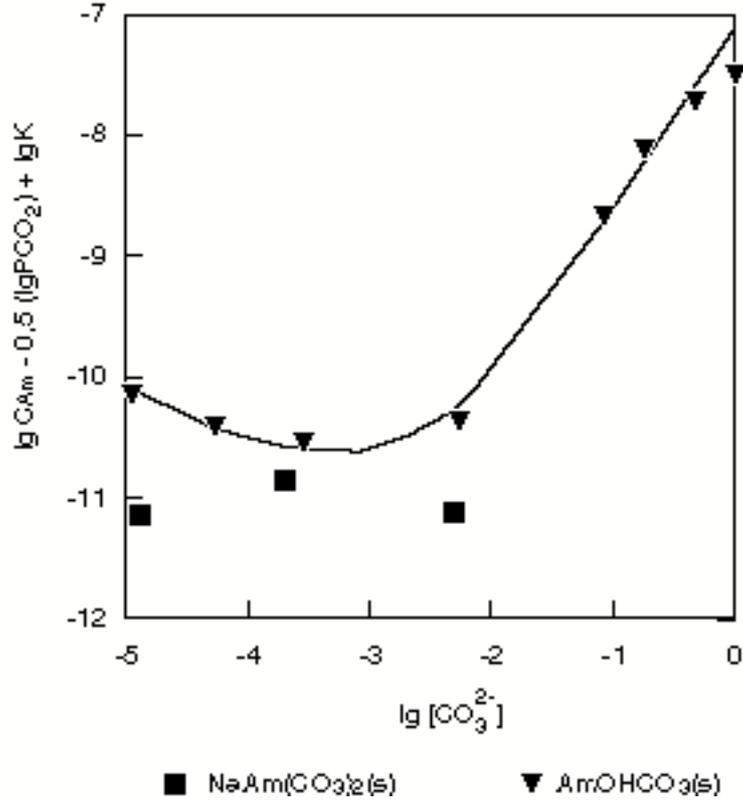


Figure 2b: T = 30°C. (températures initiales de 40°C et 20°C).

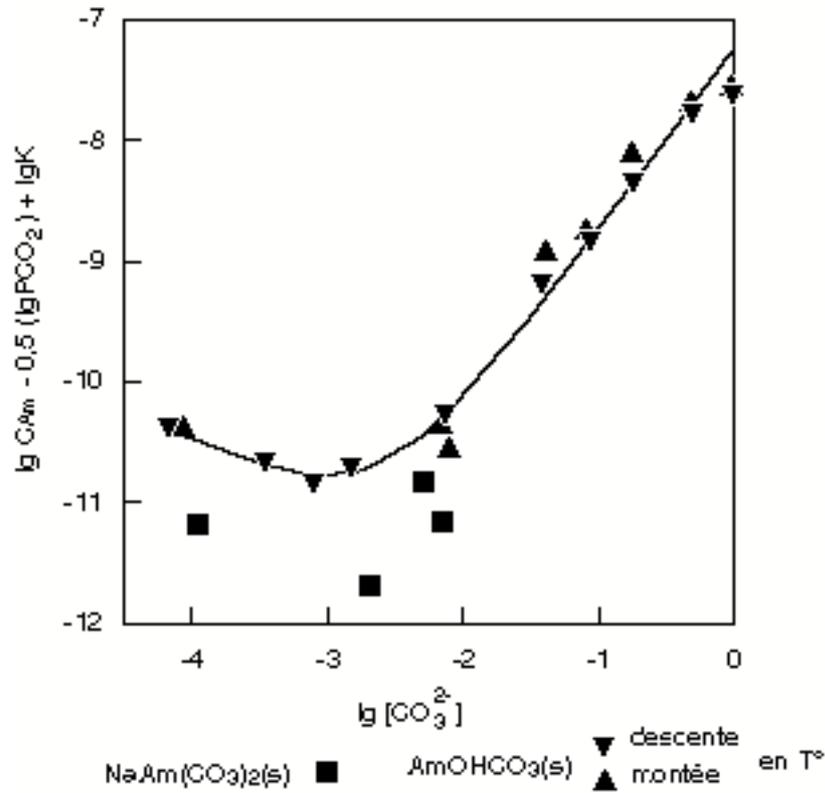


Figure 3a: T = 40°C. (descente en température de 45°C initiaux à 40°C).

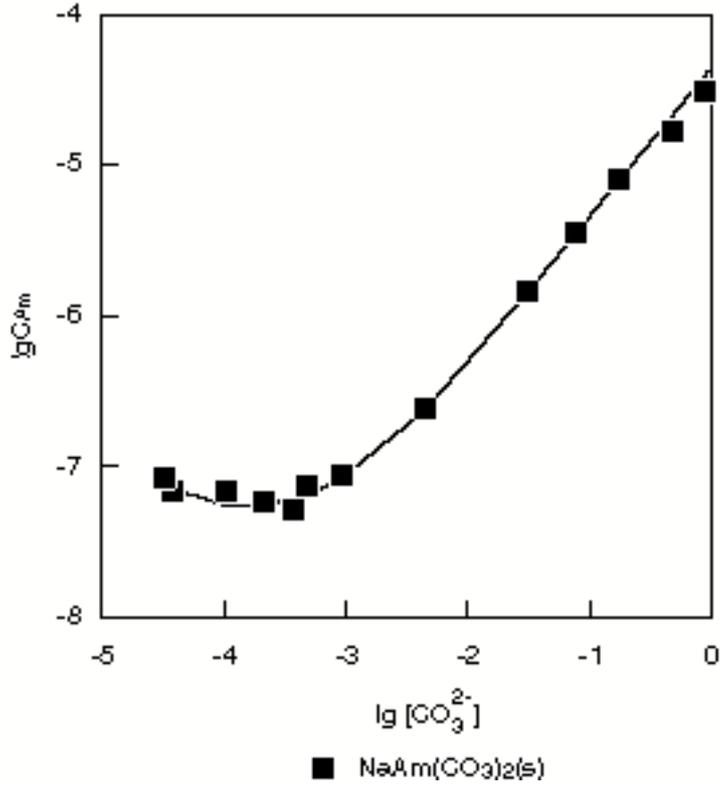


Figure 4a: T = 45°C. (descente en température de 50°C initiaux à 45°C).

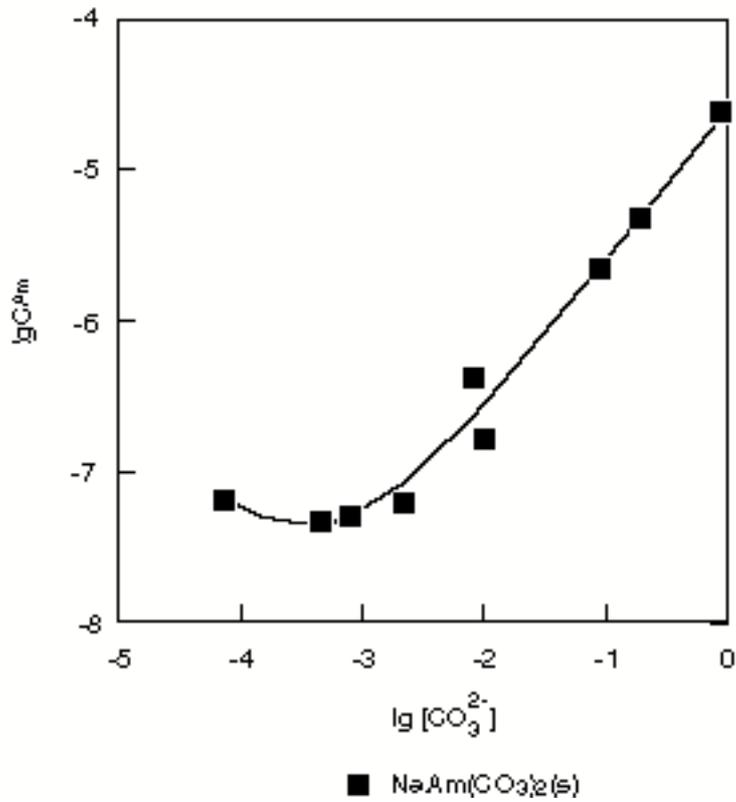


Figure 5a: T = 50°C (descente en température de 70°C initiaux à 50°C).

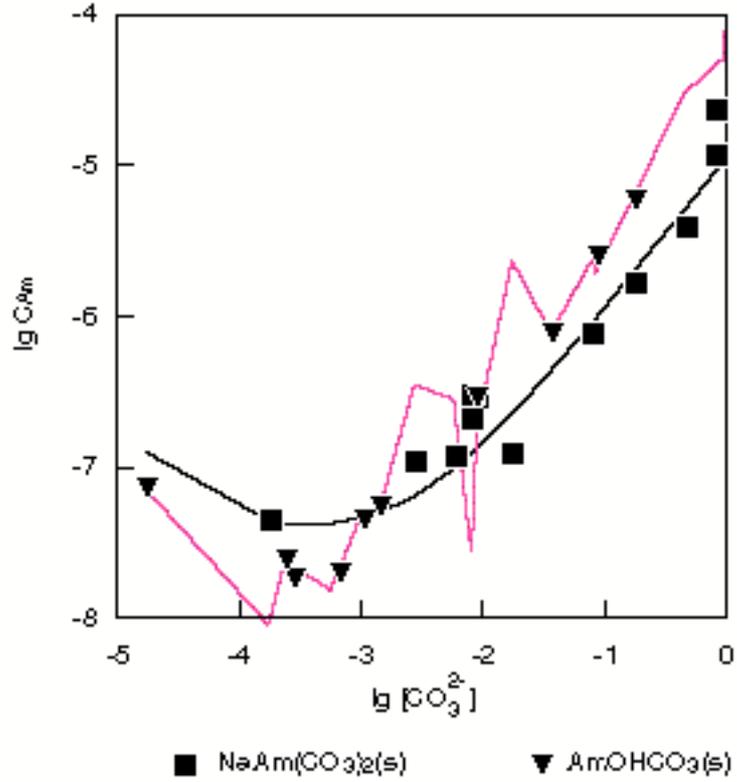


Figure 5b: T = 50°C (descente en température de 70°C initiaux à 50°C).

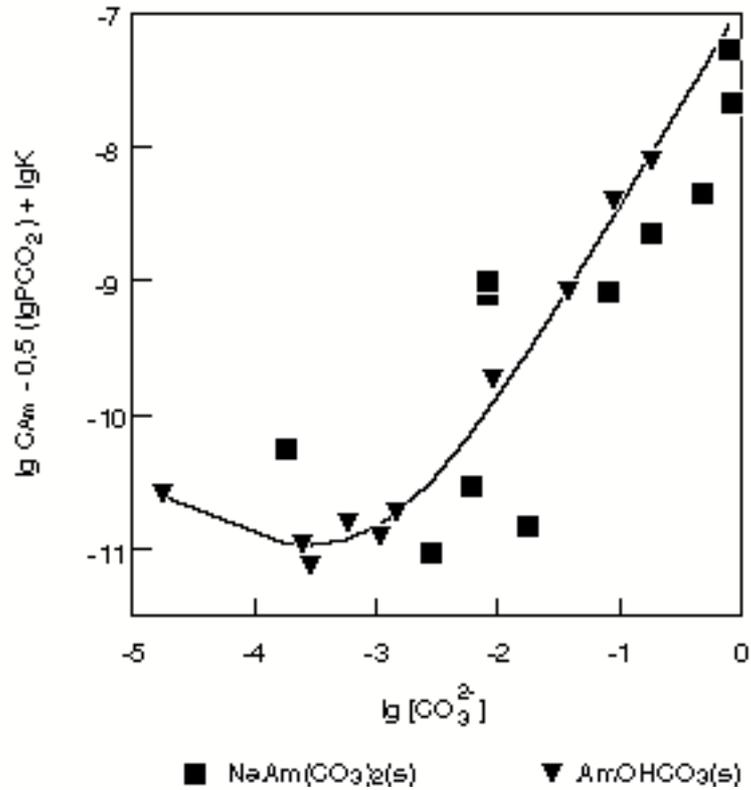


Figure 6a: T = 50°C (montée en température de 30°C initiaux à 50°C).

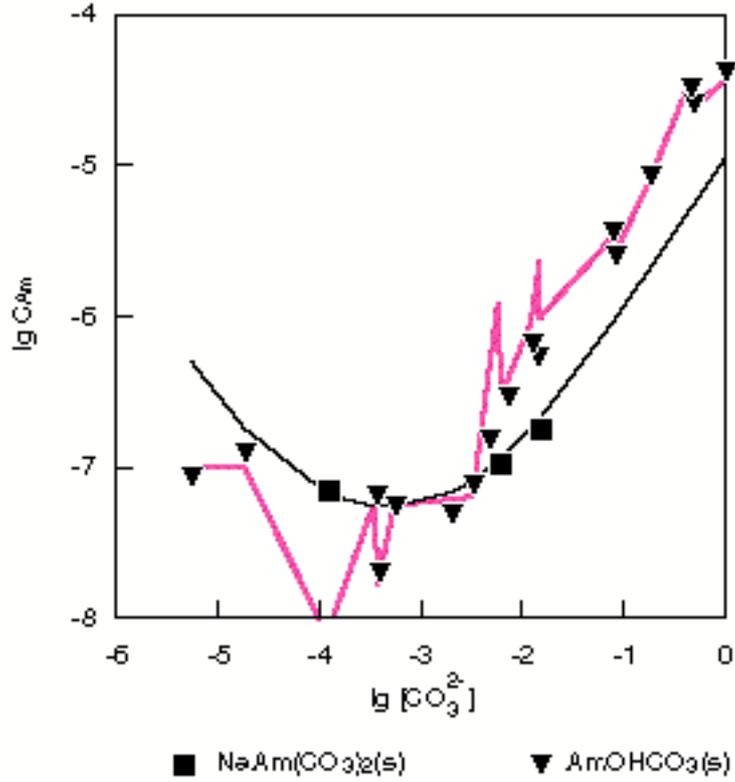


Figure 6b: T = 50°C (montée en température de 30°C initiaux à 50°C).

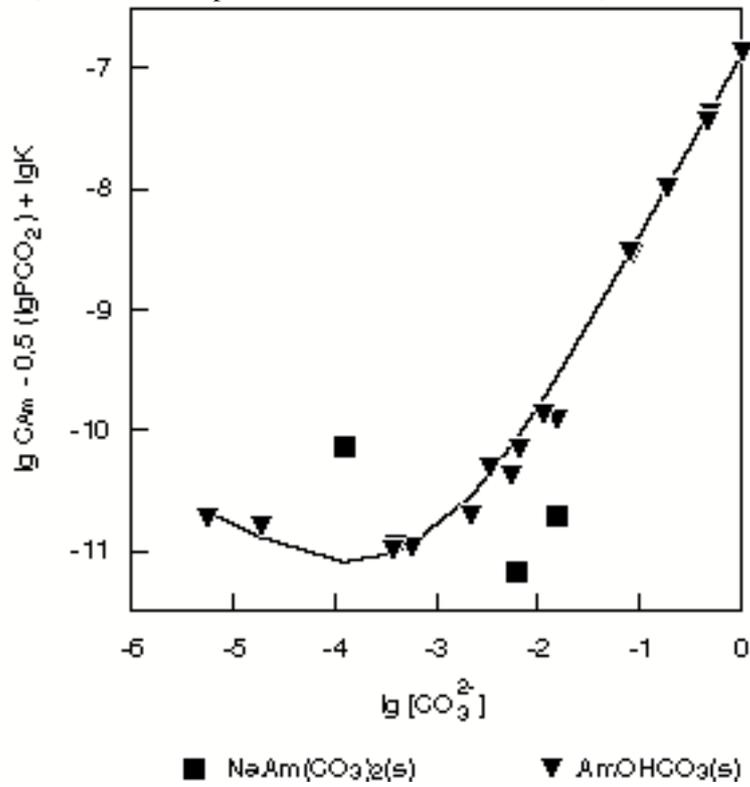


Figure 7: T = 60°C (montée en température de 50°C initiaux à 60°C).

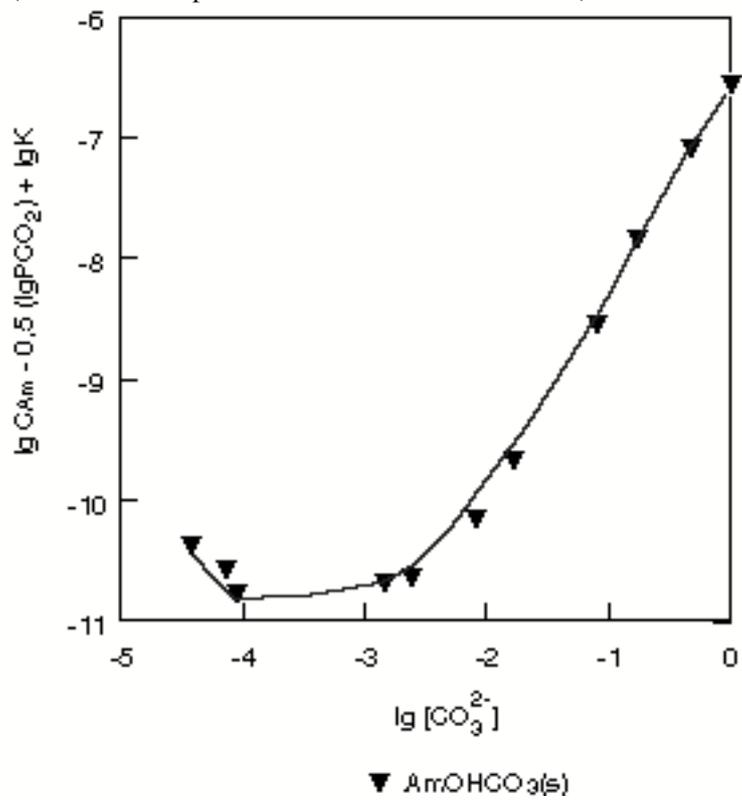


Figure 8a: T = 70°C (température initiale).

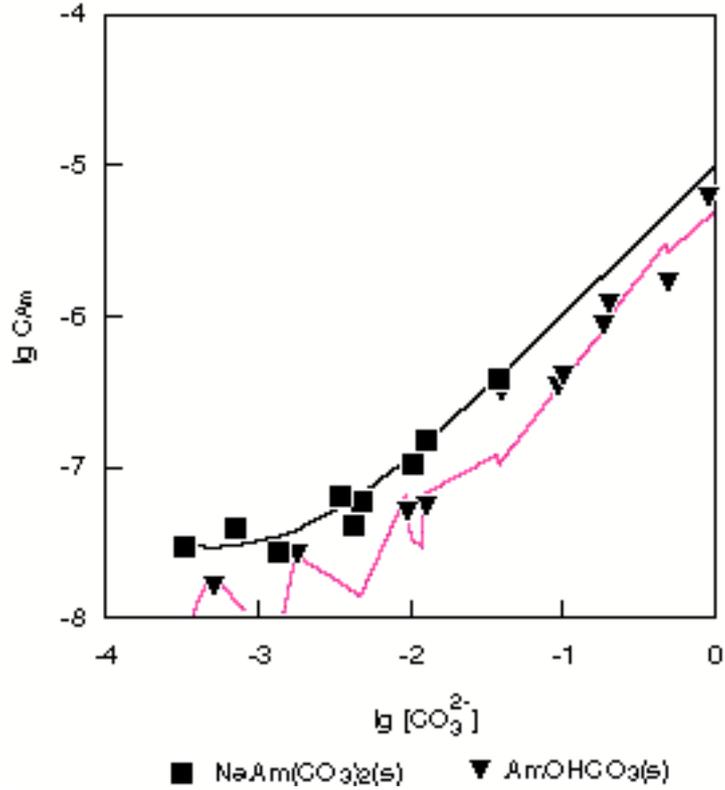


Figure 8b: T = 70°C (température initiale).

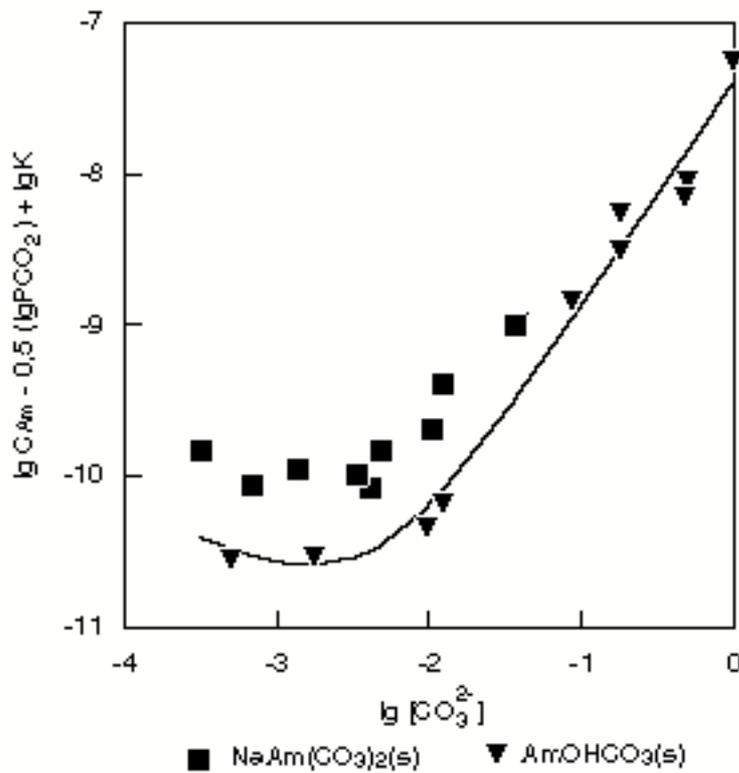


Figure 9a: T = 70°C (montée en température de 60°C initiaux à 70°C).

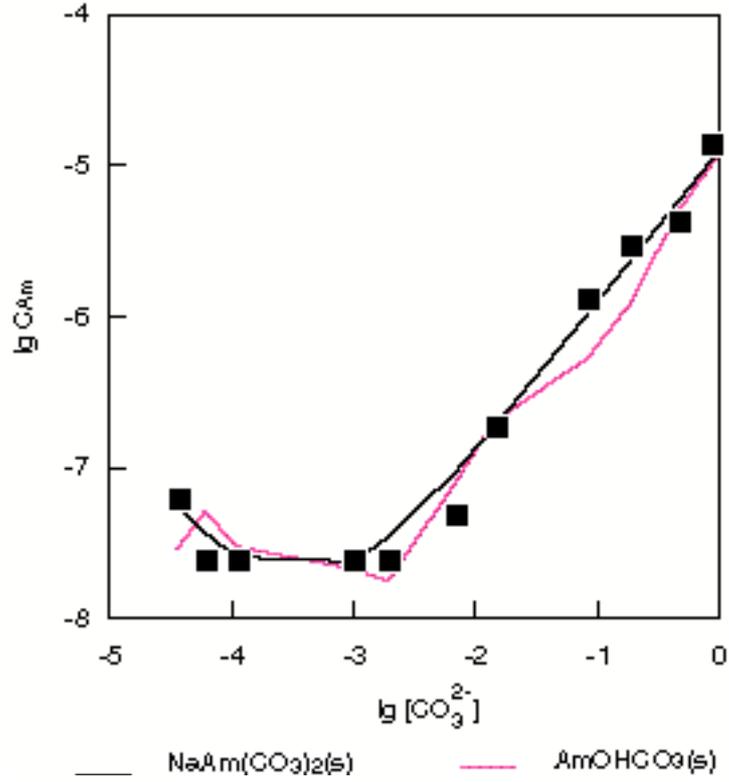
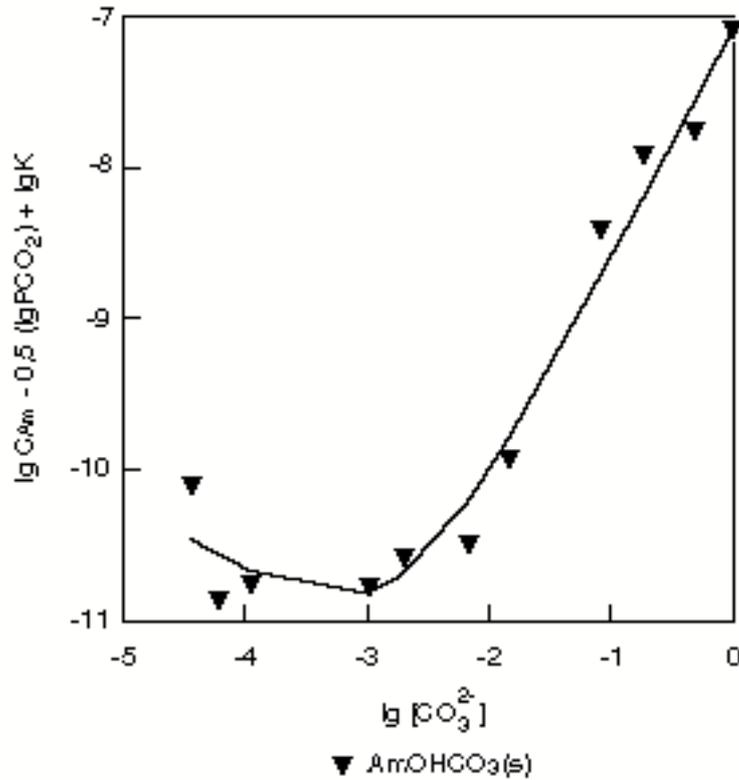


Figure 9b: T = 70°C (montée en température de 60°C initiaux à 70°C).



Annexe 18 : mesures de solubilité de Am(III) en fonction de la température

Nous présentons ci-dessous nos mesures de la solubilité de l'américium et de $-\lg[\text{H}^+]$ respectives, à 20, 30, 40, 45, 50, 60 et 70°C.

Tableau I : mesures de la solubilité de l'américium en milieux $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$. $T = 20^\circ\text{C}$.

milieu (mol/l)	$-\lg[\text{H}^+]$	$\lg[\text{CO}_3^{2-}]$	$\lg C_{\text{Am}}$
$3 \cdot 10^{-3} \text{NaHCO}_3$	8,5	-3,55	-6,62
$10^{-2} \text{NaHCO}_3 + \text{CO}_2$ 100%	6,71	-4,97	-6,15
$3 \cdot 10^{-2} \text{NaHCO}_3$	8,8	-2,29	-6,11
$10^{-1} \text{NaHCO}_3 + \text{CO}_2$ 100%	7,89	-2,62	-6,46
$10^{-3} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$ 100%	8,2	-4,31	-6,52
$3 \cdot 10^{-3} \text{Na}_2\text{CO}_3$	8,29	-3,75	-6,78
$5 \cdot 10^{-2} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$ 100%	8,51	-2,32	-6,6
$10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,11	-1,09	-5,13
$2 \cdot 10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,35	-0,75	-4,67
$5 \cdot 10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,67	-0,33	-4,37
$1 \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,94	-0,01	-4,26

Tableau II : mesures de la solubilité de l'américium en milieux $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$. $T = 60^\circ\text{C}$.

milieu (mol/l)	$-\lg[\text{H}^+]$	$\lg[\text{CO}_3^{2-}]$	$\lg C_{\text{Am}}$
$3 \cdot 10^{-3} \text{NaHCO}_3$	7,74	-4,09	-7,10
10^{-2}NaHCO_3	8,49	-2,86	-7,40
$3 \cdot 10^{-2} \text{NaHCO}_3$	8,92	-2,04	-6,98
$10^{-3} \text{Na}_2\text{CO}_3$	7,88	-4,43	-7,27
$3 \cdot 10^{-3} \text{Na}_2\text{CO}_3$	7,77	-4,06	-7,37
$5 \cdot 10^{-2} \text{Na}_2\text{CO}_3$	9,00	-1,76	-6,40
$10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	9,81	-1,11	-5,70
$2 \cdot 10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,00	-0,77	-5,04
$5 \cdot 10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,32	-0,34	-4,39
$1 \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,69	-0,02	-4,06

Tableau III : mesures de la solubilité de l'américium en milieux $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$.
 $T = 30^\circ\text{C}$.

milieu (mol/l)	$-\lg[\text{H}^+]$	$\lg[\text{CO}_3^{2-}]$	$\lg C_{\text{Am}}$
1 ^{ère} série			
$3 \cdot 10^{-3} \text{NaHCO}_3$	8,55	-3,47	-6,94
10^{-2}NaHCO_3	8,66	-2,85	-6,79
$3 \cdot 10^{-2} \text{NaHCO}_3$	8,94	-2,14	-6,28
10^{-1}NaHCO_3	7,76	-2,71	-6,78
$10^{-3} \text{Na}_2\text{CO}_3$	8,28	-4,2	-6,74
$2 \cdot 10^{-2} \text{Na}_2\text{CO}_3$	8,05	-3,12	-6,44
$5 \cdot 10^{-2} \text{Na}_2\text{CO}_3$	9,7	-1,49	-5,56
$10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,1	-1,09	-5,39
$2 \cdot 10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,3	-0,76	-5,01
$5 \cdot 10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,63	-0,33	-4,56
$1 \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,85	-0,02	-4,48
2 ^{nde} série			
10^{-2}NaHCO_3	7,51	-3,97	-6,67
$3 \cdot 10^{-2} \text{NaHCO}_3$	8,9	-2,17	-6,31
10^{-1}NaHCO_3	8,32	-2,16	-6,54
$10^{-3} \text{Na}_2\text{CO}_3$	8,40	-4,08	-6,79
$5 \cdot 10^{-2} \text{Na}_2\text{CO}_3$	9,91	-1,43	-5,40
$10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,04	-1,10	-5,30
$2 \cdot 10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,29	-0,76	-4,74
$5 \cdot 10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,56	-0,33	-4,39
$1 \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,82	-0,02	-4,35

Tableau IV : mesures de la solubilité de l'américium en milieux $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$.
 $T = 40^\circ\text{C}$.

milieu (mol/l)	$-\lg[\text{H}^+]$	$\lg[\text{CO}_3^{2-}]$	$\lg C_{\text{Am}}$
$3 \cdot 10^{-3} \text{ NaHCO}_3$	8,34	-3,6	-7,22
10^{-2} NaHCO_3	8,46	-2,96	-7,04
$3 \cdot 10^{-2} \text{ NaHCO}_3$	8,71	-2,27	-6,60
$10^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	8,06	-4,34	-7,15
$10^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	8,01	-4,39	-7,06
$3 \cdot 10^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	8,35	-3,59	-7,64
$5 \cdot 10^{-2} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	9,58	-1,51	-5,74
$10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	9,9	-1,11	-5,44
$2 \cdot 10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,13	-0,77	-5,09
$5 \cdot 10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,42	-0,34	-4,76
$1 \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,61	-0,02	-4,53

Tableau V : mesures de la solubilité de l'américium en milieux $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$.
 $T = 45^\circ\text{C}$.

milieu (mol/l)	$-\lg[\text{H}^+]$	$\lg[\text{CO}_3^{2-}]$	$\lg C_{\text{Am}}$
$3 \cdot 10^{-3} \text{ NaHCO}_3$	8,57	-3,36	-7,32
10^{-2} NaHCO_3	8,78	-2,67	-7,20
$3 \cdot 10^{-2} \text{ NaHCO}_3$	9,03	-2,01	-6,76
$10^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	8,19	-4,19	-7,18
$10^{-2} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	9,87	-2,11	-6,36
$2 \cdot 10^{-2} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$ 100%	7,96	-3,11	-7,28
$10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,19	-1,06	-5,57
$2 \cdot 10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,30	-0,74	-5,31
$1 \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,96	-0,01	-4,57

Tableau VI: mesures de la solubilité de l'américium en milieux $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$.
 $T = 50^\circ\text{C}$.

milieu (mol/l)	$-\lg[\text{H}^+]$	$\lg[\text{CO}_3^{2-}]$	$\lg C_{\text{Am}}$
1 ^{ère} série			
$3 \cdot 10^{-3} \text{ NaHCO}_3$	8,26	-3,62	-7,59
10^{-2} NaHCO_3	8,54	-2,85	-7,25
10^{-2} NaHCO_3	8,39	-2,98	-7,33
$3 \cdot 10^{-2} \text{ NaHCO}_3$	8,70	-2,24	-6,91
10^{-1} NaHCO_3	8,64	-1,76	-6,90
$10^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	8,64	-3,76	-7,33
$10^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \text{ 100\%}$	7,60	-4,76	-7,12
$3 \cdot 10^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	8,68	-3,25	-7,66
$3 \cdot 10^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	8,34	-3,55	-7,79
$10^{-2} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	9,97	-2,09	-6,67
$10^{-2} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	9,92	-2,10	-6,51
$2 \cdot 10^{-2} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	9,23	-2,05	-6,53
$5 \cdot 10^{-2} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	9,73	-1,44	-6,09
$10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	9,91	-1,10	-6,09
$2 \cdot 10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,18	-0,76	-5,76
$5 \cdot 10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,32	-0,34	-5,39
$1 \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,74	-0,02	-4,58
$1 \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,55	-0,02	-4,79
2 ^{de} série			
$3 \cdot 10^{-3} \text{ NaHCO}_3$	7,18	-4,74	-6,89
10^{-2} NaHCO_3	8,09	-3,26	-7,25
10^{-2} NaHCO_3	7,92	-3,45	-7,18
$3 \cdot 10^{-2} \text{ NaHCO}_3$	8,8	-2,16	-6,63
$3 \cdot 10^{-2} \text{ NaHCO}_3$	8,73	-2,21	-6,85
$10^{-1} \text{ NaHCO}_3 + \text{CO}_2 \text{ 100\%}$	8,11	-2,24	-6,96
$10^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \text{ 100\%}$	7,14	-5,26	-7,05
$10^{-2} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	8,75	-2,68	-7,34
$5 \cdot 10^{-2} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	8,94	-1,83	-6,32
$5 \cdot 10^{-2} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	8,82	-1,92	-6,26
$10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	9,95	-1,09	-5,59
$10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	9,77	-1,13	-5,42
$2 \cdot 10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,14	-0,76	-5,06
$5 \cdot 10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,29	-0,35	-4,47
$5 \cdot 10^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,50	-0,33	-4,58
$1 \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,95	-0,01	-4,37

Tableau VII : mesures de la solubilité de l'américium en milieux $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ avec $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$.
 $T = 70^\circ\text{C}$.

milieux (mol/l)	$-\lg[\text{H}^+]$	$\lg[\text{CO}_3^{2-}]$	$\lg C_{\text{Am}}$
1 ^{ère} série			
10^{-2}NaHCO_3	8,58	-2,76	-7,50
10^{-2}NaHCO_3	9,09	-2,39	-7,36
$3 \cdot 10^{-2} \text{NaHCO}_3$	9,09	-1,92	-7,25
$3 \cdot 10^{-2} \text{NaHCO}_3$	8,91	-2,03	-7,28
$10^{-3} \text{Na}_2\text{CO}_3$	8,93	-3,50	-7,51
$3 \cdot 10^{-3} \text{Na}_2\text{CO}_3$	8,73	-3,17	-7,38
$10^{-2} \text{Na}_2\text{CO}_3$	9,20	-2,33	-7,21
$10^{-2} \text{Na}_2\text{CO}_3$	8,95	-2,48	-7,18
$2 \cdot 10^{-2} \text{Na}_2\text{CO}_3$	9,26	-2,00	-6,96
$2 \cdot 10^{-2} \text{Na}_2\text{CO}_3$	9,44	-1,92	-6,80
$5 \cdot 10^{-2} \text{Na}_2\text{CO}_3$	9,78	-1,42	-6,49
$5 \cdot 10^{-2} \text{Na}_2\text{CO}_3$	9,67	-1,44	-6,40
$10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	9,97	-1,08	-6,35
$10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	9,98	-1,08	-6,39
$2 \cdot 10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,21	-0,75	-5,84
$2 \cdot 10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,16	-0,75	-6,05
$5 \cdot 10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,52	-0,32	-5,74
$5 \cdot 10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,45	-0,33	-5,77
$1 \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,87	-0,01	-5,13
2 ^{de} série			
$3 \cdot 10^{-3} \text{NaHCO}_3$	7,85	-3,96	-7,60
10^{-2}NaHCO_3	8,31	-3,00	-7,60
$3 \cdot 10^{-2} \text{NaHCO}_3$	8,72	-2,17	-7,30
$10^{-3} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$ 100%	7,84	-4,45	-7,19
$10^{-2} \text{Na}_2\text{CO}_3$	8,64	-2,72	-7,60
$5 \cdot 10^{-2} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$ 100%	8,85	-1,85	-6,72
$10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	9,90	-1,09	-5,87
$2 \cdot 10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,22	-0,74	-5,52
$5 \cdot 10^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,41	-0,33	-5,35
$1 \text{Na}_2\text{CO}_3$	10,69	-0,02	-4,80