

Np(V)/Np(IV) en solutions carbonate/bicarbonate concentrées

Lætitia H. Delmau, Pierre Vitorge, Hélène Capdevila.pierre.vitorge(at)cea.fr.

CEA DCC/DESD/SESD/Section de GéoChimie, 92265 Fontenay aux Roses cedex, France

Sommaire

Avant-propos	2	A1. Données sur l'uranium	16	A7. Potentiels à l'équilibre	51
Résumé long	2	Oxydoréduction	16	Carbonate 0,6 M	51
Introduction	3	Complexes carbonate	16	Carbonate 1 M	54
1. Bibliographie	3	U(V)/U(IV): entropie	17	Carbonate 1,5 M	54
1.1. Np(IV)	3	A2. pH	17	Carbonate 0,3 M	54
1.1.1. Oxydation	3	A3. Electrode Ag/AgCl	20	A8. Extrapolation à I=0	54
1.1.2. Complexes	3	A4. Spectres de Np(IV)	21	A9. Complexation à I=3M	55
1.1.3. Préparation	4	A5. Résultats: absorbances	21	A10. D'	55
1.2. Spectres de Np(V) et Np(IV)	4	A6. Résultats: potentiels	35	A11. Np(V)/Np(IV): entropie	55
1.3. U(IV) et Pu(IV)	4	Carbonate 0,3 M, T = 21,5°C	35	Suppléments	57
1.4. Conclusion sur U, Np, Pu(IV)	4	Carbonate 0,6 M	36	S1. Spectrophotométrie	57
1.5. Théorie de l'Interaction Spécifique	4	T = 10°C	36	S2. Oxydoréduction	58
2. Spectrophotométrie de Np(IV)	5	T = 15°C et 21°C	36	Publication	61
2.1. Résultats	5	T = 30°C	36	Abstract	61
2.2. Interprétation	7	T = 35°C et 40°C	36	Introduction	61
2.2.1. Méthode	7	T = 50°C	40	1. Methodology	61
2.2.2. Nombre de carbonates échangés	7	T = 55°C et 60°C	40	2. Electrochemical preparation	62
2.2.3. Constante d'équilibre, corrections d'activité et absorbances molaires	8	Carbonate 1 M	40	3. Spectrophotometry	62
2.3. Comparaison avec U et Pu	10	T = 5°C et 20°C	40	4. Solubility	63
2.4. Conclusion	10	T = 40°C	40	5. Redox equilibria	63
3. Oxydoréduction	10	T = 10°C	40	Bibliography	64
3.1. Potentiel à T ambiante	10	T = 25°C	40	Figure captions	65
3.1.1. Méthodologie	10	T = 21,5°C, 30°C, 35°C et 55°C	41	Table 1: Neptunium equilibria	66
3.1.2. Résultats	11	T = 50°C	41	Table 1a: Possible equilibria	66
3.1.3. Interprétation	12	T = 45°C et 60°C	41	Table 1b: No evidence of the following complexes	67
3.1.4. Comparaison avec U et Pu	13	Carbonate 1,5 M	47	Table 2: Comparison of actinide complexation constants	67
3.1.5. Conclusion	13	T = 10°C	47	Figures	68
3.2. Influence de T: entropie	13	T = 15°C et 21°C	47		
Conclusion	15	T = 30°C	47		
Bibliographie	15	T = 35°C et 40°C	47		
Annexes	16	T = 50°C	47		
		T = 55°C et 60°C	51		

Résumé

Np(IV) est préparé par électrolyse à -2,0 V/ESH de Np(V) en solution Na₂CO₃ 1,5 M. L'acidification de solutions de Na₂CO₃ par bullage de CO₂, permet de faire varier -lg[H⁺] de 7,2 à 10,4. La perte d'un CO₃²⁻ par le complexe limite suffit pour rendre compte des variations du spectre d'absorption de Np(IV) dans ces solutions. En sont déduites les absorbances molaires à 823, 990 et 1013 nm de 20,5±2,1, 8,44±0,9 et 28,9±2,9 l/mol./cm pour Np(CO₃)₅⁶⁻ et 54,5±5,5, 40,6±4,1 et 8,53±0,9 l/mol./cm pour Np(CO₃)₄⁴⁻, avec lg([Np(CO₃)₅⁶⁻]/([Np(CO₃)₄⁴⁻][CO₃²⁻])) = 1,47±0,08, 1,63±0,05, 1,80±0,04, 1,79±0,10 et 2,21±0,03 au point de demi-réaction des solutions initialement Na₂CO₃ 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 et 0,6 M. En utilisant la formule de la TIS, ces valeurs sont extrapolées à I = 0 : lgk₅[°] = -0,98±0,15 l/mol. et ε(Np(CO₃)₅⁶⁻, Na⁺) - ε(Np(CO₃)₄⁴⁻, Na⁺) - ε(CO₃²⁻, Na⁺) = 0,44±0,05 kg/mol. Le potentiel de solutions de mélanges de Np(V) et Np(IV) à T de 5 à 60°C est généralement stable en 3 heures et ensuite jusqu'à 21 jours à 21,5°C. Il vaut à 25°C 0,247, 0,234, 0,244 et 0,228 V/ESH en solution Na₂CO₃ 0,3, 0,6, 1 et 1,5 M. A I=0, E = 0,52±0,1 V/ESH et ΔS/F = -1,1±0,7 mV.°C⁻¹. En supposant que NpO₂(CO₃)₃⁵⁻ + 2 CO₂ + e⁻/Np(CO₃)₅⁶⁻ contrôle ce potentiel et en utilisant d'autres données publiées, la valeur standard de la constante de formation du complexe limite de Np(IV) est estimée à lg β₅[°] = 38±4. Les résultats qualitatifs sur la préparation de Np(IV) et ses spectres permettent de bien comprendre les contradictions apparentes des résultats précédents de la littérature.

Summary

A 1.5 M Na₂CO₃ solution of Np(V) is electrolysed to Np(IV) at -2.0 V/SHE. -lg[H⁺] is decreased from 10.4 to 7.2 by bubbling CO₂ in these solutions, where Np(IV) spectra can be interpreted with the only lost of one CO₃²⁻ anion from the Np(IV) limiting complex. From these spectral changes, the following parameters are fitted: 20.5±2.1, 8.44±0.9 and 28.9±2.9 l/mol./cm for the Np(CO₃)₅⁶⁻ molar absorptivity at 823, 990 and 1013 nm respectively, and 54.5±5.5, 40.6±4.1 and 8,53±0,9 for the Np(CO₃)₄⁴⁻ ones, and lg([Np(CO₃)₅⁶⁻]/([Np(CO₃)₄⁴⁻][CO₃²⁻])) = 1.47±0.08, 1.63±0.05, 1.80±0.04, 1.79±0.10 and 2.21±0.03 at the half point reaction in initially 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 and 0.6 M Na₂CO₃ solutions. These values are extrapolated to 0 ionic strength by using the SIT: lgk₅[°] = -0.98±0.15 l/mol. and ε(Np(CO₃)₅⁶⁻, Na⁺) - ε(Np(CO₃)₄⁴⁻, Na⁺) - ε(CO₃²⁻, Na⁺) = 0.44±0.05 kg/mol. The redox potential of 0.3, 0.6, 1 and 1.5 M Na₂CO₃ solutions of Np(V) and Np(IV) mixture, is stable usually after three hours at T from 5 to 60°C, and then for up to three weeks at 21.5°C. At 25°C, its values are 0.247, 0.234, 0.244 and 0.228 V/SEH in 0.3, 0.6, 1 and 1.5 M Na₂CO₃ solutions. At I=0, E = 0.52±0.1 V/SEH and ΔS/F = -1.1±0.7 mV.°C⁻¹. Assuming this potential is controlled by the NpO₂(CO₃)₃⁵⁻ + 2 CO₂ + e⁻/Np(CO₃)₅⁶⁻ equilibrium, the formation constant of the limiting complex is deduced by using published values of the other needed equilibria: lg β₅[°] = 38±4. Qualitative results on the preparation and on the spectra of Np(IV) are used to explain the apparent contradictions between some published results.

Avant-propos

Cette note est le rapport du stage de Laetitia Delmau effectué du 7 février au 6 juillet 1994 dans le cadre de son DEA (Radioéléments, Rayonnements, Radiochimie, Universités Paris 6, Paris 11, Grenoble 1, Tours et Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires). Il s'inscrit dans le cadre d'études en vue du stockage éventuel de déchets radioactifs et plus particulièrement de la construction de la banque de données thermodynamiques (TDB) de l'Agence pour l'Energie Nucléaire (OCDE) pour laquelle j'ai rédigé les projets de paragraphes sur Np(V) et Np(IV) en milieu carbonate celui sur Np(IV) est publié en note bibliographique CEA-BIB 246 (1995). Elle contient des spectres supplémentaires des deux complexes de Np(IV)). Il en ressort qu'une seule mesure (très approximative selon les auteurs) précédemment publiée pourrait être utilisée pour connaître le potentiel redox du couple Np(V)/Np(IV) en milieu carbonate (son principal auteur, Fedossev, est actuellement en stage au CEA). Cette donnée est indispensable pour prévoir le comportement du neptunium dans les eaux naturelles profondes (car réductrices). Comme tous les travaux accessibles, le présent rapport sera ultérieurement critiqué dans le cadre de la TDB, nous donnons en supplément quelques réinterprétations (par moi-même pour certaines mesures potentiométriques et par Hélène Capdevila pour l'étude spectrophotométrique): elles confirment qualitativement les résultats du DEA et permettront de préciser certaines marges d'incertitude et valeurs numériques. L'objectif du stage était d'obtenir quelques résultats qualitatifs pour conforter nos interprétations de la seule donnée publiée. Les résultats du DEA vont au-delà de l'objectif initial puisqu'ils fournissent de loin les mesures les plus précises et les plus nombreuses du potentiel d'oxydoréduction du couple Np(V)/Np(IV) en milieu carbonate concentré. De plus l'influence de la température a été étudiée et les mesures spectrophotométriques sont inédites. En outre, les résultats d'oxydoréduction sont une vérification expérimentale de la pertinence de la méthodologie employée qui permet, pour la première fois, d'obtenir des solutions de Np(IV) suffisamment stables en milieu carbonate concentré, pour permettre des mesures potentiométriques. Cette méthode devrait donc pouvoir être employée pour vérifier la stoechiométrie proposée du complexe limite de Np(IV) en reproduisant la mesure dans tout le domaine de conditions chimiques qu'il faudra contrôler avec plus de précision (espérons que ces mesures et programmes actuellement arrêtés, pourront être repris). Comme indiqué tout au long de ce rapport, les résultats numériques ne sont pas validés. Christian Dautel et Patrick Tran Thé nous ont aidé à relire et mettre en forme le manuscrit. Nous rajoutons la publication présentée à Migration'95 à Saint-Malo issue de ce travail en partie.

Pierre Vitorge

Résumé long

Le neptunium est un des éléments destinés à être stockés en profondeur au sein d'une formation géologique stable. La chimie de cet élément est étudiée en milieu acide et en milieu carbonate concentré afin de pouvoir travailler dans des domaines où la solubilité est suffisante. Ces études permettent par la suite d'interpoler les modèles aux milieux géologiques, c'est-à-dire réducteurs et (faiblement) carbonatés. Le but de cette étude n'est donc pas de modéliser les conditions géologiques, mais d'approfondir les connaissances sur le comportement du neptunium en milieu carbonate et d'acquérir des données de base sur cet élément.

Le neptunium est stable au degré d'oxydation cinq en milieu carbonate concentré. Le couple Np(VI)/Np(V), du fait qu'il n'engendre que l'échange d'un électron, est réversible et assez bien connu. Au contraire, Np(IV) en milieu carbonate n'a fait l'objet que de peu d'études. C'est néanmoins grâce aux connaissances acquises sur les autres degrés d'oxydation qu'il va être possible de déduire des renseignements sur Np(IV).

L'attention se porte tout d'abord sur la détermination du domaine d'existence du complexe limite pentacarbonaté du Np(IV). Le Np(IV) est produit par électrolyse complète de Np(V) en milieu carbonate. La diminution du pH (par barbotage de CO₂(g)) dans cette solution permet de mettre en évidence par spectrophotométrie la dissociation du complexe limite pentacarbonaté en son complexe précurseur et mesurer $k_5 = \frac{[\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}{([\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}][\text{CO}_3^{2-}]})$. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire des deux espèces pures sont également calculées. Ces expériences sont faites à différentes forces ioniques: en utilisant "la Théorie de l'Interaction Spécifique" (TIS ou SIT en anglais), on extrapole alors la valeur des constantes thermodynamiques à force ionique nulle.

Dans un deuxième temps, la mesure du potentiel d'une solution contenant un mélange de Np(V) et de Np(IV) en milieu carbonate concentré permet de déduire $\beta_5^{\text{IV}} = \frac{[\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}{([\text{Np}^{4+}][\text{CO}_3^{2-}]^5)}$, la constante de complexation de Np(IV). En effet, les données supplémentaires nécessaires à ce calcul, c'est-à-dire la valeur du potentiel normal du couple Np(V) / Np(IV) en milieu acide et la constante de complexation du Np(V) en milieu carbonate sont connues. Le mélange Np(V) / Np(IV) est obtenu par une électrolyse partielle d'une solution de Np(V) en milieu carbonate. La mesure du potentiel de la solution est réalisée par une méthode de potentiométrie statique. Du fait que le système Np(V) / Np(IV) est irréversible, la détermination du potentiel par voltampérométrie cyclique ne peut être utilisée ici. Les expériences ayant été reproduites à plusieurs forces ioniques, les valeurs correspondantes sont extrapolées à force ionique nulle.

La variation d'entropie associée à la réaction Np(V) + e⁻ × Np(IV) est calculée grâce à des expériences consistant à enregistrer les valeurs du potentiel en fonction de la température. La pente des courbes est en effet égale à cette grandeur thermodynamique; l'enthalpie libre est proportionnelle au potentiel. Les expériences sont menées à différentes forces ioniques, la valeur de la variation d'entropie est extrapolée à force ionique nulle de la même façon que pour les deux cas précédents.

La comparaison de l'ensemble des résultats avec ceux des deux actinides précédant et suivant le neptunium dans la classification périodique (uranium et plutonium) est également faite afin de vérifier la validité de l'ensemble des résultats.

Introduction

Le parc nucléaire français est un des plus importants au monde, produisant plus des trois quarts de l'électricité consommée en France. Ce secteur d'activité engendre des matières radioactives destinées pour certaines, comme le plutonium ou l'uranium, à être réutilisées, pour d'autres à être stockées. Les seuls stockages actuellement utilisés en France sont ceux de surface pour les déchets de faible activité: celui de La Hague (en cours de fermeture) ainsi que celui de l'Aube récemment ouvert. Il est également envisagé de construire d'ici quelques années des stockages profonds qui accueilleront des produits de fission à vie longue et actinides mineurs que l'on aura choisi de ne pas transmuter.

Un des principaux problèmes qui se posent alors est de pouvoir garantir le confinement des déchets par le stockage afin d'éviter tout retour des radionucléides vers la surface. Les eaux souterraines représentent le principal vecteur de dissémination potentielle de la contamination, pouvant l'entraîner jusqu'au niveau du sol. Il est donc nécessaire de connaître la chimie des éléments devant être stockés en profondeur, en gardant à l'esprit que les conditions chimiques dans ces types de stockages s'éloignent de celles que l'on nomme "standard". Au lendemain des choix de quatre sites géologiques susceptibles de servir de sites de laboratoires souterrains, ce sujet est plus que jamais d'actualité. Parmi les radionucléides provenant des centrales nucléaires se trouve le neptunium, élément non fissile dont l'isotope 237 a environ 2 millions d'années de période. La majorité des informations que l'on trouve à son sujet concerne les milieux acides. Les milieux géologiques, au contraire, sont plutôt réducteurs et (faiblement) carbonatés. Notre but ici n'est pas de modéliser les conditions géologiques, mais de pouvoir approfondir les connaissances sur le comportement du neptunium en milieu carbonate et d'acquiescer des données de base sur cet élément.

Cette étude portera sur le couple Np(V) / Np(IV) en milieu carbonate. L'étude électrochimique de ce couple doit nous permettre de pouvoir calculer des constantes de complexation du neptunium(IV) par le ligand carbonate connaissant le comportement de Np(V) dans ce milieu grâce à des études précédemment menées. En ce qui concerne le couple Np(V) / Np(IV), on a non seulement un échange d'électron mais également un échange de carbonate. La création de deux doubles liaisons oxygène entraîne l'irréversibilité du couple. La première remarque que l'on peut faire concernant cette étude est le manque de renseignement que l'on peut avoir à son sujet dans la littérature. Il semblerait au premier abord que l'obtention de Np(IV) par électrolyse ne soit pas une opération aisée, en particulier à forte concentration en carbonate. La stœchiométrie des complexes carbonate de Np(IV) est également mal définie. De plus, des complexes mixtes hydroxo-carbonate ont été proposés. Notre but ici a été de tenter de mesurer la constante de complexation du complexe limite de Np(IV) à partir de la mesure par potentiométrie statique du potentiel normal du couple Np(V) / Np(IV) en milieu carbonate concentré. Il est à noter que cette technique est peu utilisée en France. La technique de voltampérométrie cyclique que l'on utilise au laboratoire pour l'étude des systèmes rapides ne peut être employée ici. Le fait que l'on étudie ici un système lent nous a amené à tenter d'obtenir des résultats par potentiométrie statique. Les méthodes d'étude de la solubilité des espèces carbonatées ont été également écartées, du fait de la difficulté à obtenir une phase solide stable bien caractérisée et du peu de précision qu'elle apporte de ce fait sur les résultats.

Par analogie avec les éléments U(IV) et Pu(IV), on peut avoir une première idée non seulement de la stœchiométrie mais également de la valeur de la constante de complexation. Pour tâcher de déterminer le domaine de stabilité de ce complexe limite, il sera nécessaire de faire une étude par spectrophotométrie. On pourra éventuellement mettre en évidence une dissociation du complexe limite en son complexe précurseur lorsque la concentration en carbonate libre diminue (barbotage de CO_{2(g)}). Cette étude a pour but de confirmer le fait que les conditions choisies pour effectuer la mesure par potentiométrie statique sont compatibles avec la prédominance dans ce milieu des complexes limite de Np(V) et de Np(IV). Là encore, les données disponibles ne sont qu'en nombre très restreint.

La mesure du potentiel à différentes températures donne accès à la valeur des données thermodynamiques comme l'entropie de la réaction. Il pourra être intéressant de vérifier s'il est possible, par la méthode de mesure choisie, d'obtenir les valeurs des grandeurs thermodynamiques régissant la réaction entre les complexes limite de Np(V) et Np(IV).

La comparaison de l'ensemble des résultats avec ceux des deux actinides précédant et suivant le neptunium dans la classification périodique, i.e. l'uranium et le plutonium, sera faite afin de discuter de la validité de nos résultats.

1. Bibliographie

1.1 Np(IV)

Comme il a été précédemment dit, la quantité d'information sur le sujet est peu importante. Seuls quelques auteurs ont publié des valeurs de potentiel du couple redox Np(V)/Np(IV).

1.1.1. Oxydation

La seule valeur de la littérature du potentiel normal du couple Np(V) / Np(IV) a été mesurée par Fedoseev [FED79] en milieu K₂CO₃ 1M. Celle-ci serait égale à 0,1V/ENH, mais l'auteur lui-même apporte quelques réserves en ce qui concerne la précision de la mesure. Elle ne serait pour lui qu'approximative. Nous considérerons donc cette valeur comme un premier résultat que l'on confirmera ou infirmera par la suite. Le temps de mise à l'équilibre de l'électrode de mesure (platine) dans un tel milieu serait de plusieurs heures.

Varlashkin [VAR84] a tenté de mesurer le potentiel de ce couple dans les mêmes conditions, en mélangeant des solutions de Np(V) et Np(IV) d'égales concentrations en milieu carbonate très concentré. Cette mesure n'a pas donné de résultat, l'auteur précisant que cette mesure n'était pas stable et que l'on constatait une dérive du potentiel vers les valeurs positives.

1.1.2. Complexes

Par analogie avec les études menées sur l'uranium par Bruno [BRU89] et sur le plutonium par Capdevila [CAP92], on peut penser que la stœchiométrie du complexe limite est $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$. Cependant, Moskvina [MOS71] a proposé la formation d'un complexe mixte hydroxo-carbonate. Cette conclusion a été tirée d'une étude de la solubilité de $\text{Np}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Le milieu choisi pour cette étude était le carbonate d'ammonium dont la concentration variait entre 0,15 mol/l et 2,2 mol/l. Le complexe mixte proposé est $\text{Np}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{5-}$. La valeur de la constante de complexation est très élevée, égale à $53,08 \pm 0,03$. Ce complexe prédominerait au moins dans le domaine de pH étudié: 8,6 - 8,8. Plusieurs remarques tendant à infirmer la formation de ce complexe, peuvent être faites:

- tout d'abord, le domaine de pH étudié est trop faible pour en déduire avec certitude la stœchiométrie précise du complexe au niveau du nombre d'hydroxyde.
- la force ionique varie tout au cours de l'expérience de manière trop importante.
- l'hypothèse d'autres espèces en solution ne contenant pas d'hydroxyde pourrait également expliquer les résultats.

1.1.3. Préparation

Par analogie avec le plutonium, on peut penser qu'il faut éviter de préparer Np(IV) en milieu carbonate à partir d'une solution de Np(IV) en milieu acide. En effet, lors du passage en milieu carbonate, le précipité de $\text{An}(\text{OH})_4$ (An = actinide) a tendance à se former et est très difficile à redissoudre. On retrouve dans la littérature [WES81], [VAR84] la manière de préparer Np(IV) en milieu carbonate à partir de Np(V). En effet, le problème de précipitation ne se pose pas pour le Np(V) lorsque celui-ci est mis en milieu carbonate. On effectue alors une électrolyse pour produire le Np(IV). Il faut impérativement effectuer la réduction sur nappe de mercure car le potentiel de réduction se situe vers -1,80 V par rapport à l'ENH.

Dans les travaux de Varlashkin [VAR84], des précisions "visuelles" en ce qui concerne les couleurs des solutions sont données. Les expériences sont menées à une concentration en carbonate égale à 2 M. Il y est en particulier précisé qu'au cours de l'électrolyse, la réduction de Np(V) donne une solution de Np(IV) grise. Des précipités auraient été également obtenus pour le Np(III) dans les mêmes milieux, précipité ayant pu être redissous par acidification de la solution. La valeur limite de pH au dessus de laquelle des précipités apparaissent est égale à 11,7. Néanmoins, la manière dont les électrodes de pH ont été étalonnées n'est pas précisée.

Il semblerait que la valeur du pH à forte concentration en carbonate soit une donnée importante pour déterminer la stabilité des espèces en solution du neptunium. Il est en particulier nécessaire de conserver une solution dont le pH ne devient pas trop basique, (c'est-à-dire probablement inférieur à 11,7).

1.2. Spectres de Np(V) et Np(IV)

Les spectres des complexes limite et dissociés de Np(V) sont bien connus grâce à l'étude spectrophotométrique menée par Riglet [RIG89]. En cas d'excès d'hydroxyde, l'auteur précise que le spectre se modifie, mettant ainsi en évidence un complexe mixte d'hydroxo-carbonate de neptunium. L'étude en question a été ensuite confirmée qualitativement au laboratoire.

En ce qui concerne le Np(IV) en milieu carbonate, Wester et Sullivan [WES81] présentent le spectre du complexe limite dans les conditions Na_2CO_3 ou NaHCO_3 1M. Il n'y aurait donc pas de changement malgré la diminution de pH. Varlashkin [VAR84] publie le spectre de Np(IV) pour une concentration en Na_2CO_3 2M à un pH égal à 10,9. *Il est à noter qu'à un tel pH, la quantité de NaHCO_3 est quasiment égale à celle de Na_2CO_3 .* Ces deux spectres sont identiques. Ce spectre est également publié par [LI93] (pH = 10,1 - 10,8; Na_2CO_3 0,5 ou 1M). Un spectre [LI93] à concentration en carbonate et pH plus faibles (pH = 10,1; Na_2CO_3 0,2M) nous semble mettre en évidence un complexe précurseur au complexe limite. Il y aurait bien une dissociation de ce complexe limite dépendante du pH. La stœchiométrie adoptée pour ce complexe limite dans la littérature est souvent celle d'un complexe mixte hydroxo-carbonate.

1.3. U(IV) et Pu(IV)

L'ensemble des résultats trouvés au cours de cette étude sera systématiquement comparé aux valeurs correspondantes connues pour l'uranium et le plutonium. Il nous semble plus judicieux de présenter ces valeurs lors de la discussion de nos résultats afin de pouvoir apporter des commentaires sur leur signification. Toutes les données utilisées sur ces deux éléments seront trouvées dans les thèses de Riglet [RIG89] et Capdevila [CAP92].

1.4. Conclusion sur U, Np, Pu(IV)

Les renseignements que l'on peut tirer de cette brève bibliographie portent en particulier sur la façon dont on peut préparer le Np(IV) à partir d'une solution stable de Np(V) en milieu carbonate. De plus, la connaissance des spectres à des concentrations en carbonate et pH donnés vont nous permettre de vérifier si on a bien en solution les espèces attendues. Seules les valeurs publiées pour l'uranium, le plutonium et le Np(V) ne feront pas l'objet de vérifications. Les résultats publiés sur le Np(IV), au contraire, seront rediscutés.

1.5. Théorie de l'Interaction Spécifique

Comme il a été présenté en introduction, les études menées concernant le neptunium en milieu carbonate concentré. Le fait que l'on soit amené à travailler à forte concentration saline nous oblige à traiter l'ensemble de nos résultats en tenant compte des corrections de force ionique. Ces corrections reflètent les interactions (autres que les liaisons chimiques) qui apparaissent entre les différents ions en solution lorsque leurs concentrations augmentent. Notre but ici n'est pas de

décrire les différentes méthodes pouvant être employées pour effectuer ces corrections. Pour plus de détails sur ce point, on pourra consulter les analyses de Riglet [RIG89] et Capdevila [CAP92]. Pour les corrections de force ionique, nous utilisons dans tout ce travail la Théorie de l'Interaction Spécifique (TIS). Celle-ci revient à rajouter à l'expression de Debye-Hückel un terme proportionnel à la molalité de l'ion majoritaire de charge opposé à celui dont on cherche le coefficient d'activité, γ . Considérons par exemple un cation A de charge z^+ dans une solution contenant un électrolyte support M^{m+} , X^{x-} .

La TIS nous donne l'expression du $\lg \gamma_{Az^+} = -z^2 D + \varepsilon_{Az^+, X^{x-}} m_{X^{x-}}$

où $D = \frac{a(T)\sqrt{I}}{1 + b(T)\sqrt{I}}$ est le coefficient de Debye Hückel. $a(T)$ et $b(T)$ sont reproduits en annexe 3.

L'activité de ce cation s'écrit:

$$a_{Az^+} = \gamma_{Az^+} m_{Az^+}$$

On utilise la molalité du cation (en mol / kg) et non sa concentration (mol / l). En effet, toutes les théories de corrections de force ionique sont développées en utilisant les molalités, quantités qui ne sont pas soumises aux variations dues aux contractions de volumes lors de mélanges. Les coefficients de conversion molarité - molalité sont soit publiés, soit peuvent être interpolés à partir de valeurs connues.

Extrapolation d'une quantité (ici une constante d'équilibre) à force ionique nulle. Supposons que l'on ait déterminé ses valeurs à différentes forces ioniques.

$$k(I) = \frac{[A]}{[B][C]}, k(0) = \frac{a_A}{a_B a_C} = \frac{\gamma_A [A]}{\gamma_B \gamma_C [B][C]}, k(I) = k(0) \frac{\gamma_B \gamma_C}{\gamma_A}, \lg k(I) = \lg k(0) + \Delta z^2 D(I) - \Delta \varepsilon m$$

A et B étant des ions, m la molalité du ou des contre-ions conformément à ce qui a été présenté ci-dessus.

On constate que si la valeur de la molalité est la même (ou simplement proportionnelle) pour les contre-ions majoritaires de A et B, on peut porter sur un graphe $\lg k(I) - \Delta z^2 D(I)$ en fonction de la molalité. La valeur de l'ordonnée à l'origine est égale à la valeur de la constante extrapolée à force ionique nulle tandis que la pente nous donne la valeur changée de signe de la différence entre les coefficients d'interaction spécifique, $-\Delta \varepsilon$

2. Spectrophotométrie de Np(IV)

Les données de la littérature [WES81], [LI.93] nous permettent d'avoir les spectres de Np(V) et de Np(IV) en milieu carbonate concentré. Le détail des expériences de potentiométrie statique sera développé dans une partie suivante, néanmoins on peut déjà dire que l'on a choisi de mesurer le potentiel d'un mélange de Np(V) et Np(IV) dans des solutions de carbonate de concentrations égales à 1,5 M, 1 M, 0,6 M et 0,3 M. Pour ce type de mesures, il est nécessaire d'être sûr de la composition du mélange Np(V) / Np(IV) lorsque l'on mesure le potentiel de la solution. Cela implique de connaître non seulement les proportions relatives des espèces pour ces deux degrés d'oxydation, mais également la nature de ces espèces. Dans le cas qui nous intéresse, on tâche de se placer dans un domaine en carbonate où la dissociation des complexes limite de Np(IV) et de Np(V) est négligeable. Les espèces correspondantes sont donc: $Np(CO_3)_3^{6-}$ et $NpO_2(CO_3)_3^{5-}$ (On va supposer que le complexe limite de Np(IV) n'est pas un complexe mixte et ne comporte donc pas d'hydroxyde).

Le complexe limite pour le Np(V) a fait l'objet d'une précédente étude [RIG89]. On se place donc aisément dans le domaine approprié. De plus, la vérification de la présence de cette espèce est effectuée pour chaque expérience en faisant un spectre de la solution avant électrolyse.

En ce qui concerne le Np(IV), il est nécessaire de faire une étude complète afin de déterminer le domaine de prédominance du complexe limite de Np(IV). C'est cette étude qui est donc présentée ci-après.

2.1 Résultats

Tous les spectres sont faits sur un spectrophotomètre Cary 17D. On utilise dans toutes les mesures des cellules en quartz de 1 cm de trajet optique. La solution contenue dans la cellule de référence est soit de l'acide perchlorique 1 N pour l'ensemble des spectres de Np en milieu acide, soit du carbonate de sodium à une concentration égale à la concentration initiale avant acidification.

Déroulement des expériences: on commence par préparer une solution de carbonate de sodium à une concentration donnée. Cette solution est dosée par de l'acide nitrique à l'aide d'un Titroprocessor 670 Metrohm. Cette solution est alors mise dans une cellule d'électrochimie contenant une nappe de mercure. On rajoute une quantité connue de Np(V). Cette solution initialement verte en milieu acide devient jaune. On effectue alors une électrolyse complète de Np(IV) à l'aide d'un montage classique d'électrochimie:

- * électrode de travail = nappe de mercure (réduction)
- * électrode auxiliaire = fil de platine dans une allonge contenant du carbonate de sodium sans neptunium (oxydation)
- * électrode de référence = électrode Ag / AgCl dans une allonge contenant une solution de chlorure de sodium à une molalité telle que la force ionique de cette solution soit égale à celle de la solution de travail plus quelques grains de chlorure d'argent pour assurer la stabilité du dépôt d'AgCl de l'électrode.

On effectue l'électrolyse à potentiel constant imposé (-1,8V / AgCl). On utilise pour cela un potentiostat de type PRT-40 1X. Afin d'avoir une idée plus précise de l'avancement de l'électrolyse, on utilise un intégrateur de type IG6-N. La solution devient incolore. Les vérifications concernant les degrés d'oxydation de Np sont réalisées en repassant une aliquote de solution (neptunium en milieu carbonate) en milieu acide perchlorique 1M. Cela permet de vérifier si on a partiellement ou totalement réduit le Np(V). Lorsque tout est réduit en Np(IV), on note soigneusement le pH de la solution à l'aide d'une électrode combinée de pH Tacussel. La façon dont cette électrode est étalonnée est explicitée en annexe. La stabilité du complexe limite de Np(IV) est subordonnée à la quantité de carbonate libre en solution. On

s'attache à diminuer le pH de la solution (donc transformer le carbonate en hydrogénocarbonate) sans ajouter de solution supplémentaire. On fait donc barboter du $\text{CO}_2(\text{g})$. Le dioxyde de carbone barbote au préalable dans une solution de NaCl de même force ionique que la solution de carbonate afin d'avoir la même activité d'eau dans les deux cas. On vérifie environ toutes les trois heures que l'on a uniquement Np(IV) en prélevant une aliquote et en la mettant en milieu acide. L'expérience pour une concentration initiale en carbonate de sodium s'effectue suivant un cycle: barbotage de $\text{CO}_2(\text{g})$ - électrolyse pendant un temps bref - stabilisation du pH - spectre.

La première série d'expériences a consisté en l'acidification d'une solution de carbonate de sodium initialement 1,5 M. Le pH est passé de 12,64 à 10,34. **Aucune évolution du spectre n'a été décelée sur un intervalle de deux unités pH.** Un précipité est apparu alors. En effet, la limite de solubilité de l'hydrogénocarbonate de sodium est de 1,3 M environ. Dans toutes les manipulations où la concentration initiale de carbonate de sodium est supérieure ou égale à 0,65 M, le barbotage de $\text{CO}_2(\text{g})$ entraîne la précipitation de NaHCO_3 . Or $\text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{HCO}_3^-$.

Quand on se place à des concentrations initiales en Na_2CO_3 inférieures ou égales à 0,6 M., on "balaie" une gamme complète en pH tout en évitant cette précipitation. Cinq séries d'expériences ont été menées, à des concentrations initiales en carbonate de sodium égales à 0,2 M, 0,3 M, 0,4 M, 0,5 M et 0,6 M. L'ensemble des spectres pour ces cinq séries est rassemblé en annexe 4. Un exemple représentatif est présenté ci-après

Figure 1: Spectres de Np(IV) en milieu carbonate concentré.

Missing figures are available on paper version:
[contact](#)

Il s'agit de l'évolution du spectre de Np(IV) en milieu carbonate de sodium initialement égal à 0,4 M. On constate la présence de deux points isobestiques particulièrement bien marqués. Ces points se retrouvent également sur les quatre autres évolutions de spectres en annexe 4. Ces points isobestiques situés à $\lambda = 812 \text{ nm}$ et $\lambda = 1001 \text{ nm}$ indiquent que l'on a coexistence dans le milieu d'au moins deux espèces et vraisemblablement deux seulement. On en déduit que le complexe limite tend à se dissocier lorsque la concentration en carbonate diminue.

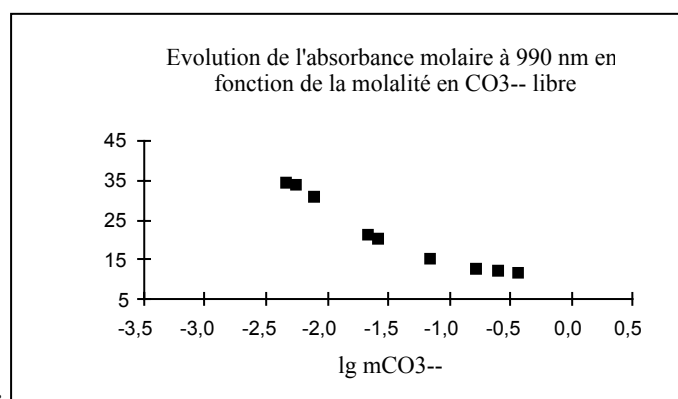


Figure 2:

$[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{init}} = 0,4 \text{ M}$, $[\text{Np}]_{\text{T}} = 2,82 \text{ mmol / l}$, $\lg k_5 = -1,76$

Le relevé des différentes valeurs des densités optiques en fonction du pH et de la concentration en carbonate initiale nous permet, via un traitement mathématique (Utilisation sous Excel™ d'un tableur permettant de calculer la

répartition en concentration des espèces en solution à l'équilibre à partir de la valeur du pH théorique et de la concentration initiale en carbonate) d'accéder aux valeurs du nombre de carbonates échangés, de la constante de dissociation, des coefficients d'extinction molaire du complexe limite et du complexe dissocié ainsi qu'aux valeurs des coefficients d'interaction spécifique de ces complexes.

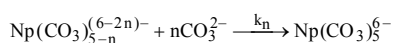
En vue de l'exploitation des résultats, on relève les densités optiques (DO) pour trois longueurs d'onde différentes. On a choisi les λ correspondant à trois pics présentant une évolution notable: 1013 nm, 990 nm et 823 nm. L'ensemble des DO est corrigé de la ligne de base et est rapporté à une concentration molaire en neptunium. Les tableaux correspondants sont présentés en [annexe 5](#).

2.2 Interprétation

2.2.1. Méthode

À la suite des expériences de spectrophotométrie, on s'est attaché à une exploitation complète des résultats. En particulier, il était intéressant de vérifier que l'on avait bien l'échange d'un carbonate (et d'un seul) comme dans le cas de l'uranium ou du plutonium. L'ajustement des courbes permet de calculer les valeurs des coefficients d'extinction molaire des complexes formés ainsi que la valeur de la constante de complexation.

Pour les calculs, on fait l'hypothèse que l'on a n carbonates échangés entre le complexe limite de Np(IV) et le complexe dissocié. On suppose que le complexe limite est bien celui présenté dans la littérature comportant 5 carbonates. La présence de points isobestiques sur les spectres permet d'écrire l'équilibre entre deux espèces. La réaction de complexation s'écrit donc:



On écrit l'expression de

$$k_n = \frac{[\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}{[\text{Np}(\text{CO}_3)_{5-n}^{(6-2n)-}] [\text{CO}_3^{2-}]^n}$$

On peut également écrire cette expression à l'aide des molalités, notation simplificatrice (puisque l'on s'affranchit des coefficients de conversion molalité - molarité) qui sera adoptée par la suite.

On appelle m la molalité en carbonate libre. On constate au vu de l'expression précédente que lorsque l'on atteint l'équivalence (c'est-à-dire que les quantités en complexe limite et complexe dissocié sont égales), pour $\text{p}k_n = n \lg m_{\text{eq}}$.

Les concentrations des deux espèces sont calculées à l'aide des expressions données par la spectrophotométrie. Appelons (1) le complexe limite, (2) le complexe dissocié. La loi de Beer - Lambert nous permet de calculer la concentration d'une espèce par la formule: $A = \varepsilon l C$.

C : concentration (mol / l), l : trajet optique (cm), ε : coefficient d'extinction molaire (l / (mol.cm))

La valeur de l'absorbance en tout point s'écrit: $A = l(\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2)$

Si on appelle C_T la concentration totale en neptunium présent dans la solution:

$$\frac{A}{C_T} = \frac{l(\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2)}{(C_1 + C_2)}$$

En divisant par C_2 :

$$\frac{A}{C_T} = \frac{l(\varepsilon_1 C_1 / C_2 + \varepsilon_2)}{(C_1 / C_2 + 1)}$$

On utilise l'expression de k_n :

$$\frac{A}{C_T} = \frac{l(\varepsilon_1 k_n m^n + \varepsilon_2)}{k_n m^n + 1}$$

En prenant la dérivée de cette expression par rapport à la molalité en carbonate libre, on obtient:

$$\left(\frac{A}{C_T}\right)' = l \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(n k_n m^{n-1})}{(k_n m^n + 1)^2}$$

Si on se place à présent au point de demi-réaction, on a donc graphiquement la pente de la tangente en ce point. Elle peut être également calculée sachant qu'en ce point particulier on a $k_n = 1/m_{\text{eq}}^n$:

$$\left(\frac{A}{C_T}\right)' (m_{\text{eq}}) = \frac{l n (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{4 m_{\text{eq}}}$$

Connaissant les valeurs des coefficients d'extinction molaire et ayant déterminé le point "équivalent" graphiquement [RG89] par exemple sur les courbes $A_\lambda / C_T = f(m)$, on détermine le nombre de carbonates échangés, n .

L'ensemble des manipulations s'est déroulé avec 5 concentrations initiales en carbonate différentes, on aura donc 5 valeurs pour la constante de complexation en fonction de la force ionique, ce qui nous permettra d'extrapoler à force ionique nulle. L'exploitation des résultats s'est faite en traçant, pour trois longueurs d'onde différentes et à chaque concentration initiale en carbonate, les valeurs des absorbances molaires en fonction du logarithme de la molalité en carbonate libre.

Les valeurs de pH relevées (après corrections) nous donnent la concentration des diverses espèces en solution, donc en particulier la quantité de carbonate libre. Les coefficients d'extinction molaire sont mesurés directement. On ajuste les points expérimentaux, à la formule pour en déduire k_n :

$$\frac{A}{C_T} = \frac{l(\varepsilon_1 k_n m^n + \varepsilon_2)}{k_n m^n + 1}$$

2.2.2. Nombre de carbonates échangés

On va prendre le cas d'une expérience où le point d'inflexion est bien décelable afin de pouvoir déterminer avec une bonne précision le point équivalent et la valeur de la pente de la tangente à la courbe en ce point. On choisit l'expérience effectuée à 0,4 M en carbonate, les densités optiques étant relevées à 990 nm (voir figure ci-après). Le point équivalent se situe environ à $\lg m = -1,6$. On estime la valeur de la pente de la courbe $A = f(\lg m)$ à - 20. Il est à noter que les

courbes ne sont pas tracées en fonction de la molalité en carbonate mais du logarithme de la molalité. Cela nous amènera à introduire une correction. Les coefficients d'extinction molaires sont estimés grâce aux valeurs limites disponibles sur les graphes à 0,2 M (faible force ionique pour le complexe dissocié) et 0,6 M où on ne conserve quasiment que le complexe limite tout au long de l'acidification du milieu. (Voir [annexe 5](#)). La différence $\epsilon_1 - \epsilon_2$ est environ égale à -30. La valeur de n se calcule donc de la manière suivante:

$$\frac{\partial A/C_T}{\partial m} = \frac{\partial A/C_T}{\partial \lg m} \frac{\partial \lg m}{\partial m} = \frac{\partial A/C_T}{\partial \lg m} \frac{1}{m \ln 10}$$

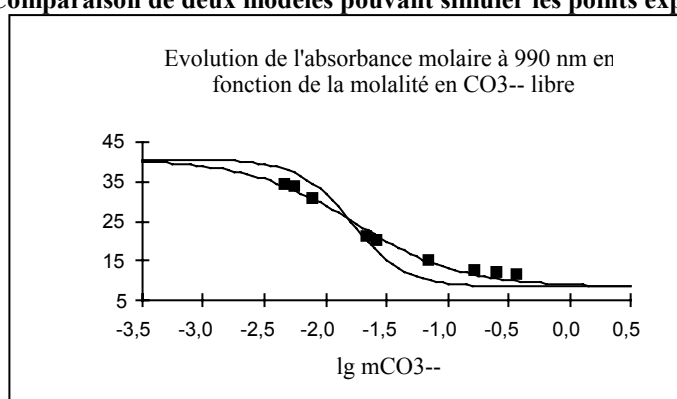
$$\frac{\partial A/C_T}{\partial \lg m} \frac{1}{m \ln 10} = \frac{n(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{4m}$$

$$n = 4 \frac{\partial A/C_T}{\partial \lg m} \frac{1}{(\epsilon_1 - \epsilon_2) \ln 10}$$

Cette expression de n est indépendante de m. A l'aide des approximations faites, on trouve que n doit être égal à 1,15. Au vu de ce résultat, on peut raisonnablement penser qu'il n'y a qu'un seul carbonate échangé et adopter n = 1.

On représente également la sigmoïde dans le cas de deux carbonates échangés afin de prouver que seul le modèle prenant en compte l'échange d'un carbonate est valable. On détermine les valeurs des coefficients d'extinction molaires puis, sur la base du modèle d'échange d'un carbonate, les valeurs de la constante de complexation (pour les différentes forces ioniques).

Figure 3: Comparaison de deux modèles pouvant simuler les points expérimentaux:



$$[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{init}} = 0,4 \text{ M} \quad [\text{Np}]_T = 2,82 \text{ mmol / l}$$

- la courbe la plus aplatie est la courbe correspondant à l'échange d'un carbonate
 - la courbe où l'inflexion est plus marquée est la courbe correspondant à l'échange de deux carbonates
- Cette rapide vérification graphique nous permet de confirmer que l'on a bien l'échange d'un seul carbonate.

2.2.3. Constante d'équilibre, corrections d'activité et absorbances molaires

On détermine tout d'abord le coefficient d'extinction molaire du complexe limite en utilisant les expériences faites à force ionique élevée. Le coefficient d'extinction molaire du complexe dissocié est directement mesuré à l'aide des expériences faites à faible force ionique. Ces deux coefficients sont alors gardés constants et on mesure la valeur de la constante de complexation k_5 qu'au point de demi-réaction*. En effet, comme la force ionique varie au cours de l'acidification du milieu ([annexe 2](#)) certains paramètres sont trop corrélés (constante d'équilibre et coefficients d'activité) pour qu'on puisse simplement recourir à un ajustement multi-paramétrique. Les valeurs trouvées sont entachées d'erreurs variant entre 2% pour la manipulation à 0,6 M en carbonate et 8% pour la manipulation à 0,3 M. On affecte de manière uniforme une erreur égale à 10% pour les deux raisons suivantes:

- les déterminations des coefficients d'extinction molaire diffèrent un peu d'une expérience à l'autre.
- les spectres bruts ont été obtenus sur l'échelle 0,2 du Cary 17D, donc avec un bruit de fond conséquent.

Tableau 1: Coefficients d'extinction molaire donnés en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Espèce	$\epsilon_{\lambda=1013\text{nm}}$	$\epsilon_{\lambda=990\text{nm}}$	$\epsilon_{\lambda=823\text{nm}}$
$\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	$8,53 \pm 0,9$	$40,6 \pm 4,1$	$54,5 \pm 5,5$
$\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	$28,9 \pm 2,9^*$	$8,44 \pm 0,9$	$20,5 \pm 2,1$

* Notre résultat est en bon accord avec la valeur publiée par Wester [WES81].

On doit trouver les mêmes valeurs de $\lg k_5$ pour les mesures relevées aux trois longueurs d'onde. Connaissant la valeur de la molalité initiale de Na_2CO_3 et du pH au point d'inflexion, on en déduit par le calcul la force ionique, les quantités de carbonate et d'hydrogencarbonate libres en solution au point de demi-réaction. La constante de complexation est ainsi mesurée à cette force ionique, bien que celle-ci varie tout au long de l'expérience. Il y a des différences entre les valeurs trouvées (présentées ci-dessous). Pour l'étude consistant en l'extrapolation à force ionique nulle, on prendra une moyenne des trois valeurs trouvées.

* Il serait sans doute judicieux de poursuivre cette exploitation en relevant les valeurs de la molalité en carbonate pour des degrés d'avancement des réactions égaux à 10% et 90%. Cela permettrait d'obtenir plus de précision et

d'atteindre des domaines de pH plus étendus (intérêt pour la vérification de l'existence ou de l'absence de complexes mixtes).

Tableau 2: Valeurs mesurées de $\lg k_5$

λ (nm)	0,2 M	0,3 M	0,4 M	0,5 M	0,6 M
1013	1,39	1,69	1,85	1,92	2,19
990	1,45	1,64	1,76	1,66	2,20
823	1,58	1,57	1,79	1,79	2,25
Moyenne	1,47±0,08	1,63±0,05	1,80±0,04	1,79±0,10	2,21±0,03

Ces résultats ont été calculés en fixant les valeurs des ε des deux complexes et en ajustant les valeurs de $\lg k_5$.

Tableau 3: Composition de la solution au point de demi réaction

molalité initiale en carbonate (une petite correction supplémentaire est calculée dans les suppléments)	$\lg m_{\text{CO}_3^{2-}, \text{eq}}$	$m_{\text{CO}_3^{2-}, \text{eq}}$	$m_{\text{HCO}_3^-}$	I_{eq}	$\lg k_5$
0,18	-1,47	0,034	0,292	0,394	1,47
0,28	-1,63	0,023	0,513	0,583	1,63
0,37	-1,80	0,016	0,708	0,756	1,80
0,48	-1,79	0,016	0,928	0,976	1,79
0,57	-2,21	0,006	1,128	1,146	2,21

Pour extrapoler à force ionique nulle, on écrit la relation donnant k_5 à toute force ionique.

$$\lg k_5(I) = \lg k_5(0) + \lg \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + \lg \gamma_{\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}} - \lg \gamma_{\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}}$$

$$\lg \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = -4D + \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-})} m_{\text{Na}^+}$$

$$\lg \gamma_{\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}} = -16D + \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-})} m_{\text{Na}^+}$$

$$\lg \gamma_{\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}} = -36D + \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} m_{\text{Na}^+}$$

D'où on a:

$$\lg k_5(I) - 16D = \lg k_5(0) + \left[\varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-})} + \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-})} - \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} \right] m_{\text{Na}^+}$$

En portant la quantité $\lg k_5(I) - 16D$ en fonction de la molalité en sodium, on doit obtenir une droite dont la pente est égale à $\Delta\varepsilon$ et dont l'ordonnée à l'origine donne la valeur extrapolée de la constante de complexation à force ionique nulle.

Tableau 4: Calcul d'extrapolation à force ionique nulle

m_{Na^+}	I_{eq}	D	$\lg k_5$	$\lg k_5 - 16D$
0,4	0,394	0,165	1,47	-1,16
0,6	0,583	0,181	1,63	-1,27
0,8	0,756	0,192	1,80	-1,27
1,0	0,976	0,203	1,79	-1,45
1,2	1,146	0,209	2,21	-1,14

La régression linéaire ci-après ne tient pas compte du dernier point. En effet, il correspond à la valeur trouvée dans le cas où la concentration initiale en carbonate de sodium est égale à 0,6 M. La détermination du point équivalent est assez imprécise car Na_2CO_3 précipite avant le point équivalent (voir courbe correspondante en annexe 5).

$k_5 = \frac{[\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}{[\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}][\text{CO}_3^{2-}]}$, $\lg k_5(I=0) = -0,98 \pm 0,20$ On estime la différence des coefficients d'interaction spécifique,

$\left[\varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-})} + \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-})} - \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} \right] = -0,44 \pm 0,05$ à partir de la pente de la droite précédente. De $\varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-})}$, égale

à $-0,05 \pm 0,03$, on déduit $\left[\varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-})} - \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} \right] = -0,39 \pm 0,08$. D'autres façons de calculer ces valeurs sont possibles (voir suppléments), les valeurs définitives et surtout leurs incertitudes pourraient donc être différentes de cette première estimation.

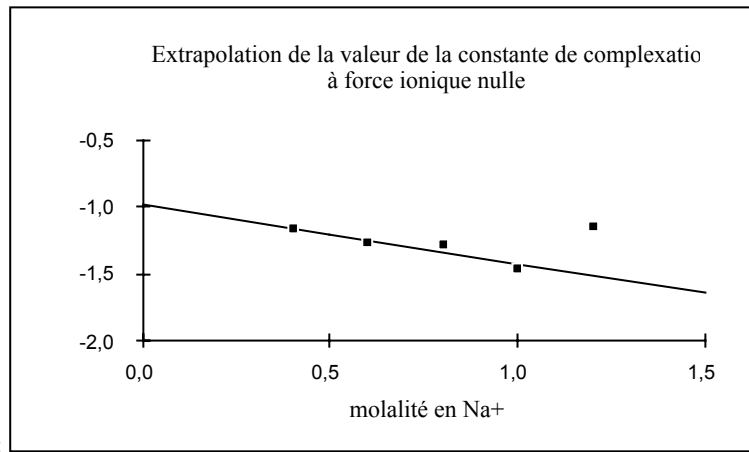


Figure 4:

2.3 Comparaison avec U et Pu

Les valeurs seront tirées des travaux de Bruno [BRU89] et Riglet [RIG89] pour l'uranium, de Capdevila [CAP92] pour le plutonium (réinterprété au laboratoire).

* pour l'uranium	$\lg k_5(0) = -1,12 \pm 0,25$	$\epsilon_{(Na^+, U(CO_3)_4^{4-})} - \epsilon_{(Na^+, U(CO_3)_5^{6-})} = 0,18 \pm 0,25$
* pour le neptunium	$\lg k_5(0) = -0,98 \pm 0,15$	$\epsilon_{(Na^+, Np(CO_3)_4^{4-})} - \epsilon_{(Na^+, Np(CO_3)_5^{6-})} = -0,39 \pm 0,08$
* pour le plutonium	$\lg k_5(0) = -1,0 \pm 0,2$	$\epsilon_{(Na^+, Pu(CO_3)_4^{4-})} - \epsilon_{(Na^+, Pu(CO_3)_5^{6-})} = -0,06 \pm 0,13$

La valeur de la constante de complexation déterminée ci-dessus pour le neptunium s'accorde bien avec celles de l'uranium et du plutonium. Celles de $\Delta\epsilon$ semblent différer; mais ces résultats sont en cours de réévaluation. La théorie (TIS) arrive à prendre en compte les effets dus au milieu ionique même pour des espèces très chargées, contrairement à ce que l'on pouvait s'attendre. Les valeurs décroissantes (avec le rayon ionique) des coefficients d'interaction spécifique, correspondent à une moindre stabilisation du complexe pentacarbonaté aux forces ioniques élevées lorsque la taille du cation An^{4+} diminue ($r_{U^{4+}} > r_{Np^{4+}} > r_{Pu^{4+}}$). Les coefficients d'interaction spécifique interviennent sur la valeur de la constante de formation du complexe pentacarbonaté lorsque la force ionique augmente. On s'attend à un effet stérique dans ce sens: plus An^{4+} est petit, plus la répulsion entre les ligands sera importante et donc le complexe sera déstabilisé et ce d'autant plus qu'il y a plus de ligands. Toutefois ce phénomène ne devrait pas dépendre directement de la force ionique qui contribue à d'autres effets (formation de paire d'ions vraisemblablement) et les différences mesurées ne sont pas forcément significatives.

2.4 Conclusion

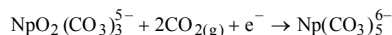
Les résultats que l'on a obtenus à la suite de cette étude de la dissociation sont en accord avec les quelques données de la littérature sur les coefficients d'extinction molaire. On a pu prouver que l'on a échangé d'un et un seul carbonate sur environ trois unités pH (sans échange d' OH^-). Sans la prouver, ceci conforte l'hypothèse selon laquelle la stœchiométrie du complexe limite est bien $Np(CO_3)_5^{6-}$. Le seul problème qui reste incomplètement résolu est justement la stœchiométrie exacte du complexe limite. Aucune expérience n'a en effet permis de conclure avec certitude à la présence ou absence d'hydroxyde dans ce complexe. Néanmoins, il semble raisonnable de penser que le complexe limite est pentacarbonaté et ne possède donc pas d'hydroxyde au vu des comparaisons avec les résultats connus sur l'uranium et le plutonium, et aussi parce que le complexe limite ne perd pas d' OH^- quand on acidifie la solution.

3. Oxydoréduction

3.1. Potentiel à T ambiante

3.1.1. Méthodologie

Le but principal de cette expérience est de pouvoir calculer la constante de complexation de Np(IV) en milieu carbonate concentré. En effet, on peut penser qu'à forte concentration de carbonate de sodium, le Np(V) et le Np(IV) se présentent sous forme de complexes limite, à trois carbonates pour Np(V) et cinq pour le Np(IV). La constante de complexation de Np(V) est connue [RIG89]. En reliant alors l'expression du potentiel du couple V/IV en milieu carbonate à celle en milieu acide, on a alors une expression de la constante de complexation de Np(IV). Explicitons cela à l'aide de quelques équations. On considère les deux complexes limite $NpO_2(CO_3)_3^{5-}$ et $Np(CO_3)_5^{6-}$ respectivement de Np(V) et de Np(IV). On peut alors écrire la demi réaction redox :



La loi de Nernst donne l'expression du potentiel:

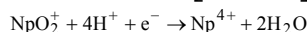
$$E = E_{0,c} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{NpO_2(CO_3)_3^{5-}} \cdot P_{CO_2}^2}{a_{Np(CO_3)_5^{6-}}}$$

En introduisant

$$E'_{0,c} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{NpO_2(CO_3)_3^{5-}} \cdot f_{CO_2}^2}{\gamma_{Np(CO_3)_5^{6-}}}, \text{ mais } f_{CO_2} \approx 1$$

$$E = E'_{0,c} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}]^2 P_{\text{CO}_2}}{[\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}$$

Ecrivons à présent la réaction en milieu acide :



L'expression du potentiel s'écrit donc :

$$E = E'_{0,a} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{NpO}_2^+} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Np}^{4+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

soit encore

$$E = E'_{0,a} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{NpO}_2^+][\text{H}^+]^4}{[\text{Np}^{4+}]}$$

On rappelle ici les expressions des constantes de complexation de Np(IV) et Np(V) dans le cas des complexes limite ainsi que celles des constantes d'acidité pour le système carbonate.

$$\beta_3^V = \frac{[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}]}{[\text{NpO}_2^+][\text{CO}_3^{2-}]^2}$$

$$\beta_5^{\text{IV}} = \frac{[\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}{[\text{Np}^{4+}][\text{CO}_3^{2-}]^5}$$

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^-]}{P_{\text{CO}_2}}$$

En utilisant les expressions de ces constantes de formations, on en déduit que, à 25°C

$$E = E'_{0,a} + 0,059 \lg \left(\frac{[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}] \beta_5^{\text{IV}} [\text{CO}_3^{2-}]^5}{\beta_3^V [\text{CO}_3^{2-}]^2 [\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}] [\text{H}^+]^4} \right)$$

$$E = E'_{0,a} + 0,059 \lg \frac{\beta_5^{\text{IV}} [\text{CO}_3^{2-}]^5 [\text{H}^+]^4}{\beta_3^V P_{\text{CO}_2}^2} + 0,059 \lg \frac{[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}]^2 P_{\text{CO}_2}}{[\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}$$

D'où

$$E'_{0,c} = E'_{0,a} + 0,059 \lg \frac{\beta_5^{\text{IV}}}{\beta_3^V} + 0,118 \lg (K_1 K_2 P_{\text{CO}_2})$$

La valeur de la constante de formation du complexe limite de Np(IV) se calcule donc par la formule :

$$\lg \beta_5^{\text{IV}} = \lg \beta_3^V + \frac{E'_{0,c} - E'_{0,a}}{0,059} - 2 \lg (K_1 K_2 P_{\text{CO}_2})$$

L'utilisation de la TIS nous permet également d'extrapoler à force ionique nulle, les valeurs du potentiel formel ou de la constante de complexation mesurée à différentes forces ioniques.

3.1.2. Résultats

Le mélange de Np(V) / Np(IV) est obtenu en faisant une électrolyse partielle d'une solution de Np(V) en milieu carbonate. Le montage utilisé est équivalent à celui mis en place pour les expériences précédentes de spectrophotométrie. Les proportions relatives de Np(V) et Np(IV) sont contrôlées en prélevant une aliquote de solution que l'on dilue en milieu acide perchlorique 1N et dont on fait le spectre. Lorsque l'on décide que les quantités respectives des deux degrés d'oxydation sont optimales pour la mesure de potentiel, on transfère alors la solution dans une cellule sèche et propre. La mesure par potentiométrie statique est réalisée en plongeant une électrode de platine (mesure) et une électrode de référence Ag / AgCl dans la solution. L'allonge de l'électrode de référence contient du chlorure de sodium à une force ionique comparable à celle de la solution afin de minimiser l'influence du potentiel de jonction.

La solution de Np en milieu carbonate n'est alors plus soumise à aucune perturbation notable. On peut alors se poser la question "l'équilibre a-t-il été atteint lorsque la mesure du potentiel est relevée ?". Ce temps de mise à l'équilibre n'a jamais été inférieur à une semaine. De plus, des expériences complémentaires consistant à faire varier la température (voir chapitre suivant) permettent de suivre ces solutions pendant un temps encore plus important: en particulier, la thermostatisation ayant été laissée uniquement pendant la journée, les solutions se rééquilibrent pendant la nuit à la température ambiante. Le relevé systématique de ces valeurs du potentiel après "mise à l'équilibre" pendant la nuit permet non seulement de vérifier que l'on a bien atteint l'équilibre, mais également qu'il n'y a pas de dérive de l'électrode de référence.

Les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés assurent l'existence des complexes carbonate limite pour les deux degrés d'oxydation. En effet, ceci est au préalable déterminé par les données de la littérature [RIG89] et on le vérifie par spectrophotométrie. On réalise donc trois séries d'expériences à forces ioniques différentes imposées par la concentration en carbonate de sodium. Concrètement parlant, on laisse s'équilibrer puis on mesure le potentiel de solutions mélanges de Np(V) et Np(IV) à des concentrations en carbonate égales à 0,6 M (I = 1,8 M), 1 M (I = 3 M) et 1,5 M (I = 4,5 M).

Une expérience a été toutefois tentée à force ionique plus faible égale à 0,9 M (soit une concentration en carbonate égale à 0,3 M). On tâche d'exploiter ce résultat, bien que, connaissant les résultats donnés par spectrophotométrie, on sache qu'à cette force ionique, le complexe limite de Np(IV) commence déjà à se dissocier.

Problèmes expérimentaux.

La première expérience de tout ce travail consiste à mesurer le potentiel de la solution de Np en milieu carbonate 1,5 M. Le pH initial de la solution de Np(V) en milieu carbonate est égal à 11,52 (électrode de pH étalonné à l'aide de trois tampons à même force ionique que la solution de carbonate). Lors de l'électrolyse, la valeur du pH augmente, tendant à montrer que l'on génère des hydroxydes. Le premier potentiel de réduction que l'on impose est égal à -1,3 V par rapport à Ag / AgCl. Ce potentiel n'est pas suffisant pour réduire le Np(V) en Np(IV). Par contre, on continue à générer des hydroxydes. Lorsqu'on atteint un pH supérieur à 12,7, un précipité blanc-brun apparaît. On détecte par spectrophotométrie qu'il reste des traces de Np(V) dans le surnageant. En imposant un potentiel plus réducteur, -1,8 V

par rapport à Ag / AgCl comme il est précisé dans la littérature [VAR84], le pH augmente encore plus rapidement. La solution initialement jaune se décolore. De même que précédemment, lorsqu'on atteint un pH élevé, la solution devient grise. En la laissant reposer, on s'aperçoit qu'un précipité noir est apparu. Le surnageant est un mélange de Np(IV) et de Np(V) en équilibre avec ce précipité. Il semblerait donc que Varlashkin [VAR84] ait été confronté au même problème mais qu'il l'ait interprété d'une façon différente. C'est peut-être pour cela qu'il note une dérive du potentiel par la suite. Un contrôle systématique de la valeur du pH dans ce cas au cours de l'électrolyse, nous permet d'obtenir une solution contenant un mélange de Np(V) et Np(IV) en s'affranchissant des précipitations.

3.1.3. Interprétation

Le suivi de la valeur des potentiels relevés à 25°C se trouve en [annexe 7](#). La pression partielle de CO_{2(g)} n'est sans doute pas imposée par la concentration initiale en carbonate. En effet, les valeurs théoriques sont présentées ci-dessous. Leur valeur est particulièrement faible. Des contacts avec le CO_{2(g)} de l'atmosphère ont eu lieu lors de l'électrolyse (sous agitation) et des diverses manipulations inhérentes à l'expérience. Pour chacune des solutions, on a mesuré le pH.

Tableau 5: La valeur de la pression partielle de CO_{2(g)} est alors calculée.

[CO ₃] _{total}	P _{CO₂(théo)} (atm)	pH lu	pH réel	P _{CO₂(exp)} (atm)
0,3	6,19.10 ⁻⁷	10,62	10,22	1,7.10 ⁻⁴
0,6	5,79.10 ⁻⁷	10,70	10,28	3,0.10 ⁻⁴
1	5,29.10 ⁻⁷	10,52	10,10	2,5.10 ⁻³
1,5	4,73.10 ⁻⁷	11,54*	11,54	1,0.10 ⁻⁵

* pH mesuré avec une électrode directement étalonnée pour ce milieu. P_{CO₂(exp)} est calculée, P_{CO₂(théo)} aussi, mais en supposant le système fermé (sans tenir compte, donc, de la mesure de pH). *Il est à noter que seule la valeur à 1 M a fait l'objet d'une vérification de pH a posteriori.* Les autres valeurs sont relevées au début de l'équilibrage. Afin de ne pas perturber l'équilibre, aucune autre mesure n'est effectuée. La valeur de la pression partielle est de ce fait sans doute sous-estimée. NB: ce calcul n'est qu'approximatif: on considère que la quantité de carbonate introduite n'a pas varié, ce qui est faux en réalité puisqu'une partie s'est transformée en hydrogénocarbonate. De plus, on utilise les valeurs des constantes d'acidité du carbonate à différentes forces ioniques données par Riglet [RIG89]. Cela nous permet néanmoins d'avoir une valeur plus précise de la pression partielle de CO_{2(g)} dans la solution. Un calcul plus précis serait nécessaire.

Tableau 6: Valeur du potentiel normal $E'_{0,c}$.

[CO ₃] _{total}	P _{CO₂} (atm)	Np(V) / Np(IV)	E mesuré/ ENH (mV)	E'_{0,c} (mV)
0,3	1,7.10 ⁻⁴	2,17	246,69	670,2
0,6	3,0.10 ⁻⁴	0,17	233,99	695,1
1	2,5.10 ⁻³	1,97	244,05	533,7
1,5	1,0.10 ⁻⁵	2,30	227,55	796,2

Rq: Pour la cellule contenant du carbonate 0,3 M, la valeur du potentiel n'a été relevée qu'à 21,5°C. A cette température, le coefficient RT / F n'est plus égal à 0,059. Dans les calculs précédents, cette correction a été apportée.

On calcule les corrections de force ionique sur les différentes quantités utilisées dans les formules ci-dessus, par la TIS suivant la méthode explicitée dans le deuxième chapitre: par un choix judicieux d'ordonnée, on linéarise les résultats et la pente de la courbe nous renseigne sur la valeur des coefficients d'interaction spécifique. On extrapole ainsi la valeur du potentiel à force ionique nulle. On calcule la valeur de la constante de complexation à différentes forces ioniques, ce qui nous permet également de l'extrapoler à force ionique nulle.

$$\beta_5^{IV} = \frac{[Np(CO_3)_5^{6-}]}{[Np^{4+}][CO_3^{2-}]^5} \quad \lg \beta_5^{IV}(1) = \lg \beta_5^{IV}(0) + \lg \gamma_{Np^{4+}} + 5 \lg \gamma_{CO_3^{2-}} - \lg \gamma_{Np(CO_3)_5^{6-}}$$

La formule utilisée pour l'extrapolation à force ionique nulle est donc:

$$\lg \beta_5^{IV}(1) - \lg \gamma_{Np^{4+}} - 5 \lg \gamma_{CO_3^{2-}} = \lg \beta_5^{IV}(0) + 36D(1) - \epsilon_{(Na^+, Np(CO_3)_5^{6-})} m_{Na^+}$$

$$\lg \beta_5^{IV}(1) - \lg \gamma_{Np^{4+}} - 5 \lg \gamma_{CO_3^{2-}} - 36D(1) = \lg \beta_5^{IV}(0) - \epsilon_{(Na^+, Np(CO_3)_5^{6-})} m_{Na^+}$$

Cette dernière équation montre que si on porte sur un graphe en ordonnées l'expression se trouvant dans le membre de gauche (que l'on appelle pour des raisons de commodité A) en fonction de la molalité en sodium, l'ordonnée à l'origine nous donne la valeur de la constante à force ionique nulle, tandis que la valeur de la pente est égale à $-\epsilon_{(Na^+, Np(CO_3)_5^{6-})}$

(annexe 8).

Pour la valeur du potentiel normal extrapolé à force ionique nulle:

* si on ne considère que les trois points à 0,3 M; 0,6 M et 1,5 M , on obtient $E^{\circ}(0) = 0,51 \text{ V / ENH}$, $\varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} - \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-})} = 0,037$, $\lg \beta_5^{\text{IV}}(0) = 39,01$, $\varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} = 1,88$
* si on ne considère que les trois points à 0,6 M; 1 M et 1,5 M , on obtient $E^{\circ}(0) = 0,41 \text{ V / ENH}$, $\varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} - \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-})} = 0,032$, $\lg \beta_5^{\text{IV}}(0) = 37,09$, $\varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} = 2,18$
On en déduit que: $E^{\circ}(0) = 0,46 \pm 0,05 \text{ V / ENH}$ $\varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} - \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-})} = 0,035 \pm 0,01$ $\lg \beta_5^{\text{IV}}(0) = 38 \pm 2$ $\varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} = 2 \pm 0,2$

3.1.4. Comparaison avec U et Pu

Pour U: $\lg \beta_5^{\text{IV}}(3\text{M}) = 36,86 \pm 0,55$, Pu: $\lg \beta_5^{\text{IV}}(3\text{M}) = 32,5 \pm 1,5$, Np: $\lg \beta_5^{\text{IV}}(3\text{M}) = 41 \pm 3,1$ éventuellement calculé à partir de la valeur extrapolée à force ionique nulle.

NB: on dispose de l'ensemble des valeurs nécessaires au calcul direct de $\lg \beta_5^{\text{IV}}(3\text{M})$ (annexe 9). On trouve alors une valeur égale à 41,06.

Dans les deux cas, ces valeurs sont un peu élevées par rapport à celles des deux autres actinides. L'ordre de grandeur est respecté. Néanmoins, il faudrait connaître les pressions partielles de $\text{CO}_2(\text{g})$ avec plus de précision afin de pouvoir avoir des résultats fiables.

3.1.5. Conclusion

Ayant fait des approximations assez importantes, les résultats présentés ici sont entachés d'une erreur assez importante. Néanmoins, la valeur déduite de la constante de complexation est en assez bon accord avec les valeurs connues sur l'uranium, le plutonium et (voir supplément) le neptunium [FED79].

3.2. Influence de T: entropie

Nous avons vu dans le chapitre précédent, que la méthode de mesure par potentiométrie statique pouvait nous permettre de mesurer le potentiel normal apparent du couple Np(V)/Np(IV) et par conséquent d'en déduire la valeur de la constante de complexation de Np(IV). Alors que nous disposions des solutions, et celles-ci ayant atteint l'équilibre puisqu'elles étaient restées toutes au moins une semaine sans perturbation notable, il nous a semblé intéressant de faire varier la température. Cette simple manipulation nous permet d'accéder à la valeur de l'entropie de la réaction. En effet:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}] \cdot \text{P}_{\text{CO}_2}^2}{[\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}, \Delta S_0' = -\frac{\partial \Delta G_0'}{\partial T} = F \frac{\partial E_0'}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\Delta S_0'}{F} + \frac{R}{F} \ln \frac{[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}] \cdot \text{P}_{\text{CO}_2}^2}{[\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}$$

L'influence de la température est mesurée pour les solutions de Np(V)/Np(IV) en milieu carbonate 0,6 M, 1 M et 1,5 M. La température est régulée par un thermostat Haake type F3. Dans certains cas, on pourra noter que l'on atteint l'équilibre plus rapidement que dans d'autres. En effet, l'expérience aidant, nous avons trouvé une méthode permettant "d'encadrer" la valeur d'équilibre: supposons que l'on vienne de mesurer le potentiel de la solution à 30°C. On décide de monter en température pour faire la mesure à 35°C. Il est alors plus judicieux de régler la température à 36°C pendant environ 15 minutes (temps au bout duquel on a déjà une bonne approximation de la valeur du potentiel à l'équilibre) puis de fixer la valeur 35°C. L'équilibre est alors atteint en moins d'une heure. Il est également à remarquer que, pour des raisons faciles à comprendre, on s'est volontairement imposé un temps de mesure assez court pour les hautes températures.

On porte directement sur les graphes les potentiels mesurés par rapport à l'ENH. Cette méthode nous permet d'avoir la valeur de la pente, donc la valeur de $\frac{\partial E}{\partial T}$ qu'on corrige alors de la quantité $\frac{R}{F} \ln \frac{[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}] \cdot \text{P}_{\text{CO}_2}^2}{[\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}$ pour chacune des

expériences. Cette quantité étant entachée d'erreurs dues à la détermination de la proportion de Np(V)/Np(IV) ainsi que celle de la pression partielle de dioxyde de carbone, il nous a semblé plus raisonnable d'exploiter les valeurs obtenues directement. Les tableaux récapitulatifs des valeurs du potentiel à différentes forces ioniques et températures sont donnés en [annexe 6](#). Les graphes correspondants seront également trouvés en [annexe 6](#).

Tableau 7: Entropie

[Na ⁺] mol/l	[CO ₃ ²⁻] mol/l	$1000 \frac{R}{F} \ln \frac{[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{P}_{\text{CO}_2}^2]}{[\text{Np}(\text{CO}_3)_6]}$ avec $\text{P}_{\text{CO}_2(\text{exp})}$	$\frac{3}{5} - \frac{2}{6} \text{P}_{\text{CO}_2}$ si $\lg \text{P}_{\text{CO}_2} = -3,5$	pende des courbes mV/°C	$\frac{\Delta S}{F}$ (mV/°C)
					avec $\text{P}_{\text{CO}_2(\text{exp})}$ si $\lg \text{P}_{\text{CO}_2} = -3,5$
*0					-1,43
1,2	0,6	-1,52	-1,51	-2,05	-0,53
2	1,0	-0,95	-1,30	-2,17	-1,22
3	1,5	-1,87	-1,29	-2,24	-0,37

* Calculé par régression linéaire (sur B et [Na⁺]), les pentes sont 8,0±47(σ) et -25,1±9,5 respectivement

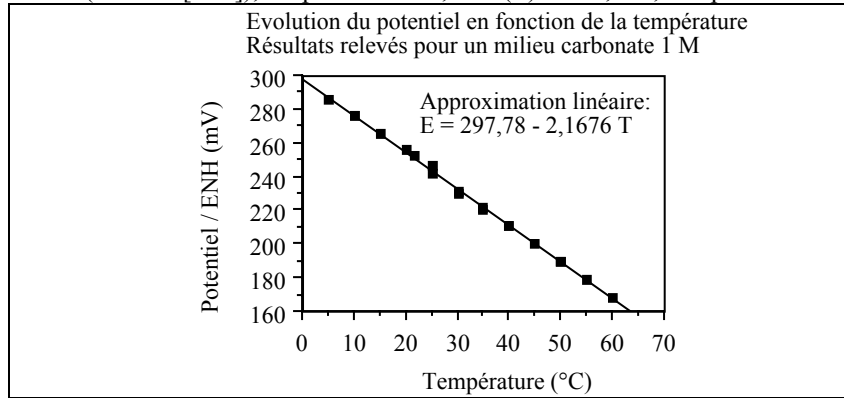
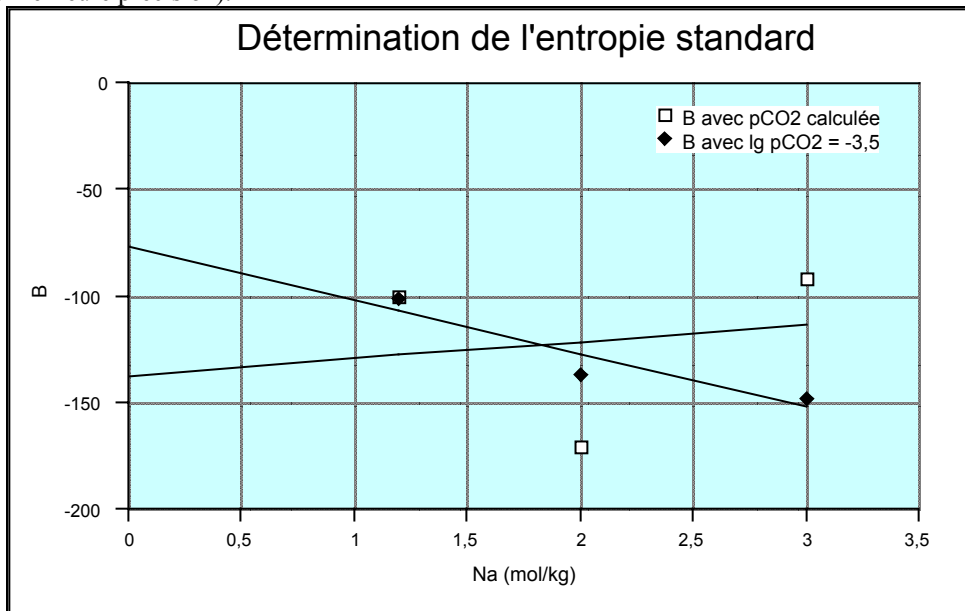


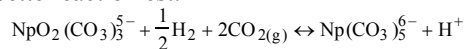
Figure 5:

On dispose des valeurs de l'entropie à différentes forces ioniques. Il faut alors pouvoir extrapoler ces valeurs à force ionique nulle. Pour ce faire, on utilise l'expression donnant la valeur de $\Delta S(T^\circ, I)$ c'est-à-dire à toutes forces ioniques et toutes températures [CAP94]:

$r = R \cdot \ln 10$, $\Delta z^2 = z_{\text{red}}^2 - z_{\text{ox}}^2$ D' = coefficient du développement de D au premier ordre en T-T° Δε' = coefficient du développement de Δε au premier ordre en T-T°. La détermination de D' (annexe 10) pour les différentes forces ioniques se réalise en faisant une régression polynomiale du second ordre (il est en effet nécessaire d'aller jusqu'au second ordre pour avoir une meilleure précision).



En portant alors sur un graphe la quantité $B = \Delta S(T^\circ, I) - r(\Delta z^2(D(T^\circ, I) + T^\circ D'(T^\circ, I)))$ en fonction de la molalité en sodium, on obtient (Voir [annexe 11](#)) la valeur de l'entropie de la réaction extrapolée à force ionique nulle (valeur de l'ordonnée à l'origine). La valeur extrapolée à force ionique nulle de l'entropie de la réaction de réduction de Np(V) en Np(IV) en milieu carbonate concentré est égale à **-137,8±40 J/(K.mol)**, (*l'incertitude donnée ici prend également en compte le fait que l'on ne fasse la régression linéaire que sur trois points*) ou, si on suppose que les solutions étaient équilibrées avec l'air, -77 J/(K.mol). Ces deux valeurs correspondent respectivement à (Tableau 7) -1,43 et -0,80 mV/°C. Comme nous avons rapporté nos mesures à l'ENH, cette réaction est:



donc

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{Np}(\text{CO}_3)_6^{6-}} + S^\circ_{\text{H}^+} - 2S^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})} - \frac{1}{2}S^\circ_{\text{H}_2} - S^\circ_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}}$$

Comparaison avec la valeur déterminée pour l'uranium. La valeur de l'entropie à force ionique nulle de la réaction $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-} + \frac{1}{2}\text{H}_2 + 2\text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{U}(\text{CO}_3)_6^{6-} + \text{H}^+$ en milieu carbonate concentré (donc mettant en jeu les analogues du neptunium dans les mêmes conditions) n'est pas disponible dans la littérature. Néanmoins, les valeurs nécessaires à son calcul se trouvent dans l'ouvrage *Chemical Thermodynamics of Uranium* [GRE92]. Le calcul de cette valeur est entièrement explicité en [annexe 1](#). On trouve $\frac{\Delta S^\circ}{F} = -5,15 \pm 0,93 \text{ mV} \cdot \text{°C}^{-1}$

Les expériences de potentiométrie statique en fonction de la température nous ont permis de calculer la variation d'entropie de la réaction de réduction de Np(V) en Np(IV) en milieu carbonate concentré. La valeur trouvée est du même ordre de grandeur que celle correspondant au couple U(V) / U(IV) dans des conditions identiques. Le manque d'informations sur les couples V/IV en milieu carbonate ne nous permet pas de pouvoir faire de plus amples comparaisons.

Conclusion

Ce travail avait pour but de déterminer, via une méthode de mesure par potentiométrie statique, la constante de complexation de Np(IV) en milieu carbonate concentré. On peut penser, au vu des résultats que l'on avait bien atteint l'équilibre lors de nos mesures. Les résultats obtenus semblent en bon accord avec les valeurs attendues par comparaison avec celles de l'uranium et du plutonium, mais ils doivent être confirmés car l'incertitude reste trop importante (parce que la valeur de la pression partielle de dioxyde de carbone en équilibre avec la solution n'est pas connue avec certitude). La valeur du potentiel normal du couple Np(V) / Np(IV) en milieu carbonate semble en accord avec celle publiée. Des exploitations supplémentaires sont sans doute nécessaires pour la détermination de la valeur du potentiel. Quelques expériences pourraient être faites en addition de celles qui ont été réalisées. Cela permettrait d'acquérir de la précision sur la détermination de la constante de complexation. Il est en particulier impératif de connaître à tout instant la valeur du pH de la solution, même lors des expériences sur des solutions en principe stables. En effet, les conditions opératoires sont telles que la pression partielle de $\text{CO}_2(\text{g})$ peut être amenée à changer et donc à entraîner des changements importants sur les valeurs des constantes. On s'est attaché également à vérifier par spectrophotométrie le domaine d'existence du complexe limite de Np(IV) en étudiant sa dissociation en son complexe précurseur. Là encore, des résultats comparables à ceux d'U(IV) et Pu(IV) ont été obtenus. Les quelques données disponibles dans la littérature ont été confirmées en ce qui concerne les coefficients d'extinction molaire du complexe limite de Np(IV).

Bibliographie

- [MOS71] Moskvina A.I., Soviet. Radiochem. (traduction anglaise) **13**, 694 (1971)
- [HAN75] Handbook of Physics and Chemistry, 75th edition, ed CRC
- [FED79] Fedoseev A. M., Peretruxhim V. F., Krot N. N., Dokl. Akad. Nauk. SSSR **244**, 1187 (1979)
- [WES81] Wester D. W., Sullivan J. C., J. Inorg. Nucl. Chem. **43**, 2919 (1981)
- [VAR84] Varlashkin P. G., Hobart D. E., Begun G. M., Peterson J. R., Radiochim. Acta, **35**, 91 (1984)
- [BAR85] Bard J., Parsons R., Jordan J., Standard potentials in aqueous solutions, Dekker M., Inc, New York, NY10016, p 304 (1985)
- [BRU89] Bruno J., Grenthe I. Robouch P., Inorg. Chim. Acta, **158**, 221 (1989)
- [RIG89] Riglet C., Thèse de Doctorat de l'université de Paris VI, *Chimie du neptunium et autres actinides en milieu carbonate* (1990)
- [CAP92] Capdevila H., Thèse de Doctorat de l'université de Paris XI, *Données thermodynamiques sur l'oxydoréduction du plutonium en milieux acide et carbonate. Stabilité de Pu(V)* (1992)
- [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-OCDE, Elsevier Science Publishers (1992)
- [LI.93] Li Y., Kato Y., Yoshida Z., Radiochim. Acta **60**, 115 (1993)
- [CAP94] Capdevila H., Vitorge P., *Redox potentials of $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ and $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ at different ionic strengths and temperatures. Entropy and heat capacity*. A paraître

Annexes

A1. Données sur l'uranium

L'ensemble des données est tabulé dans l'ouvrage suivant: Grenthe I., Fuger J., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H., NEA-TDB, Chemical Thermodynamics of Uranium, Elsevier Science Publishers (1992). Données sur les couples redox de l'uranium à 25°C (298,15 K) à toute force ionique, en milieu acide, en milieu carbonate.

Coefficients d'interaction spécifique à 25°C:

$$\varepsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) = 0,46 \pm 0,03 \quad \varepsilon(\text{UO}_2^+, \text{ClO}_4^-) = 0,26 \pm 0,03 \quad \varepsilon(\text{U}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = 0,76 \pm 0,06$$

Oxydoréduction

UO₂²⁺/UO₂⁺

Les valeurs ci-dessous permettent de calculer le potentiel de ce couple à toutes forces ioniques. Son potentiel standard est $E^\circ(I=0, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 0,0879 \pm 0,0013 \text{ V}$. Supposons que l'on ait le couple UO₂²⁺/UO₂⁺ dans un milieu dont la force ionique est imposée par le sel de fond NaClO₄ à une molalité égale à m. Le sel de fond étant un électrolyte 1-1, la force ionique (en mol/kg) est égale à la molalité. La valeur du potentiel apparent E° (à T = 25°C) s'écrit donc:

$$E^\circ(I=m, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = E^\circ(I=0, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) + 0,059 (\lg \gamma_{\text{UO}_2^{2+}} - \lg \gamma_{\text{UO}_2^+})$$

$$\lg \gamma_{\text{UO}_2^{2+}} = -2^2 \frac{0,5091\sqrt{I}}{1+1,5\sqrt{I}} + \varepsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) m, \quad \lg \gamma_{\text{UO}_2^+} = -1^2 \frac{0,5091\sqrt{I}}{1+1,5\sqrt{I}} + \varepsilon(\text{UO}_2^+, \text{ClO}_4^-) m \text{ (ici } I = m)$$

UO₂²⁺/U⁴⁺

Les valeurs ci-dessous permettent de calculer le potentiel de ce couple à toutes forces ioniques. Son potentiel standard est $E^\circ(I=0, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 0,2673 \pm 0,0012 \text{ V}$ (on se place à pH=0). Supposons que l'on ait le couple UO₂²⁺/U⁴⁺ en milieu NaClO₄ m mol/kg. La valeur du potentiel apparent E° (à T = 25°C) s'écrit donc:

$$E^\circ(I=m, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = E^\circ(I=0, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) + (0,059/2) (\lg \gamma_{\text{UO}_2^{2+}} - \lg \gamma_{\text{U}^{4+}} + 4 \lg a_{\text{H}^+})$$

$$\lg \gamma_{\text{U}^{4+}} = -4^2 \frac{0,5091\sqrt{I}}{1+1,5\sqrt{I}} + \varepsilon(\text{U}^{4+}, \text{ClO}_4^-) m$$

UO₂⁺/U⁴⁺

Connaissant la force ionique ainsi que les valeurs des potentiels standards des couples UO₂²⁺/UO₂⁺ et UO₂²⁺/U⁴⁺, on peut en déduire la valeur du potentiel standard du couple UO₂⁺/U⁴⁺ à toute force ionique par la formule:

$$E^\circ_{\text{V/IV}}(I, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 2 E^\circ_{\text{VI/IV}}(I, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) - E^\circ_{\text{VI/V}}(I, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$

U(VI)/U(V) en milieu carbonate

Coefficients d'interaction à une température de 25°C:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}, \text{Na}^+) &= 0,04 \pm 0,09 & \varepsilon(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}, \text{Na}^+) &= 0,08 \pm 0,11 & \varepsilon(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}, \text{Na}^+) &= -0,66 \pm 0,14 \\ \varepsilon(\text{U}(\text{CO}_3)_4^{4-}, \text{Na}^+) &= 0,09 \pm 0,10 & \varepsilon(\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}, \text{Na}^+) &= -0,27 \pm 0,15 \end{aligned}$$

On considère le couple UO₂(CO₃)₃⁴⁻/UO₂(CO₃)₃⁵⁻. Les valeurs ci-dessous permettent de calculer le potentiel de ce couple à toutes forces ioniques. Potentiel standard: $E^\circ(I=0, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = -0,752 \pm 0,016 \text{ V}$. On se place dans le cas où l'on a les complexes limite en carbonate. La force ionique du milieu est alors imposée par la molalité, m, en carbonate de sodium. si $m_{\text{HCO}_3^-} \ll m_{\text{CO}_3^{2-}}, m_{\text{CO}_3^{2-}} = m, I=3m, m_{\text{Na}^+} = 2m$. La valeur du potentiel apparent E° (à T = 25°C) s'écrit donc:

$$E^\circ(I, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = E^\circ(I=0, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) + 0,059 (\lg \gamma_{\text{U(VI)}} - \lg \gamma_{\text{U(V)}})$$

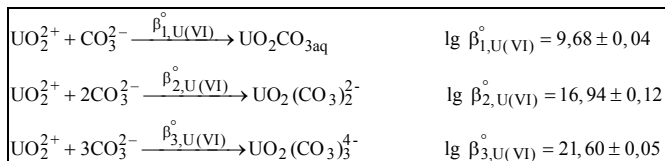
$$\lg \gamma_{\text{U(VI)}} = -4^2 \frac{0,5091\sqrt{I}}{1+1,5\sqrt{I}} + \varepsilon(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}, \text{Na}^+) m_{\text{Na}^+}$$

$$\lg \gamma_{\text{U(V)}} = -5^2 \frac{0,5091\sqrt{I}}{1+1,5\sqrt{I}} + \varepsilon(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}, \text{Na}^+) m_{\text{Na}^+}$$

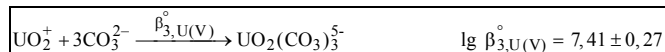
Complexes carbonate

(T = 25°C et à force ionique nulle)

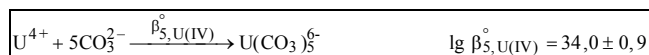
U(VI)



U(V)



U(IV)



U(V)/U(IV): entropie**Milieu carbonate. Présence des complexes limite.**

$$S_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}}^\circ = 33,9 \pm 14,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$S_{\text{H}_2}^\circ = 130,680 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

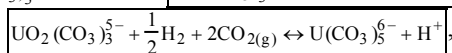
$$S_{\text{U}(\text{CO}_3)_3^{6-}}^\circ = -(83 \pm 26) \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$S_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ = -213,785 \pm 0,01 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad S_{\text{H}^+}^\circ = 0$$

ΔS° de la réaction $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-} + \text{H}^+$ est tabulé et égal à $-178 \pm 48 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. De

$$\Delta S^\circ = S_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}}^\circ + S_{\text{H}^+}^\circ - \frac{1}{2} S_{\text{H}_2}^\circ - S_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}}^\circ, \text{ on déduit } S_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}}^\circ = -78,76 \pm 62,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Pour la réaction



La variation d'entropie est

$$\Delta S^\circ = S_{\text{U}(\text{CO}_3)_3^{6-}}^\circ + S_{\text{H}^+}^\circ - 2S_{\text{CO}_2}^\circ - \frac{1}{2} S_{\text{H}_2}^\circ - S_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}}^\circ = -497,15 \pm 89,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$\Delta S^\circ = -F \frac{\partial E}{\partial T}$, donc en milieu carbonate

$$\frac{\Delta S^\circ}{F} = -(5,15 \pm 0,93) \text{ mV.}^\circ\text{C}^{-1}$$

pour le couple U(V)/U(IV), à I=0.

A2. pH

L'ensemble des manipulations consistant à suivre par spectrophotométrie l'évolution de la stœchiométrie des espèces en solution en fonction du pH (diminution du pH par barbotage de $\text{CO}_2(\text{g})$), a nécessité la connaissance à tout instant de la composition de la solution. Pour cela, nous avons relevé le pH, lorsque celui-ci était constant (pas de variation sur trente secondes). La mesure de pH en elle-même pose des problèmes, en particulier lorsque l'on travaille dans des conditions où on a de fortes concentrations salines. La définition du pH que l'on utilise habituellement est $-\lg a_{\text{H}^+}$. C'est

l'activité en H^+ qui intervient. Elle est assimilée à la valeur de la concentration lorsque la force ionique est faible ($\lg \gamma \approx 1$). Dans notre cas, il faut bien distinguer pH de $-\lg[\text{H}^+]$, en précisant également l'échelle de concentration (molale ou molaire). Les valeurs relevées et calculées seront les valeurs de pH.

Le second problème est l'influence du potentiel de jonction. Sa valeur est fonction des molalités des ions majoritaires de part et d'autre de la jonction, donc de la composition des deux milieux. $(\text{pH}_{\text{lu}} - \text{pH}_{\text{théo}}) = \frac{E_{\text{jonction}} (\text{mV})}{60 \text{ mV}}$.

Préparation de l'électrode

L'électrode de pH utilisée contient dans son allonge une solution de NaCl 1,8 M ainsi que quelques grains d'AgCl (stabilité du dépôt sur l'électrode). Cette concentration en NaCl correspond à la force ionique imposée par une solution de Na_2CO_3 0,6 M, première solution ayant été étudiée. En effet, il est nécessaire de minimiser l'influence du potentiel de jonction, potentiel d'autant plus élevé que la différence de composition entre les milieux est importante. Cependant, il est à noter que la force ionique de la solution étudiée varie au cours de l'expérience. En effet, lors du barbotage de $\text{CO}_2(\text{g})$, le carbonate se transforme en hydrogénocarbonate, entraînant une modification de la force ionique. (Ex: La force ionique se calcule par la formule: $\frac{1}{2}(\sum C_i z_i^2)$). Donc si on a une solution Na_2CO_3 xM, la force ionique associée est égale à 3x M. Par barbotage de $\text{CO}_2(\text{g})$, on obtient une solution contenant NaHCO_3 2x M, soit encore une force ionique égale à 2x M). De plus, on est amené à effectuer cinq séries de manipulations, chacune ayant une concentration initiale en carbonate différente. On décide donc de conserver l'électrode de pH ainsi que la solution contenue dans l'allonge pour l'ensemble des expériences. Les corrections ultérieures sont effectuées en réalisant une courbe d'étalonnage pour cette électrode.

Etalonnage de l'électrode

Cette courbe est obtenue en mesurant le pH de solutions préparées à partir de mélanges de NaOH et de NaHCO_3 . On peut alors se demander si cette préparation peut reproduire les conditions des expériences et ainsi servir d'étalonnage. Dans notre solution de travail, nous avons fait barboter du $\text{CO}_2(\text{g})$. Le $\text{CO}_2(\text{g})$ réagit sur le carbonate en présence et est consommé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de CO_3^{2-} . Le $\text{CO}_2(\text{g})$ est alors en équilibre avec l'hydrogénocarbonate formé. Dans le cas de la courbe d'étalonnage, nous sommes partis d'une solution de NaHCO_3 dans laquelle du NaOH a été rajouté. On peut raisonnablement penser que la soude réagit quantitativement sur NaHCO_3 pour donner Na_2CO_3 . On va donc obtenir des mélanges carbonate-hydrogénocarbonate de sodium, soit le même type de mélange que dans la solution de travail. Pour résumer, on peut dire que "l'on balaye le domaine de pH - et par là même celui de la force ionique - en sens inverse de celui de nos manipulations". Le fait de connaître les quantités initialement mélangées nous permet de calculer la molalité en carbonate libre (tableur sous Excel) et la valeur du pH théorique. On a également fait barboter du dioxyde de carbone dans une solution de NaHCO_3 de molarité connue afin de mesurer son pH lorsque l'équilibre $\text{NaHCO}_3 / \text{CO}_2(\text{g})$ 1 atm est atteint. Le type d'étalonnage que l'on adopte implique la préparation de solutions d'hydrogénocarbonate de sodium. Il est à remarquer que l'obtention de la courbe $\text{pH}_{\text{théorique}} = f(\text{pH}_{\text{lu}})$ pour l'ensemble Na_2CO_3 0,6 M n'est pas possible dans ces conditions car on est limité par la solubilité de NaHCO_3 .

**Missing figures are available on paper version:
[contact](#)**

Missing figures are available on paper version:
[contact](#)

A noter: on a indifféremment utilisé molarité ou molalité dans les cas suivants. En effet, les corrections apportées par les valeurs publiées [HAN75] étaient (au plus) de l'ordre de 1%.

La première colonne donne la molalité (ou molarité) en carbonate libre.

Etalonnage de la série Na_2CO_3 0,2 M par différents mélanges de NaHCO_3 0,4 M et NaOH 0,4 M				Etalonnage de la série Na_2CO_3 0,3 M par différents mélanges de NaHCO_3 0,6 M et NaOH 0,6 M			
$m_{\text{CO}_3^-}$ -libre	pH_{lu}	$\text{pH}_{\text{théorique}}$	$\text{pH}_{\text{lu}} - \text{pH}_{\text{théo}}$	$m_{\text{CO}_3^-}$ -libre	pH_{lu}	$\text{pH}_{\text{théorique}}$	$\text{pH}_{\text{lu}} - \text{pH}_{\text{théo}}$
1,959E-01	12,07	11,46	0,61	2,953E-01	12,05	11,52	0,53
1,796E-01	11,04	10,42	0,58	2,697E-01	10,94	10,37	0,57
1,598E-01	10,58	10,08	0,50	2,399E-01	10,50	10,02	0,48
1,399E-01	10,33	9,85	0,48	2,100E-01	10,22	9,79	0,43
1,200E-01	10,14	9,66	0,48	1,800E-01	10,05	9,61	0,46
1,001E-01	9,97	9,49	0,48	1,501E-01	9,87	9,44	0,43
8,015E-02	9,79	9,32	0,47	1,203E-01	9,69	9,27	0,42
6,030E-02	9,63	9,14	0,49	9,052E-02	9,53	9,08	0,41
4,060E-02	9,45	8,92	0,53	6,103E-02	9,35	8,86	0,49
2,145E-02	9,24	8,59	0,65	3,242E-02	9,14	8,54	0,60
6,037E-03	9,01	8,01	1	9,583E-03	8,91	7,98	0,93
1,130E-03	7,52	7,28	0,24	2,831E-03	7,65	7,44	0,21

Etalonnage de la série Na_2CO_3 0,4 M par différents mélanges de NaHCO_3 0,8 M et NaOH 0,8 M				Etalonnage de la série Na_2CO_3 0,5 M par différents mélanges de NaHCO_3 1 M et NaOH 1 MM			
3,949E-01	12,01	11,56	0,45	4,945E-01	11,96	11,59	0,37
3,597E-01	10,89	10,33	0,56	4,497E-01	10,86	10,30	0,56
3,199E-01	10,42	9,98	0,44	3,999E-01	10,38	9,95	0,43
2,800E-01	10,17	9,75	0,42	3,500E-01	10,11	9,72	0,39
2,401E-01	9,97	9,57	0,40	3,001E-01	9,92	9,53	0,39
2,002E-01	9,80	9,40	0,40	2,503E-01	9,74	9,36	0,38
1,604E-01	9,59	9,23	0,36	2,006E-01	9,55	9,19	0,36
1,208E-01	9,43	9,04	0,39	1,511E-01	9,36	9,01	0,35
8,150E-02	9,24	8,82	0,42	1,020E-01	9,14	8,79	0,35
4,351E-02	9,00	8,50	0,50	5,472E-02	8,87	8,47	0,40
1,337E-02	8,70	7,96	0,74	1,736E-02	8,50	7,94	0,56
5,483E-03	7,73	7,56	0,17	9,183E-03	7,79	7,66	0,13

Les tableaux ci-dessus nous ont permis d'établir les relations entre pH lu et pH théorique. Pour chaque force ionique, on a les relations, pour l'étalonnage visant à calculer le pH des solutions de la:

série Na_2CO_3 0,2 M

$$\text{pH}_{\text{théorique}} = 45,922 - 13,390 * \text{pH}_{\text{lu}} + 1,4669 * (\text{pH}_{\text{lu}})^2 - 0,049257 * (\text{pH}_{\text{lu}})^3$$

série Na_2CO_3 0,3 M

$$\text{pH}_{\text{théorique}} = 44,043 - 12,681 * \text{pH}_{\text{lu}} + 1,3851 * (\text{pH}_{\text{lu}})^2 - 0,046228 * (\text{pH}_{\text{lu}})^3$$

série Na_2CO_3 0,4 M

$$\text{pH}_{\text{théorique}} = 27,079 - 7,3109 * \text{pH}_{\text{lu}} + 0,82964 * (\text{pH}_{\text{lu}})^2 - 0,027379 * (\text{pH}_{\text{lu}})^3$$

série Na_2CO_3 0,5 M

$$\text{pH}_{\text{théorique}} = 8,9374 - 1,5530 * \text{pH}_{\text{lu}} + 0,23057 * (\text{pH}_{\text{lu}})^2 - 0,00689 * (\text{pH}_{\text{lu}})^3$$

Les valeurs de $\text{pH}_{\text{théorique}}$ pour la série Na_2CO_3 0,6 M seront déterminées grâce à l'équation de la série Na_2CO_3 0,5 M. Au vu des courbes, cette approximation paraît raisonnable. On remarque que l'on doit utiliser des expressions polynomiales du troisième degré afin de pouvoir tenir compte des points extrêmes, en particulier pour les faibles pH. Le potentiel de jonction est déduit des mesures par la formule $(\text{pH}_{\text{lu}} - \text{pH}_{\text{théo}}) = \frac{E_{\text{jonction}} \text{ (mV)}}{60 \text{ mV}}$. Pour chaque série, on constate qu'il varie à peu près linéairement avec le pH de nos solutions sauf pour le dernier point. Or entre celui-ci et le précédent, la composition en ions majoritaires (sodium et hydrogencarbonate) ne varie quasiment pas (car le titrage est pratiquement terminé), donc le potentiel de jonction devrait être le même: la seule chose qui varie est la pression partielle de dioxyde de carbone. Dans un cas, celle-ci est imposée par la concentration en hydrogencarbonate, dans l'autre, on sature la solution de $\text{CO}_2(\text{g})$ et on laisse une atmosphère de dioxyde de carbone au dessus de la solution. Il y a donc un problème.

A3. Electrode Ag/AgCl

L'électrode de référence comportant un dépôt de chlorure d'argent, ne peut pas être utilisée directement dans un milieu carbonate. Il est donc nécessaire d'utiliser une allonge contenant un électrolyte "indifférent". On choisira dans tous les cas du chlorure de sodium. Afin d'assurer la stabilité du dépôt, l'allonge contiendra également quelques grains de chlorure d'argent. L'utilisation d'une allonge pose le problème des potentiels de jonction. Dans notre cas, ils peuvent provenir de deux sources principales:

- le type d'embout d'électrode assurant le contact électrique.
- la différence de force ionique entre le milieu carbonate et le milieu chlorure de l'allonge.

Une expérience rapide consiste à prendre un milieu NaCl identique à celui de l'allonge et une deuxième électrode de référence. On effectue alors deux mesures de différence de potentiel dans cet électrolyte. Notre électrode (dont on veut vérifier l'allonge) est alors utilisée dans un cas sans allonge, dans l'autre, avec. Cela permet de vérifier qu'il n'y a pas de

contribution de l'allonge elle-même au potentiel de jonction. On tâchera de s'affranchir de la deuxième source de problèmes en utilisant dans l'allonge, et pour toutes les manipulations, un milieu chlorure imposant une force ionique égale sinon proche de celle de la solution de carbonate étudiée.

Valeurs $a(T)$ et $b(T)$ [GRE92]:

T (°C)	a(T)	b(T) 10 ⁻⁸	T (°C)	a(T)	b(T) 10 ⁻⁸	T (°C)	a(T)	b(T) 10 ⁻⁸
5	0,4943	0,3254	25	0,5091	0,3283	45	0,5282	0,3316
10	0,4976	0,3261	30	0,5135	0,3291	50	0,5336	0,3325
15	0,5012	0,3268	35	0,5182	0,3299	55	0,5392	0,3334
20	0,5050	0,3276	40	0,5231	0,3307	60	0,5450	0,3343

Afin de calculer la valeur du potentiel de l'électrode d'argent par rapport à l'ENH à toutes températures et toutes forces ioniques, il est nécessaire de connaître les différentes corrections à apporter. Devant faire des corrections de force ionique, nous allons utiliser la Théorie de l'Interaction Spécifique. Dans toute la suite de cette annexe, T désignera la température en degré Kelvin, t la température en degré Celsius. La première étape est de déterminer la molalité en sodium et chlorure pour les calculs ultérieurs. L'ensemble des valeurs de conversion est trouvé dans le Handbook of Physics and Chemistry, 75th edition, p D 253 [HAN75]. $A(T)$ est connu [GRE92], I est la force ionique, $D(I,T)$ est le coefficient de Debye-Hückel.

$$A(T) = \frac{8,31451 T \ln 10}{96485,309}, \quad I = \frac{1}{2} (z_{\text{Na}^+}^2 m_{\text{Na}^+} + z_{\text{Cl}^-}^2 m_{\text{Cl}^-}),$$

$$D(I,T) = \frac{a(T)\sqrt{I}}{1 + \frac{1,5}{b(298,15\text{K})} b(T)\sqrt{I}},$$

d'interaction spécifique pour la chlorure de sodium à toutes températures est: $\epsilon_{(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)}(T) = 0,034 + 3,7 \cdot 10^{-4}(\Delta T) - 6,2 \cdot 10^{-6}(\Delta T)^2$, où $\Delta T = T - 298,15$. En utilisant la formule suivante pour obtenir la valeur du potentiel standard à force ionique nulle [BAR85]: $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^\circ(t,0) = 0,23695 - 4,8564 \cdot 10^{-4}t - 3,4205 \cdot 10^{-6}t^2 - 5,869 \cdot 10^{-9}t^3$. *rq: cette détermination se fait en utilisant les températures en degrés Celsius, il est immédiat de repasser à $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^\circ(T,0)$.* On en déduit:

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^\circ(T,I) = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^\circ(T,0) - A(T) \left[\lg m_{\text{Cl}^-} - D(I,T) + \epsilon_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}(T) m_{\text{Na}^+} \right]$$

A4. Spectres de Np(IV)

(On utilise indifféremment les appellations hydrogénocarbonate ou bicarbonate).

Les spectres représentés ci-après sont relevés pour différentes valeurs initiales en carbonate de sodium dans lesquelles on fait barboter du $\text{CO}_2(\text{g})$. Le **premier spectre** est la superposition de quatre spectres à différents pH pour la solution initialement 0,4 M en carbonate de sodium. Il s'agit de montrer un spectre brut (importance du bruit de fond). **Les spectres 2, 4, 5, 6 et 7** ont été lissés et montrent les évolutions respectives des spectres pour des concentrations initiales en carbonate de sodium égales à 0,2 M, 0,3 M, 0,4 M, 0,5 M et 0,6 M. Le spectre 2 a une échelle différente. En effet, la force ionique étant assez faible, les expériences ont été faites à la limite de précipitation. Le spectre présente une ligne de base qui a tendance à dévier lorsque l'on va de l'IR vers l'UV. Ceci est une preuve que l'on a déjà du précipité dans la solution bien qu'il soit indécélable à l'œil nu. Un des points isobestiques que l'on remarque sur les autres spectres disparaît sur le **spectre 2**. Ce spectre a été numérisé. On a alors pu lui appliquer un traitement mathématique consistant simplement à ramener la ligne de base horizontale. On a **supposé** que la dérive de la ligne de base était linéaire. La ligne de base expérimentale a été déterminée en reliant les deux minima (1060 nm et 640 nm). Une fois la valeur de la pente calculée, il est facile de ramener le spectre horizontal. On obtient le **spectre 3** qui, lui, permet de mettre en évidence les deux points isobestiques que l'on retrouve sur les quatre autres spectres.

A5. Résultats: absorbances

On trouvera ci-dessous les tableaux de valeurs relevées pour les différentes expériences consistant à déterminer le domaine de prédominance du complexe limite de Np(IV). En vue de l'exploitation des résultats, on relève les densités optiques (DO) pour trois longueurs d'onde différentes. On a arbitrairement choisi les λ correspondant à trois pics présentant une évolution notable: 1013 nm, 990 nm et 823 nm. La DO corrigée de la ligne de base est rapportée à une concentration molaire en neptunium.

Première série d'expériences: $[Np]_T = 2,82 \cdot 10^{-3} M$. La concentration initiale en carbonate est égale à **0,18 M** (0,2 M corrigé de la quantité d'acide ajoutée en même temps que le Np(V) avant l'électrolyse mais non mesuré).

lg mCO_3^{2-}	DO _{1013nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{1013nm}}{C_{Np}}$	DO _{990nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{990nm}}{C_{Np}}$	DO _{823nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{823nm}}{C_{Np}}$
-0,820	0,065	23,066	0,050	17,743	0,073	25,905
-1,039	0,059	20,937	0,055	19,517	0,086	30,518
-1,363	0,049	17,388	0,064	22,711	0,097	34,422
-1,648	0,048	17,033	0,072	25,550	0,107	37,970
-1,812	0,042	14,904	0,087	30,873	0,114	40,454
-1,993	0,044	15,614	0,089	31,583	0,122	43,293
-2,376	0,030	10,646	0,102	36,196	0,137	48,758
-2,511	0,031	11,001	0,106	37,615	0,144	51,100
-2,647	0,024	8,517	0,112	39,744	0,150	53,229
-2,830	0,024	8,517	0,113	40,099	0,150	53,229
-3,004	0,028	9,936	0,115	40,809		

Deuxième série d'expériences: $[Np]_T = 2,82 \cdot 10^{-3} M$. La concentration initiale en carbonate est égale à **0,28 M** (0,3 M corrigé de la quantité d'acide ajoutée en même temps que le Np(V) avant l'électrolyse mais non mesuré).

lg mCO_3^{2-}	DO _{1013nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{1013nm}}{C_{Np}}$	DO _{990nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{990nm}}{C_{Np}}$	DO _{823nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{823nm}}{C_{Np}}$
-0,587	0,074	26,260	0,038	13,485	0,074	26,260
-0,694	0,071	25,195	0,038	13,485	0,076	26,969
-0,930	0,071	25,195	0,042	14,904	0,082	29,099
-1,298	0,064	22,711	0,051	18,098	0,088	31,228
-1,583	0,058	20,582	0,064	22,711	0,102	36,196
-1,889	0,048	17,033	0,078	27,679	0,119	42,229
-2,068	0,041	14,549	0,086	30,518	0,126	44,713
-2,235	0,039	13,840	0,097	34,422	0,137	48,616
-2,413	0,034	12,065	0,103	36,551	0,147	52,165
-2,629	0,025	8,872	0,110	39,035	0,154	54,649

Troisième série d'expériences: $[Np]_T = 2,82 \cdot 10^{-3} M$. La concentration initiale en carbonate est égale à **0,37 M** (0,4 M corrigé de la quantité d'acide ajoutée en même temps que le Np(V) avant l'électrolyse mais non mesuré).

lg mCO_3^{2-}	DO _{1013nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{1013nm}}{C_{Np}}$	DO _{990nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{990nm}}{C_{Np}}$	DO _{823nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{823nm}}{C_{Np}}$
-0,442	0,079	28,034	0,033	11,710	0,066	23,421
-0,605	0,079	28,034	0,034	12,065	0,064	22,711
-0,788	0,078	27,679	0,035	12,420	0,068	24,131
-1,154	0,076	26,969	0,043	15,259	0,076	26,969
-1,581	0,062	22,001	0,057	20,227	0,092	32,647
-1,669	0,062	22,001	0,060	21,292	0,096	34,067
-2,100	0,044	15,614	0,087	30,873	0,120	42,583
-2,251	0,036	12,775	0,095	33,712	0,130	46,132
-2,343	0,034	12,065	0,097	34,422	0,139	49,326

Quatrième série d'expériences: $[Np]_T = 2,82 \cdot 10^{-3} M$. La concentration initiale en carbonate est égale à **0,47 M** (0,5 M corrigé de la quantité d'acide ajoutée en même temps que le Np(V) avant l'électrolyse mais non mesuré).

lg mCO_3^{2-}	DO _{1013nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{1013nm}}{C_{Np}}$	DO _{990nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{990nm}}{C_{Np}}$	DO _{823nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{823nm}}{C_{Np}}$
-0,347	0,082	29,099	0,030	10,646	0,066	23,421
-0,582	0,080	28,389	0,032	11,356	0,068	24,131
-1,136	0,070	24,840	0,044	15,614	0,072	25,550
-1,369	0,072	25,550	0,052	18,453	0,080	28,389
-1,830	0,059	20,937	0,076	26,969	0,108	38,325
-1,956	0,049	17,388	0,079	28,034	0,116	41,164
-2,098	0,045	15,969	0,101	35,841	0,124	44,003

1: [Na⁺] 0,8M, pH 7,48 7,73 8,26 et 10,35

**Missing figures are available on paper version:
[contact](#)**

2: [Na⁺] 0,4M, pH 7,22 et 8,44

Missing figures are available on paper version:
[contact](#)

3: [Na⁺] 0,4M, pH 7,22 8,44 et 9,98

**Missing figures are available on paper version:
[contact](#)**

4: [Na⁺] 0,6M, pH 7,58 7,93 et 10,22

**Missing figures are available on paper version:
[contact](#)**

5: [Na⁺] 0,8M, pH 7,48 7,73 8,26 et 10,35

**Missing figures are available on paper version:
[contact](#)**

6: [Na⁺] 1,0M

**Missing figures are available on paper version:
[contact](#)**

7: [Na⁺] 1,2M, pH 7,72 8,04 et 10,28

**Missing figures are available on paper version:
[contact](#)**

Absorbance molaire à 1013, 990 et 823 nm, à partir de Na_2CO_3 0,2M

Missing figures are available on paper version:
[contact](#)

Absorbance molaire à 1013, 990 et 823 nm, à partir de Na₂CO₃ 0,3M

Missing figures are available on paper version:
[contact](#)

Absorbance molaire à 1013, 990 et 823 nm, à partir de Na₂CO₃ 0,4M

**Missing figures are available on paper version:
[contact](#)**

Absorbance molaire à 1013, 990 et 823 nm, à partir de Na₂CO₃ 0,5M

Missing figures are available on paper version:
[contact](#)

Absorbance molaire à 1013, 990 et 823 nm, à partir de Na₂CO₃ 0,6M

Missing figures are available on paper version:
[contact](#)

Cinquième série d'expériences: $[Np]_T = 3,39 \cdot 10^{-3} M$. La concentration initiale en carbonate est égale à **0,57 M** (0,6 M corrigé de la quantité d'acide ajoutée en même temps que le Np(V) avant l'électrolyse mais non mesuré).

$\lg mCO_3^{2-}$	DO _{1013nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{1013nm}}{C_{Np}}$	DO _{990nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{990nm}}{C_{Np}}$	DO _{823nm} Cuve 1 cm	$\frac{A_{823nm}}{C_{Np}}$
-0,267	0,103	30,383	0,029	8,555	0,070	20,649
-0,343	0,101	29,794	0,030	8,850	0,071	20,944
-0,416	0,093	27,434	0,030	8,850	0,072	21,239
-0,578	0,088	25,959	0,032	9,440	0,068	20,059
-1,006	0,090	26,549	0,037	10,914	0,070	20,649
-1,257	0,094	27,729	0,040	11,799	0,076	22,419
-1,555	0,090	26,549	0,048	14,159	0,084	24,779
-1,870	0,072	21,239	0,063	18,584	0,110	32,448

Les points expérimentaux sont présentés dans les graphes précédents où sont également représentés les résultats obtenus à la suite des ajustements.

A6. Résultats: potentiels

Potentiel à 21,5°C en fonction du temps

La détermination de la valeur du potentiel standard du couple Np(V) / Np(IV) en milieu carbonate s'accompagne tout naturellement du calcul des grandeurs thermodynamiques associées. Pour cela, on fait varier la température de la solution et on mesure le potentiel une fois l'équilibre atteint. C'est cette étude que nous présentons ici. En effet, pour les trois forces ioniques (1,8 M; 3 M et 4,5 M) et pour la majorité des températures, les valeurs de potentiel ont été relevées pendant la journée. Les différents graphes montrent l'évolution du potentiel jusqu'à une valeur que l'on considère comme la valeur d'équilibre (notée "valeur expérimentale" à la suite des tableaux). Cette valeur a été calculée comme la moyenne des trois ou cinq derniers points (lorsque le nombre de points était suffisant) sauf dans deux cas où la dernière mesure, après une perturbation extérieure (choc de la cellule par exemple), donne une valeur erronée. Ce point est alors supprimé. Certaines valeurs de potentiel sont également relevées à d'autres températures: on ne dispose alors que d'une seule valeur considérée comme valeur à l'équilibre. On peut raisonnablement supposer que celui-ci a pu être atteint après une nuit ou un week-end. **L'ensemble des valeurs à l'équilibre en fonction de la température et de la force ionique sera présenté dans l'annexe suivante.** Les tableaux et graphes qui suivent ne sont en relation qu'avec les évolutions du potentiel suivies effectivement au cours du temps. *Il est à noter que l'on trouvera dans certains cas deux séries de mesures pour les mêmes températures. Cela vient du fait que l'on a fait des montées et descentes en température pour vérifier que l'on avait une bonne cohérence dans les résultats obtenus. En particulier, cela nous a permis de vérifier qu'il n'y avait pas de dérive systématique de l'électrode au cours du temps.*

NB: On représente ci après l'évolution de E jusqu'à obtention de l'équilibre de la solution contenant initialement du carbonate de sodium 0,3M.

Carbonate 0,3 M, T = 21,5°C

Carbonate 0,3 M, T = 21,5°C. Valeur du potentiel à l'équilibre: 246,69 mV

jours	mV / AgCl	mV / ENH	jours	mV / AgCl	mV / ENH
0	7,86	244,80	6,5	7,72	244,66
1	6,59	243,53	7	9,73	246,67
4	8,55	245,49	7,5	9,23	246,17
4,5	7,10	244,04	8	10,71	247,65
5	9,05	245,99	8,5	9,93	246,87
5,3	7,32	244,26	11	11,31	248,25
5,5	6,23	243,17	11,5	9,47	246,41
6	9,90	246,84	12	9,89	246,83

Carbonate 0,6 M**T = 10°C**première série de mesures, à l'équilibre: **274,46 mV**deuxième série de mesures, à l'équilibre: **282,59 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	46,53	272,80	0	57,04	283,31
90	47,73	274,00	15	53,02	279,29
110	47,83	274,10	30	53,96	280,23
205	48,11	274,38	45	54,48	280,75
255	48,24	274,51	70	54,95	281,22
295	48,28	274,55	110	55,54	281,81
400	48,51	274,78	145	55,94	282,21
			175	56,16	282,43
			290	56,94	283,21
			350	57,03	283,30

T = 15° et 21°CT = 15°C, à l'équilibre: **268,02 mV**T = 21°C, : **250,60 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	41,36	264,46	0	29,23	248,43
5	42,02	265,12	65	31,13	250,33
10	42,47	265,57	240	31,30	250,50
15	42,78	265,88	410	31,44	250,64
20	43,00	266,10	1400	31,74	250,94
30	43,33	266,43			
45	43,58	266,68			
60	43,82	266,92			
75	44,02	267,12			
105	44,20	267,30			
150	44,33	267,43			
250	44,94	268,04			
320	45,24	268,34			
430	45,90	269,00			

T = 30°Cpremière série de mesures, à l'équilibre: **229,66 mV**deuxième série de mesures, à l'équilibre: **237,17 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	18,51	231,17	0	28,45	241,11
40	18,41	231,07	30	27,92	240,58
100	17,17	229,83	60	27,55	240,21
160	17,07	229,73	90	26,80	239,46
300	17,05	229,71	120	25,71	238,37
360	16,63	229,29	150	24,46	237,12
415	17,08	229,74	280	24,00	236,66
			320	23,88	236,54

T = 35 et 40°CT = 35°C, à l'équilibre: **225,08 mV**T = 40°C, à l'équilibre: **208,80 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	22,20	231,06	0	4,39	209,30
55	19,04	227,90	15	4,23	209,14
145	18,45	227,31	40	3,06	207,97
230	15,02	223,88			
275	15,17	224,03			

Potentiel en milieu carbonate 0,6M, à 10, 15 et 21°C

Missing figures are available on paper version:
[contact](#)

Potentiel en milieu carbonate 0,6M, à 30, 35 et 40°C

Missing figures are available on paper version:
[contact](#)

Potentiel en milieu carbonate 0,6M, à 50, 55 et 60°C

**Missing figures are available on paper version:
[contact](#)**

T = 50°Cpremière série de mesures, à l'équilibre: **187,78 mV**deuxième série de mesures, à l'équilibre: **195,68 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	-6,34	190,16	0	-0,69	195,81
15	-8,35	188,15	10	-1,60	194,90
27	-9,09	187,41	20	-0,16	196,34
35	-9,59	186,91	45	7,52	204,02
40	-8,99	187,51			
80	-8,41	188,09			
110	-8,31	188,19			
127	-8,32	188,18			

T = 55 et 60°CT = 55°C, à l'équilibre: **182,74 mV**T = 60°C, à l'équilibre: **170,48 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	-7,69	184,35	0	-21,35	166,06
5	-9,17	182,87	88	-18,72	168,69
10	-9,54	182,50	103	-17,34	170,07
15	-10,29	181,75	113	-17,48	169,93
20	-9,97	182,07	148	-14,20	173,21
25	-9,17	182,87			
30	-9,06	182,98			
35	-8,01	184,03			
40	-5,70	186,34			

Carbonate 1 M**T = 5° et 20°C**T = 5°C, à l'équilibre: **286,10 mV**T = 20°C, à l'équilibre: **256,30 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	69,11	284,74	0	51,47	256,24
40	70,14	285,77	30	51,53	256,30
55	70,31	285,94	75	51,60	256,37
65	70,41	286,04			
100	70,70	286,33			

T = 40°Cpremière série de mesures, à l'équilibre: **210,73 mV**deuxième série de mesures, à l'équilibre: **211,41 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	19,75	208,15	0	22,36	210,76
35	22,41	210,81	50	23,03	211,43
70	22,24	210,64	60	22,87	211,27
			80	23,11	211,51

T = 10°Cpremière série de mesures, à l'équilibre: **276,56 mV**deuxième série de mesures: à l'équilibre: **275,68 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	61,55	273,69	0	62,85	274,99
20	62,97	275,11	20	63,52	275,66
70	64,00	276,14	65	64,23	276,37
90	64,16	276,30			
120	64,30	276,44			
180	64,46	276,60			
195	64,50	276,64			

T = 25°Cpremière série de mesures, à l'équilibre: **242,05 mV**deuxième série de mesures, à l'équilibre: **246,05 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	41,81	242,70	0	45,04	245,93
30	41,66	242,55	95	45,22	246,11
60	41,36	242,25	115	45,23	246,12
90	41,39	242,28			
120	40,92	241,81			

210 41,17 242,06

T = 21,5, 30, 35° et 55°C

T = 21,5°C, à l'équilibre: 252,89 mV			T = 30°C, première série, à l'équilibre: 230,84 mV		
minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	38,04	241,75	0	33,71	230,57
1	41,53	245,24	30	34,14	231,00
1,33	39,81	243,52	55	34,00	230,86
2	40,86	244,57	80	33,78	230,64
2,33	39,63	243,34	T = 30°C, 2 ^{ème} série, à l'équilibre: 231,27 mV		
3	41,68	245,39	0	33,85	230,71
3,33	41,03	244,74	15	34,00	230,86
8	45,63	249,34	75	34,17	231,03
9	44,89	248,60	90	34,36	231,22
9,166	45,23	248,94	135	34,42	231,28
9,33	44,69	248,40	165	34,62	231,48
10	45,18	248,89	270	34,18	231,04
10,166	45,46	249,17	T = 35°C, 1 ^{ère} série, à l'équilibre: 220,86 mV		
10,33	44,12	247,83	0	27,46	220,16
11	44,85	248,56	15	28,27	220,97
11,33	43,50	247,21	25	27,96	220,66
14	47,09	250,80	40	28,39	221,09
14,33	47,80	251,51	60	28,13	220,83
15	48,06	251,77	T = 35°C, 2 ^{ème} série, à l'équilibre: 221,43 mV		
15,33	48,78	252,49	0	27,35	220,05
16	49,90	253,61	45	28,86	221,56
16,33	46,76	250,47	75	28,58	221,28
17	50,31	254,02	90	28,73	221,43
18	51,83	255,54	T = 55°C, à l'équilibre: 178,45 mV		
18,33	50,90	254,61	0	3,40	178,05
21	53,47	257,18	30	3,74	178,39
21,33	49,10	252,81	120	3,94	178,59
22	48,95	252,66	130	3,72	178,37
23	47,70	251,41			
24	46,50	250,21			
24,166	48,80	252,51			
24,33	47,57	251,28			
25	47,01	250,72			

T = 50°C

première série de mesures, à l'équilibre: 189,90 mV			deuxième série de mesures, à l'équilibre: 189,82 mV		
minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	10,64	190,02	0	10,76	190,14
25	10,85	190,23	25	10,54	189,92
35	10,42	189,80	50	10,04	189,42
70	10,36	189,74			
80	10,80	190,18			

T = 45 et 60°C

T = 45°C, à l'équilibre: 200,08 mV			T = 60°C, à l'équilibre: 168,46 mV		
minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	14,83	198,79	0	-1,09	168,69
10	17,54	201,50	15	-1,70	168,08
20	16,75	200,71	20	-1,19	168,59
55	15,90	199,86	30	-1,29	168,49
65	16,55	200,51	40	-1,48	168,30
110	15,92	199,88			

Potentiel en milieu carbonate 1M, à 5, 10 et 20°C

Missing figures are available on paper version:
[contact](#)

Potentiel en milieu carbonate 1M, à 21,5 et 25°C

**Missing figures are available on paper version:
[contact](#)**

Potentiel en milieu carbonate 1M, à 30 et 35°C

Missing figures are available on paper version:
[contact](#)

Potentiel en milieu carbonate 1M, à 40, 45 et 50°C

**Missing figures are available on paper version:
[contact](#)**

Potentiel en milieu carbonate 1M, à 50, 55 et 60°C

Missing figures are available on paper version:
[contact](#)

Carbonate 1,5 M**T = 10°C**première série de mesures, à l'équilibre: **264,20 mV**deuxième série de mesures, à l'équilibre: **271,59 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	59,63	259,11	0	67,52	267,00
90	62,56	262,04	15	68,11	267,59
110	63,00	262,48	30	68,55	268,03
205	64,54	264,02	45	68,90	268,38
255	64,99	264,47	70	69,44	268,92
295	65,16	264,64	110	70,40	269,88
400	65,91	265,39	145	71,17	270,65
			175	71,75	271,23
			290	73,28	272,76
			350	73,92	273,40

T = 15 et 21°CT = 15°C, à l'équilibre: **258,50 mV**T = 21°C, à l'équilibre: **240,84 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	60,41	255,79	0	50,25	240,25
5	60,66	256,04	65	50,70	240,70
10	60,78	256,16	240	50,88	240,88
15	60,84	256,22	410	50,81	240,81
20	60,91	256,29	1400	50,98	240,98
30	61,05	256,43			
45	61,16	256,54			
60	61,37	256,75			
75	61,55	256,93			
105	61,97	257,35			
150	62,36	257,74			
250	63,34	258,72			
320	63,83	259,21			
430	64,08	259,46			

T = 30°Cpremière série de mesures, à l'équilibre: **219,05 mV**deuxième série de mesures, à l'équilibre: **226,37 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	36,86	219,26	0	48,24	230,64
40	37,05	219,45	30	48,35	230,75
100	37,12	219,52	60	47,90	230,30
160	36,82	219,22	90	46,54	228,94
300	36,43	218,83	120	45,51	227,91
360	36,40	218,80	150	45,05	227,45
415	36,48	218,88	280	42,81	225,21
			320	42,50	224,90

T = 35 et 40°CT = 35°C, à l'équilibre: **213,61 mV**T = 40°C, à l'équilibre: **200,42 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	41,88	219,74	0	27,92	201,12
55	39,20	217,06	15	27,02	200,22
145	36,54	214,40	40	26,70	199,90
230	35,12	212,98			
275	35,60	213,46			

T = 50°Cpremière série de mesures, à l'équilibre: **179,86 mV**deuxième série de mesures, à l'équilibre: **175,26 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	19,84	183,40	0	11,10	174,66
15	17,52	181,08	10	11,92	175,48
27	17,30	180,86	20	12,08	175,64
35	16,75	180,31	45	12,38	175,94
40	16,85	180,41			
80	16,16	179,72			
110	15,95	179,51			
127	15,78	179,34			

Potentiel en milieu carbonate 1,5M, à 10, 15 et 21°C

**Missing figures are available on paper version:
[contact](#)**

Potentiel en milieu carbonate 1,5M, à 30, 35 et 40°C

Missing figures are available on paper version:
[contact](#)

Potentiel en milieu carbonate 1,5M, à 50, 55 et 60°C

Missing figures are available on paper version:
[contact](#)

T = 55° et 60°CT = 55°C, à l'équilibre: **163,94 mV**T = 60°C, à l'équilibre: **155,03 mV**

minute	mV / AgCl	mV / ENH	minute	mV / AgCl	mV / ENH
0	4,92	163,50	0	5,67	159,16
5	3,85	162,43	88	1,19	154,68
10	3,66	162,24	103	1,58	155,07
15	4,15	162,73	113	1,31	154,80
20	4,60	163,18	148	2,06	155,55
25	5,82	164,40			
30	6,11	164,69			
35	6,10	164,68			
40	7,65	166,23			

A7. Potentiels à l'équilibre

A la suite du suivi de l'évolution temporelle du potentiel à différentes températures, on a pu en déduire les valeurs à l'équilibre. De même, on a laissé les solutions s'équilibrer pendant une nuit, voire un week-end complet, ce qui nous a permis d'obtenir directement les valeurs recherchées. Ce sont celles-ci qui sont présentées ci-dessous en fonction de la force ionique et de la température. On a considéré pour les calculs (voir §3.1.3 et 3.2) que la pression partielle de CO_{2(g)} ne variait pas. Les montées et descentes en température ayant été faites par sauts faibles de 5°C, on peut penser que le système n'a pas subi d'écarts à l'équilibre spectaculaires. Néanmoins, il aurait fallu le vérifier par une mesure de pH.

Carbonate 0,6 M		Carbonate 1 M		Carbonate 1,5 M		Carbonate 0,3 M	
°C	mV / ENH	°C	mV / ENH	°C	mV / ENH	°C	mV / ENH
		5	286,10	5	278,70		
10	274,46	10	276,56	10	264,58		
	272,09		275,68		264,20		
					271,59		
15	257,52	15	265,94	15	251,00		
					258,50		
18	257,85			18	252,67		
20	251,97	20	256,30	20	239,56		
					249,32		
21	250,60			21	240,84		
21,5	244,40	21,5	252,89	21,5	240,05	21,5	246,69
25	233,99	25	242,05	25	227,21		
			246,05		228,10		
30	229,66	30	230,04	30	219,05		
	236,03		231,27		221,73		
35	214,58	35	220,86	35	213,61		
			221,43				
40	208,80	40	210,73	40	200,42		
			211,41				
		45	200,08				
50	187,78	50	189,90	50	179,86		
	185,18		189,82		175,26		
55	182,74	55	178,45	55	163,94		
60	170,48	60	168,46	60	155,03		

Carbonate 0,6 M

Force ionique 1,8 M, [Np]_{total} = 3,39 mmol, $\frac{Np(V)_{total}}{Np(IV)_{total}} = 0,17$. Deux séries de manipulations sont faites. La première

consiste en la montée en température jusqu'à 60°C. La deuxième en une descente pendant laquelle on a noté quelques différences avec les valeurs précédemment obtenues. On vérifie alors la différence de potentiel due à l'électrode de référence. La montée en température modifie et accroît la valeur de ce potentiel. Il est donc nécessaire de modifier l'ensemble des valeurs de la deuxième série de manipulations. Il est à noter que la différence de potentiel due intrinsèquement à l'électrode, bien qu'importante, est restée constante au cours de la descente. **Pour la première série:** Différence de potentiel entre deux électrodes Ag / AgCl (une étant prise comme référence de base, l'autre étant utilisée) dans une solution de NaCl 1,8 M: $ddp = 0,5$ mV. **Pour la deuxième série:** Différence de potentiel entre deux électrodes Ag / AgCl (une étant prise comme référence de base, l'autre étant utilisée) dans une solution de NaCl 1,8 M: $ddp = 10,5$ mV. NB: Les valeurs ci-dessous tiennent compte du décalage.

Potentiel en milieu carbonate 0,6 et 1M

**Missing figures are available on paper version:
[contact](#)**

Potentiel en milieu carbonate 1,5M

**Missing figures are available on paper version:
[contact](#)**

Carbonate 1 M

Force ionique 3 M, $[\text{Np}]_{\text{total}} = 2,82 \text{ mmol}$, $\frac{\text{Np(V)}_{\text{total}}}{\text{Np(IV)}_{\text{total}}} = 1,97$. Une seule série de manipulations a été faite. Néanmoins,

afin de vérifier que la solution de neptunium ne varie pas au cours du temps et que l'électrode ne présente pas de dérive systématique, on reproduit les mesures pour certaines températures (équilibrage de la solution pendant toute la nuit, en particulier à température ambiante). De plus, on confirme par des mesures par rapport à une autre électrode Ag / AgCl de référence (de contrôle) que la différence de potentiel due à l'électrode utilisée reste constante et égale à 0,5 mV.

Carbonate 1,5 M

Force ionique 4,5 M, $[\text{Np}]_{\text{total}} = 1,80 \text{ mmol}$, $\frac{\text{Np(V)}_{\text{total}}}{\text{Np(IV)}_{\text{total}}} = 2,30$. Chronologiquement, cette expérience a été la première

à être menée. Elle a fait l'objet de répétitions. C'est pour cela que l'on a trois séries de manipulations. Contrairement à ce qui s'est produit pour la cellule contenant le neptunium en milieu carbonate 0,6 M, l'électrode de référence reste stable tout au long des différentes montées et descentes en température. Différence de potentiel entre deux électrodes Ag / AgCl (une étant prise comme référence de base, l'autre étant utilisée) dans une solution de NaCl 4,5 M: $ddp = 0,5 \text{ mV}$

Carbonate 0,3 M

On a réalisé une autre expérience à force ionique plus faible (0,9 M) soit 0,3 M en carbonate. Bien que l'on sache qu'à cette force ionique les complexes carbonate du neptunium ne sont plus les complexes limite, on mesure le potentiel de cette solution à une seule température. Force ionique 0,9 M, $[\text{Np}]_{\text{total}} = 2,82 \text{ mmol}$, $\frac{\text{Np(V)}_{\text{total}}}{\text{Np(IV)}_{\text{total}}} = 2,17$

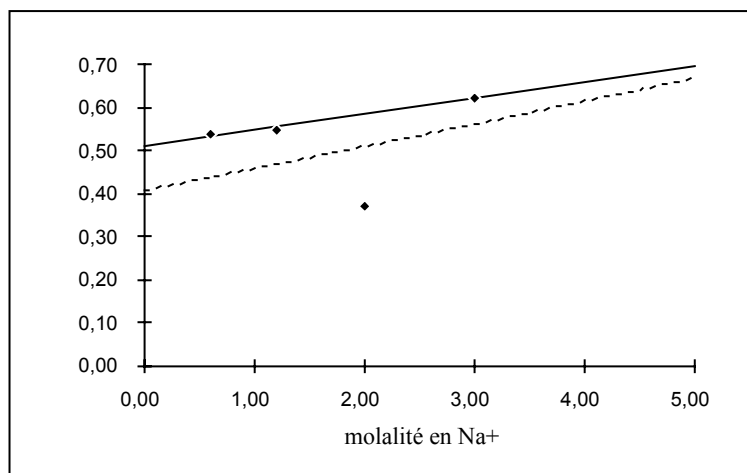
A8. Extrapolation à I=0

On extrapole (suivant la méthode décrite dans le chapitre 2) les valeurs de la constante et du potentiel normal à force ionique nulle. On fait deux régressions linéaires: la première (représentée en trait plein) considère uniquement les points à concentration initiale en carbonate de sodium 0,3 M, 0,6 M et 1,5 M. La seconde (traits pointillés) ne tient pas compte de la valeur du potentiel trouvée à faible force ionique. Ces deux calculs sont repris au §Suppléments

Potentiel

$E^\circ(0)$ est déduit de l'ordonnée à l'origine et $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} - \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-})}$ de la pente.

Les points à 0,3 0,6 et 1,5 M, donnent $E^\circ(0) = 0,51 \text{ V / ENH}$ $\Delta\varepsilon = 0,037$,
ceux à 0,6 1 et 1,5 M, $E^\circ(0) = 0,41 \text{ V / ENH}$ $\Delta\varepsilon = 0,032$



Constante de complexation:

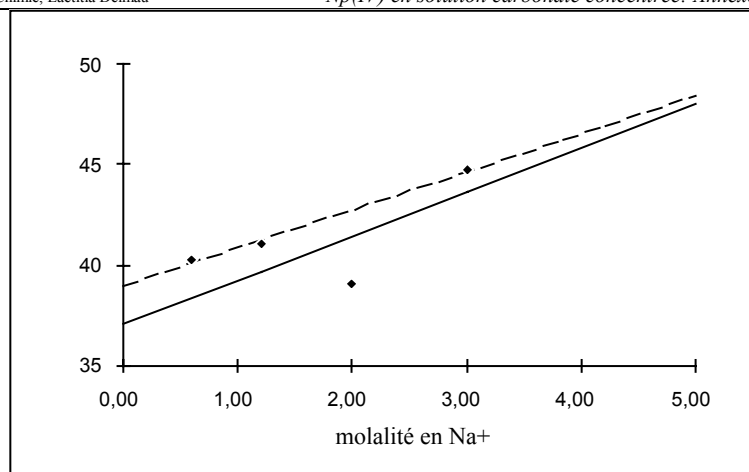
$$\lg \beta_5^{\text{IV}}(1) - \lg \gamma_{\text{Np}^{4+}} - 5 \lg \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = \lg \beta_5^{\text{IV}}(0) + 36D(1) - \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} m_{\text{Na}^+}$$

$$\lg \beta_5^{\text{IV}}(1) - \lg \gamma_{\text{Np}^{4+}} - 5 \lg \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - 36D(1) = \lg \beta_5^{\text{IV}}(0) - \varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} m_{\text{Na}^+}$$

Les points à 0,3 0,6 et 1,5 M, donnent $\lg \beta_5^{\text{IV}}(0) = 39,01$ $\varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} = 1,88$

ceux à 0,6 1 et 1,5 M, $\lg \beta_5^{\text{IV}}(0) = 37,09$ $\varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})} = 2,18$

A est le terme de gauche. L'ordonnée à l'origine est la valeur extrapolée du logarithme de la constante à force ionique nulle. La pente est égale à $\varepsilon_{(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-})}$.



A9. Complexation à I=3M

On calcule $\lg \beta_5^{IV} = \lg \beta_3^V + \frac{E'_{0,c} - E'_{0,a}}{0,059} - 2 \lg(K_1 K_2 P_{CO_2})$, à une force ionique $I = 3M$: on détermine les valeurs de potentiel et de constantes. Les valeurs à force ionique nulle ou à force ionique 3M que l'on utilise sont publiées dans le travail de Riglet [RIG89].

Valeur des constantes, coefficients d'interaction spécifique et potentiel à force ionique nulle:

pK ₁	7,82	$\epsilon_{(Na^+, HCO_3^-)}$	-0,03	$E_{(H^+, ClO_4^-)}$	0,14
pK ₂	10,33	$\epsilon_{(Na^+, CO_3^{2-})}$	-0,05		
$\lg \beta_3^V$	5,30	$\epsilon_{(Na^+, NpO_2(CO_3)_3^{5-})}$	-0,62		
$E_{NpO_2^+/Np^{4+}}^\circ$	0,65	$\epsilon_{(NpO_2^+, ClO_4^-)}$	0,26	$E_{(Np^{4+}, ClO_4^-)}$	0,84

Comme toutes les espèces majoritaires sont des anions, seuls les coefficients d'interaction spécifique mettant en jeu le sodium et ces anions sont indispensables. Pour arriver à calculer la valeur du potentiel à $I = 3M$, on fait intervenir les coefficients d'interaction spécifique entre les cations du Np et l'ion perchlorate (la valeur de la force ionique est prise en molalité pour un milieu perchlorate de sodium). On obtient alors les:

Valeurs des constantes et du potentiel à force ionique I = 3M.

pK ₁ +pK ₂	17,45	$\lg \beta_3^V$	10,86	$E_{NpO_2^+/Np^{4+}}^\circ$	0,81
----------------------------------	-------	-----------------	-------	-----------------------------	------

De $E^\circ(V/IV, I = 3M) = 0,533$ V mesuré, on calcule finalement $\lg \beta_5^{IV}(I = 3M) = 41,06$

A10. D'

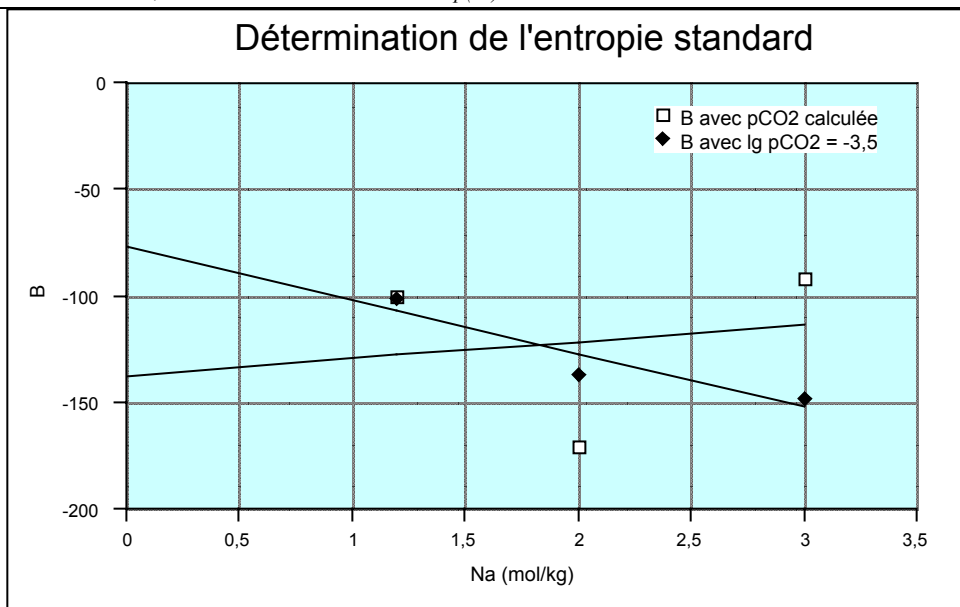
Pour exploiter nos résultats aux trois forces ioniques auxquelles on travaille pour les différentes mesures de potentiels en fonction de la température, on calcule D à toutes températures (voir annexe 3). On fait alors un développement limité de l'expression de D au deuxième ordre au voisinage de T° : $D(T, I) = D(T^\circ, I) + (T - T^\circ)D'(T^\circ, I) + \frac{(T - T^\circ)^2}{2}D''(T^\circ, I) + \dots$. Une régression polynomiale du second degré (logiciel Lotus®) fournit ces valeurs (approximation par la méthode des moindres carrés probablement).

$D'(T^\circ = 25^\circ C, I = 1,8 M)$	= 0,000306	$0,5 D''(T^\circ = 25^\circ C, I = 1,8 M)$	= $1,92 \cdot 10^{-6}$
$D'(T^\circ = 25^\circ C, I = 3 M)$	= 0,000324	$0,5 D''(T^\circ = 25^\circ C, I = 3 M)$	= $2,05 \cdot 10^{-6}$
$D'(T^\circ = 25^\circ C, I = 4,5 M)$	= 0,000337	$0,5 D''(T^\circ = 25^\circ C, I = 4,5 M)$	= $2,14 \cdot 10^{-6}$

A11. Np(V)/Np(IV): entropie

A partir des valeurs calculées de $D'(25^\circ C, I)$ (annexe 10) pour les trois forces ioniques qui interviennent dans notre calcul, on détermine alors numériquement la quantité définie comme étant égale à B dans le texte principal.

$\Delta S(T^\circ, I) = \Delta S^\circ + r(\Delta z^2(D(T^\circ, I) + T^\circ D'(T^\circ, I)) - m(\Delta \epsilon(T^\circ) + T^\circ \Delta \epsilon'(T^\circ)))$ avec $r = R \cdot \ln 10$, $\Delta z^2 = z_{red}^2 - z_{ox}^2$, D' = coefficient du développement de D au premier ordre en $T - T^\circ$, $\Delta \epsilon'$ = coefficient du développement de $\Delta \epsilon$ au premier ordre en $T - T^\circ$, $B = \Delta S(T^\circ, I) - r(\Delta z^2(D(T^\circ, I) + T^\circ D'(T^\circ, I)))$



On a une grande incertitude sur la valeur de ΔS° étant donné que la correction sur la pression partielle de $\text{CO}_2(\text{g})$ n'a été apportée que sur la valeur du potentiel à $I = 3\text{M}$. Cette figure ainsi que les valeurs correspondantes dans le texte ont été recalculées par Hélène Capdevila.

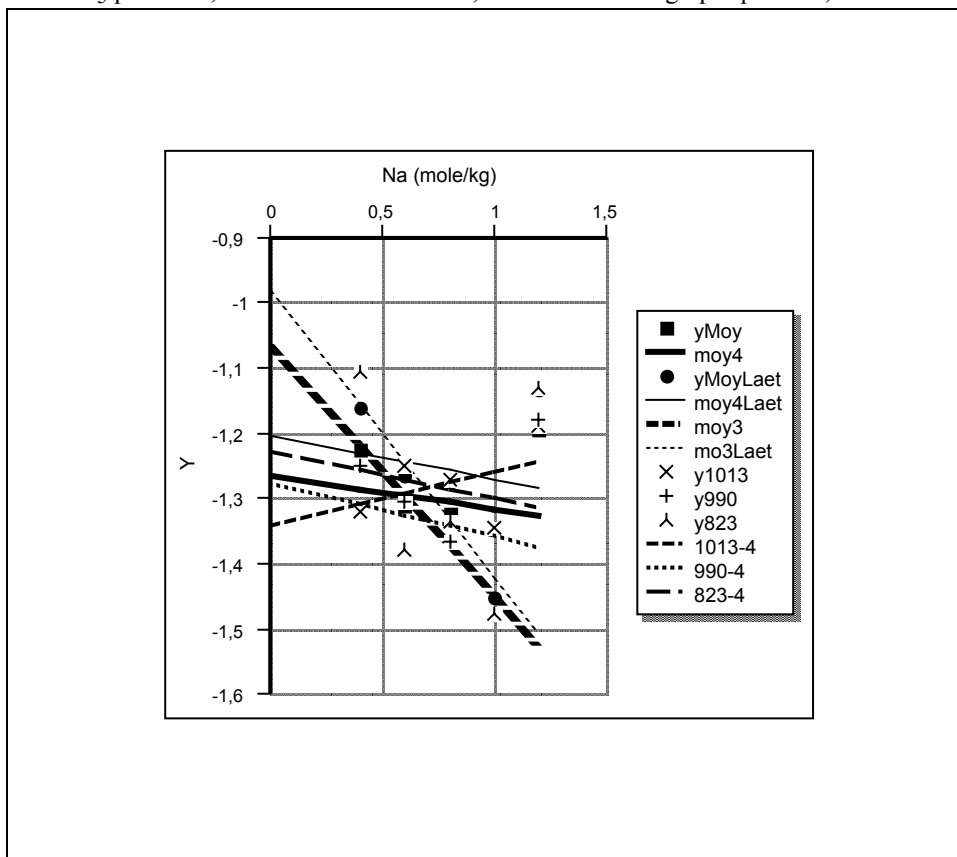
Suppléments

Calculs supplémentaires effectués par Hélène Capdevila (spectrophotométrie) et Pierre Vitorge (oxydoréduction) à partir des résultats du DEA de Lætitia. Le but de ces calculs était simplement d'inclure des résultats du DEA dans la discussion de publications (en cours de rédaction). Il reste à les vérifier notamment sur les points signalés dans le texte.

S1. Spectrophotométrie

Extrapolation à I=0 de la constante de dissociation du complexe limite

Les valeurs de k_5 prises ici, sont celles du tableau 2, déterminées soit graphiquement, soit en interpolant.



$Y = \lg K - 16D$, moy3 signifie la moyenne des valeurs précédentes sur trois longueurs d'onde, Laet sont les valeurs mesurées par Lætitia Delmau. Voir la légende des tableaux ci-dessous. Calcul de $\lg k_5$ et $\Delta \epsilon$ par régression linéaire, en supposant que dans une manip k_5 est constant.

Mesures de la constante de dissociation du complexe limite

*Na	*C°	*lgk ₅ 1013	*lgk ₅ 990	*lgk ₅ 823	lgk ₅ Moy	Ieq	*Ieq
0,4	0,18	1,39	1,45	1,58	1,473	0,434	0,394
0,6	0,28	1,69	1,64	1,57	1,633	0,623	0,583
0,8	0,37	1,85	1,76	1,79	1,8	0,816	0,756
1	0,48	1,92	1,66	1,79	1,79	1,016	0,976
1,2	0,57	2,19	2,2	2,25	2,213	1,26	1,146

*Valeurs recopiées du tableau 2; mais nous avons recalculé la force ionique. λ dans $k_5\lambda$ est la longueur d'onde (nm) à laquelle est relevée l'absorbance. *Na et *C° sont les valeurs initiales, $k_5\lambda$ est calculée au point de demi réaction, Moy signifie la moyenne des valeurs précédentes.

Extrapolation à I=0 de la constante de dissociation du complexe limite

	Constante	(a)	$-\Delta\epsilon$	Ecart type $\Delta\epsilon$	R2
lgK1013	-1,342	sur 4 pts	0,083	0,101	0,183
lgK990	-1,277		-0,082	0,299	0,025
lgK823	-1,223		-0,072	0,292	0,020
lgKMoy	-1,265		-0,052	0,200	0,022
*lgKMoy	-1,204		-0,066	0,226	0,028
lgK1013	-1,262	sur 3 pts	-0,051	0,113	0,092
lgK990	-0,983		-0,572	0,166	0,856
lgK823	-0,949		-0,536	0,204	0,775
lgKMoy	-1,064		-0,386	0,093	0,897
*lgKMoy	-0,978		-0,442	0,111	0,888

*A partir de *Ieq. (a) L'écart type sur Y n'est pas calculé. Régression linéaire (Lotus) à partir du tableau précédent sur (X= m_{Na} , Y=lgK-16D(Ieq)), où D est le terme de Debye-Hückel de la TIS. Voir la légende du tableau précédent.

Conclusion: la dernière ligne de ce tableau confirme le résultat donné à la suite du tableau 2. La figure précédente (où l'échelle y est très dilatée) illustre l'incertitude sur les données suivant la façon de les traiter: ces calculs sont en cours.

S2. Oxydoréduction

Extrapolations à I=0 du potentiel du couple Np(V)/Np(IV)

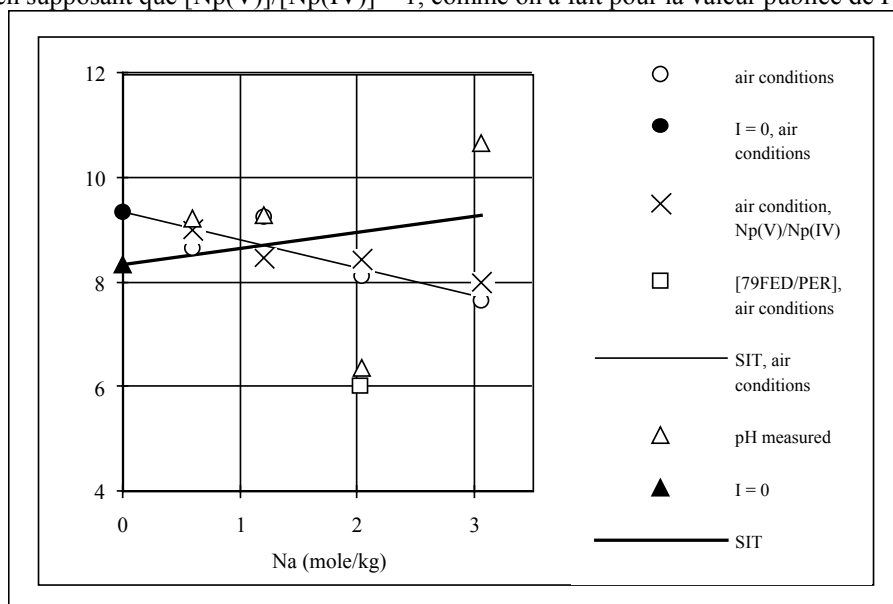
E est le potentiel mesuré, c la concentration en Na_2CO_3 , m_{Na^+} est la molalité de Na^+ . $V/IV = [Np(V)]/[Np(IV)]$ est déduit de dosages spectrophotométriques toutefois il n'y a semble-t-il pas vraiment eu de contrôle spectrophotométrique systématique du spectre de la solution à la fin des mesures de leur potentiel. β_3^V est la constante molale de complexation du complexe limite de Np(V) $lg\beta_3^V = 5,43+13 D(I) + 0,2919 m_{Na^+}$ est calculé selon la TIS. Kp est la constante d'équilibre entre $CO_2(gaz)$ et CO_3^{2-} $lgKp = -18,15+4D(I)+0,0697 m_{Na^+}$. ph est le pH calculé en unité molale en supposant $P_{CO_2} = 10^{-3,5}atm$. $E^\circ = E - 2 \times 0,05916 lgP_{CO_2}$. $Y = E^\circ/0,05916 - 11 D(I)$. $E^\circ_1 = E^\circ - 0,05916 lgV/IV$. $Y_1 = E^\circ/0,05916 - 11 D(I)$. $Y_{1,5}^{IV} = lg\beta'_5{}^{IV} - 16 D(I)$ où $\beta'_5{}^{IV}$ est la constante de formation du complexe limite de Np(IV), $\beta'_5{}^{IV}$ est $\beta'_5{}^{IV}$ en unité molale et $lg\beta'_5{}^{IV} = lg\beta_3^V - 2 lgKp + (E^\circ_1 - E^\circ_{5/4})/0,05916$ où $E^\circ_{5/4} = 0,6065$. Les potentiels sont en V/ENH, les concentrations molaires sont utilisées sauf indication contraire, les valeurs numériques des log_{10} des constantes d'équilibre sont données. Les valeurs à force ionique nulle sont déduites par régression linéaire (TIS) sur les Y pour c compris entre 0,3 et 1,5. La valeur de la ligne suivante à c = 1 est celle publiée par Fedosseev et al., les autres valeurs en sont déduites par les formules inverses de celles données ci-dessus. Pour les calculs des lignes supérieures, on suppose que $P_{CO_2} = 10^{-3,5}atm$. Sinon on utilise les valeurs de pH mesurées (là encore il n'y a pas eu de mesures systématiques de cette grandeur au moment de celle du potentiel de la solution) et on calcule lgP_{CO_2} indiqué. En bas à gauche on donne les coefficients de la TIS obtenus dans cette dernière hypothèse (mes) ou dans la précédente (-3,5). $\Delta\epsilon'$ est obtenu par régression sur (X= m_{Na} , Y) du reste du tableau, ainsi $\Delta\epsilon' = \epsilon(Np(CO_3)_5^{6-}, Na^+) - \epsilon(NpO_2(CO_3)_3^{5-}, Na^+)$, de même $\Delta\epsilon'_1$ a une signification identique, mais $\Delta\epsilon'_5{}^{IV} = \epsilon(Np(CO_3)_5^{6-}, Na^+) - 5 \epsilon(CO_3^{2-}, Na^+)$.

*E	*c	* m_{Na^+}	*V/IV	β_3^V	Kp	ph	E°	Y	E°_1	Y_1	$Y_{1,5}^{IV}$	$\beta'_5{}^{IV}$
0,124	0						0,5384	9,101	0,5528	9,344	40,825	40,825
0,247	0,3	0,603	2,170	8,178	-17,319	10,120	0,6608	9,000	0,6409	8,663	40,240	43,409
0,234	0,6	1,211	0,170	8,731	-17,162	10,210	0,6481	8,472	0,6936	9,241	40,916	44,550
0,244	1	2,029	1,970	9,223	-17,030	10,270	0,6582	8,433	0,6407	8,138	39,945	43,893
0,228	1,5	3,062	2,300	9,709	-16,903	10,310	0,6417	8,004	0,6203	7,643	39,615	43,793
0,1	1	2,023	1,000	9,220	-17,029		0,5141	5,995	0,5141	5,995	37,797	41,742
				*c	lgP $_{CO_2}$	*pH	E°	Y	E°_1	Y_1	$Y_{1,5}^{IV}$	$\beta'_5{}^{IV}$
	Y	Y_1	$Y_{1,5}^{IV}$	0,3			0,4798	8,110	0,4942	8,354	39,832	39,832
	e^{V-eIV}	e^{V-eIV}	e^{IV-5eL}	0,6	-3,770	10,22	0,6927	9,539	0,6728	9,202	40,779	43,948
	$\Delta\epsilon'$	$\Delta\epsilon'_1$	$\Delta\epsilon'_5{}^{IV}$	1	-3,523	10,28	0,6508	8,517	0,6963	9,287	40,962	44,595
-3,5	-0,361	-0,535	-0,374	1,5	-2,602	10,1	0,5519	6,637	0,5345	6,343	38,149	42,097
mes	0,472	0,298	0,459	1	-5,000	11,54	0,8192	11,004	0,7978	10,643	42,615	46,793

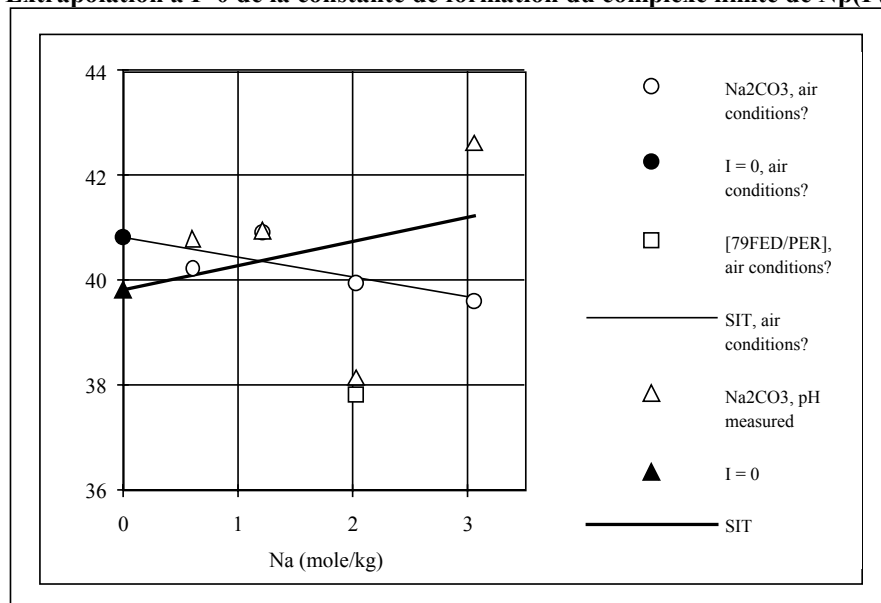
*Valeurs tirées du tableau 6 E° ne prend pas en compte le fait qu'il n'y avait pas autant de Np(V) que de Np(IV). $E^\circ_1 = E^\circ - 0,05916 lgV/IV$, devrait par contre le prendre en compte. V/IV est le rapport des concentrations de Np(V) et Np(IV) déduit d'un dosage préliminaire en milieu acide (ce point reste à vérifier). La dernière ligne correspond au résultat de [FED79], non pris en compte dans la régression linéaire.

Extrapolation à $I=0$ du potentiel du couple Np(V)/Np(IV)

Les figures suivantes donnent les régressions de la TIS dans les hypothèses indiquées dans le tableau précédent (y en fonction de m_{Na^+}): en supposant l'équilibre avec l'air sinon en utilisant le pH mesuré, on a aussi indiqué les points (Np(V)/Np(IV)) en supposant que $[\text{Np(V)}]/[\text{Np(IV)}] = 1$, comme on a fait pour la valeur publiée de Fedosseev et al.



Extrapolation à $I=0$ de la constante de formation du complexe limite de Np(IV)



Comme indiqué dans le texte, deux mesures n'ont pas été suffisamment vérifiées et recoupées: la proportion de Np(V)/Np(IV) en fin d'expérience et surtout la pression partielle de gaz carbonique. Cela induit une importante incertitude. Au lieu de doser Np(V) par spectrophotométrie en milieu acide avant certaines mesures, il aurait fallu enregistrer le spectre de la solution à la fin de la mesure de potentiel, c'est plus simple et cela aurait également permis de connaître directement la proportion de complexes limite dissociés pour en tenir compte dans l'interprétation (ceci n'est a priori pas négligeable pour le point à la plus faible force ionique). Pour voir à temps ce problème, il aurait fallu modéliser a priori l'expérience (ce qui n'a pas été fait complètement), commencer par reproduire exactement la mesure publiée, interpréter les résultats au fur et à mesure. Comme il n'y avait pas de mesure publiée utilisant une méthodologie correcte, la préparation de Np(IV) était très délicate et a pris beaucoup de temps, il ne restait pas assez de temps pour recommencer des mesures pendant la durée du stage de DEA et nous ne pouvons pas les reprendre car le laboratoire ferme et l'activité s'arrête. La publication de ce rapport devrait permettre d'explicitier la méthodologie et de montrer qu'elle donne les résultats attendus et devrait donc permettre de déterminer la stoechiométrie et la stabilité du complexe limite de Np(IV).

Conclusion: avec les réserves ci-dessus, les résultats sont cohérents avec la valeur publiée [FED79] et avec l'interprétation chimique donnée: l'hypothèse sur la stoechiométrie du complexe limite de Np(IV) n'est pas remise en cause; mais ne peut être confirmée.

Publication présentée à Migration'95 (Saint-Malo, septembre 1995, France) Review of Np(IV) in Aqueous Carbonate/Bicarbonate Solutions

Pierre Vitorge, Hélène Capdevila, Laetitia H. Delmau.

CEA DCC/DESD/SESD/Section de GéoChimie, BP6, 92265 Fontenay-aux-Roses cedex, France

Actinide / Carbonate / Reduction / Spectrophotometry / Solubility / Review

Abstract

No reliable stability constant of Np(IV) soluble carbonate complexes is published. The experimental data are scarce. However the existing experimental information is consistent with the equilibrium constant data for the uranium system (Grenthe et al. 1992). This type of chemical analogy is used here to propose the stoichiometry of the Np(IV) complexes. Equilibrium constants are then estimated by interpreting published Np(V)/Np(IV) electrochemical and Np(IV) spectrophotometric measurements. It is proposed that f transition elements in the +4 oxidation state, M, form soluble complexes $M(\text{CO}_3)_4^{4-}$ and $M(\text{CO}_3)_5^{6-}$ with similar stability constants: $\lg k_5^\circ = \lg \beta_5^\circ / \lg \beta_4^\circ = (-1.35 \pm 0.17)$ for Np, (-1.12 ± 0.25) for U, and (-1.36 ± 0.09) for Pu. Similar $\lg k_5$ values are also consistent with some experimental observations in the Th and Ce(IV) carbonate/bicarbonate systems. However, $\lg \beta_5^\circ = (38 \text{ to } 42)/2$ for Np(IV) is higher than the value estimated from analogy (34.0 ± 2.2) , and found for Th (32.3) , U (34.1 ± 0.1) , and Pu (33.8 ± 2) , but not for Am (40) . All the experimental information on Np(IV) in concentrated to diluted carbonate/bicarbonate media seem consistent with these proposed values. The possible formation of hydroxo-carbonato complexes is discussed, but the experimental data are not good enough to allow a unique interpretation. It is then confirmed that the most important Np(IV) complex is $\text{Np}(\text{OH})_4^0$ in ground water systems. It is proposed that $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ might well be the only other important Np(IV) complex from quite concentrated to very diluted carbonate/bicarbonate aqueous solutions. This information can then be used to estimate Np solubility in many underground water systems.

Introduction

^{237}Np should make a significant contribution to the long term radiotoxicity of vitrified radioactive waste or spent nuclear fuel. Due to its chemical analogy with U and Pu, Np can certainly be reprocessed in the same way as U and Pu (for further transmutation); but ^{237}Np will be produced from ^{241}Am decay. Industrial reprocessing of Am is much more difficult if low waste production is also required. It then seems reasonable to consider the long term management of wastes containing ^{237}Np , and their possible disposal in deep geologic media, where the chemical conditions are reducing, and the pH is close to neutral or alkaline. Neptunium is then expected to be in the +4 oxidation state, as Th and U, both of which should be good chemical and even geochemical analogues for Np(IV). Reliable thermodynamic data are needed to calculate the speciation that must be used to predict the solubility and transport properties of Np.

The chemistry of the carbonate systems is complicated by the fact, that the high pH of carbonate solutions results in competition between carbonate and hydroxide as ligands, and the possibility of formation of ternary complexes containing OH^- and CO_3^{2-} ligands. Experimental thermodynamic data on Np(IV) are scarce and often of moderate to low precision: the aqueous chemistry of Np(IV) in carbonate and bicarbonate media will be reviewed here. The consistency of literature information will first be checked. The stoichiometry of Np(IV) complexes in concentrated carbonate/bicarbonate aqueous solutions, will be proposed, and the corresponding formation constants will be estimated. This interpretation will provide a background for discussions of the properties at the lower carbonate concentrations typically found in ground water systems. In conclusion supplementary experimental measurements are suggested or described to check the proposed chemical model.

1. Methodology for reinterpretation of data

1.1. Activity coefficients

Details about the data and calculations are given elsewhere [9]. Activity coefficients are calculated by using the "SIT" method [10, 11]. We have re-evaluated [12] the values of the SIT parameters $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-)$ and $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-})$, which now are consistent with the new TDB values [11]. All equilibrium constants have been converted to the molality scale, as described in [5, 9, 12]; but all the numerical values given in the present work refer to the molar scale. The densities at high concentrations have been extrapolated, and the density for mixtures has been estimated using the approximation given in [5]; and no correction has been made for the change in water activity for reactions involving water as a reactant/product, such as $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$. This induces only a small error at the highest (more than 1 M) concentrations. The concentration of cationic reactants can be neglected in the mass balance equations, but their activity must be used in the mass action law. pH is then calculated without further approximations.

1.2. Equilibrium constants

The notation K, K' and K° in Table 1a are exemplified by $K = [\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}] / ([\text{Np}^{4+}] [\text{CO}_3^{2-}]^4)$, $K' = [\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}] / (a_{\text{Np}^{4+}} [\text{CO}_3^{2-}]^4)$, $K^\circ = a_{\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}} / (a_{\text{Np}^{4+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}^4)$, where a_X and $[X]$ denote the activity and concentration of X, respectively (in this example K was β_4). The pH measurement usually depends also on the liquid junction potential and this correction is unknown in all published studies except [8]. This will result in a systematic error which may amount here to 0.1 pH unit. Using the SIT [10], $\lg K^\circ = \lg K - \Delta z^2 D + m_{\text{Na}^+} + \Delta n \lg p$ (Table 2) where $\Delta z^2 = 16$, 0, 16

for β_5 , β'_5 , k_5 , $\Delta n = -5$, -5 , -1 respectively, $D = 0.5091\sqrt{I}/(1+1.5\sqrt{I})$, p is the molal/molar ratio, and I the molal ionic strength.

1.2.1. Redox studies

$E^\circ_{V/IV}$ is the formal potential of the $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-} / \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ couple recalculated at $P_{\text{CO}_2} = 1\text{atm}$ from the measured potential of the Np(V)/Np(IV) carbonate solution, E (Table 1a), assuming that they were obtained at $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}\text{atm}$. $E^\circ_{V/IV} = E - 0.414$, where $0.414\text{ V} = 0.059_{16} \times 2 \times 3.5$ ($\lg P_{\text{CO}_2}(\text{atm}) = -3.5$). The value of β_5° for Np(IV) (Table 2) is calculated from β'_5 (Table 1a) and $E^\circ_{V/IV}$: $\lg \beta'_{5IV} = \lg \beta'_{3V} - 2 \lg K'_p + (E^\circ_{V/IV} - E^\circ_{5/4}) / 0.05916$, where the formation constant of the limiting complex of Np(IV) is $\beta'_{5IV} = [\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}] / ([\text{CO}_3^{2-}]^5 a_{\text{Np}^{4+}})$, the Np(V) one is $\beta'_{3V} = [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}] / ([\text{CO}_3^{2-}]^3 a_{\text{NpO}_2^+})$, $K'_p = a_{\text{H}^+}{}^2 [\text{CO}_3^{2-}] / (P_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}})$, $E^\circ_{5/4}$ is the standard ($I=0$) potential of the $\text{NpO}_2^+/\text{Np}^{4+}$ redox couple.

For Pu(IV) (Table 2) $\lg \beta_{5IV} = \lg(\beta_{3VI}K_{\text{disV}}/K_P^2) + (E_{V/IV} - E_{\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}}) / 0.02958$, where $K_{\text{disV}} = [\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}] [\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}] / ([\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}]^2 P_{\text{CO}_2}^2)$ is deduced from our spectrophotometric study [18] of the disproportionation of Pu(V), our similar measurements in acidic media allowed us to calculate $E_{\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}}$ as described in [18, 26, 27]. $E_{V/IV}$ was recalculated [27] from our data obtained by cyclic voltametry [18].

1.2.2. Spectrophotometric studies

Spectrophotometric measurements give (table 2) reliable k_5 values and its variations with I for U [10], Np [8], Pu [5]. The equilibrium constant β_4 is then calculated according to $\beta_5 = k_5 \beta_4$. β_4 values are quite similar both for U(IV) and Pu(IV) in 3 M NaClO_4 , and we then also estimate for Np(IV): $\beta_4^{\text{Np}} \approx \sqrt{\beta_4^{\text{U}} \beta_4^{\text{Pu}}}$ (using $\beta_5^{\text{Np}} \approx \sqrt{\beta_5^{\text{U}} \beta_5^{\text{Pu}}}$ and $\beta_5 = k_5 \beta_4$, gives similar numerical values).

1.2.3. Solubility studies

Assuming that the solid phase is $\text{NpO}_{2(s)}$ or $\text{Np}(\text{OH})_{4(s)}$, and that the predominating soluble complex is $\text{Np}_k(\text{CO}_3)_i(\text{OH})_j^{4k-2i-j-}$, we have $\lg S \cong k \lg K_s + \lg(k_{ijk}) + i X_d$ where S is the Np(IV) solubility, $X_d = \lg[\text{CO}_3^{2-}] - d \lg[\text{OH}^-]$ and $d = (4k - j) / i$. To discuss the published interpretations of solubility data, we then plot $\lg S$ versus X_d for two values of d (figures 3).

2. Electrochemical preparation of Np(IV)

The way to prepare Np(IV) in concentrated carbonate/bicarbonate solutions, is well known [1], and the result has been controlled using spectrophotometry. However, in less concentrated carbonate media unwanted reoxidation or precipitation of Np(IV) is suspected [2].

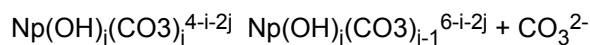
Electrochemical preparations have been used [6, 13, 14] in concentrated carbonate solutions. The reductions of Np(V) in concentrated carbonate media must be made by using a very negative potential (-1.8 V/SHE) using a Hg electrode (and not a platinum one as in [7], where water, but not Np(V) was reduced). After electrolysis, it was observed [6, 14] that the redox potential of the solution was never stable enough to allow an accurate determination. The experimental procedure used in [16, 3, 4] probably led to the unwanted, uncontrolled and non reversible formation of Np(IV) hydroxide, that precipitates to give particles, or colloids, which may be difficult to detect. We explain these difficulties as follows : at -1.8 V/SHE water is slowly reduced even on Hg electrodes, this generates OH^- and Np(IV) can finally precipitate. The pH should therefore be measured at the end of the electrolysis, and it must not be too high. The best way to prepare a concentrated Np(IV) solution in alkaline media, is then to use mixtures of concentrated (more than 0.3 M) Na_2CO_3 and NaHCO_3 solutions as a buffer during the reduction. The optimal conditions for this preparation are deduced from equilibrium data of the Table 1a. We checked this experimental procedure [8]. This is already known for the preparation of Am(IV) carbonate solutions [15].

The equilibrium constants of the Table 1a are consistent with the experimental observations reported in ref.[14], and with our interpretation: due to OH^- production during the electrolysis, the limiting carbonate complex of Np(IV) is transformed into $\text{Np}(\text{OH})_4^0$ and then the solubility is dramatically decreased. We checked this interpretation experimentally [8].

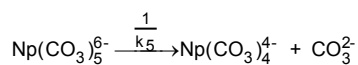
3. Spectrophotometry

All the published spectra [1, 7, 13, 16] of Np(IV) in concentrated carbonate/bicarbonate media (figure 2) are similar, but very different from that of the Np^{4+} aquo ion. This is evidence of the formation of carbonate complexes, which also explains the high solubility of Np(IV) in these solutions. In reference [7], one new Np(IV) spectrum is shown in a bicarbonate solution. This was not discussed in the paper and might not be consistent with reference [13]. Small differences in pH conditions typically due to water reduction in [13], might explain the contradiction between the two experimental observations. Our experimental observations [8] are consistent with those in reference [7] and not in [13]: in 1 M NaHCO_3 solution, the Np(IV) spectrum is not exactly the same as in carbonate media. Spectrophotometry has been used to study the stability of the limiting complex of U [10, 17] and Pu [5, 18], and to determine the stoichiometry of the complex resulting of this dissociation reaction. We then interpreted the new spectrum in reference [7] as an evidence of the analogue reaction for Np, and we have estimated (Table 1a) the corresponding dissociation constant of the limiting complex, $\frac{1}{k_5}$.

We checked experimentally this estimation [8] with the same experimental methodology as for Pu [5, 18]. Na_2CO_3 is titrated with CO_2 gas in the chemical domain shown on the figure 1. The dissociation of the limiting complex is interpreted with the loss of one CO_3^{2-} , and there is no evidence of any polymerisation or hydrolysis reaction over 3 pH units [5, 8]:



this is consistent with



The equilibrium constant, k_5 , and the various activity coefficients are then calculated (Table 1a) and are found to be similar to those of U and Pu (Table 2).

Spectrophotometric techniques could also be used in (more than 0.3 M) $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$ aqueous solutions to check, if increasing the concentration of OH^- results in the transformation of $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ into $\text{Np}(\text{OH})_4^0$, and if mixed hydroxo-carbonate complexes are formed, or not. No such qualitative data are available in the literature.

4. Solubility

$\text{M}_6\text{Np}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ phases (here $\text{M}=\text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, [\text{C}(\text{NH}_2)_3]_6 \dots$) may control the solubility of Np(IV) in concentrated M_2CO_3 solutions, and solubility measurements using this phase might then give information on the stoichiometry of the limiting complex and possibly its dissociation constant k_5 . However no such data have been published. The experimental results of Moskvina in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ media [1] may probably be affected by the slow precipitation of this type of solid phases.

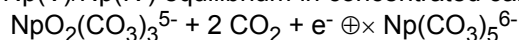
In solutions of low carbonate concentration, at most 0.01 M, prepared from NaOH and NaHCO_3 [2], the $\text{Np}(\text{OH})_{4(s)}$ solubility was found to be constant (less than 1 nM, i.e. close to the detection limit of ^{237}Np), and somewhat higher than the solubility of U(IV) and Pu(IV) under the same conditions. This is interpreted [2] with the $\text{Np}(\text{OH})_{4(s)} \text{Np}(\text{OH})_4^0$ equilibrium, with no evidence of any other soluble complex. As shown by the authors [2], the results may be disturbed by the formation of Np(V). To avoid this, strong reductants were used: they might reduce water which induces Np(III) precipitation (Np(III) solubility is probably lower than the detection limit); but since Np(III) is probably unstable in neutral aqueous solution toward reoxidation into Np(IV), finally the interpretation and the methodology of the authors [2] was certainly correct; but additional experiments of the solubility of Np(IV) in near neutral solutions containing less than 0.01 M carbonate, and with improved detection limit for Np are needed to be able to check the $\text{Np}(\text{OH})_{4(s)}$ solubility, preferably by using undersaturation conditions, with $\text{Np}(\text{OH})_{3(s)}$ as starting material.

Later solubility investigations [3, 4] have a much poorer quality than those reported in [2] and cannot be interpreted quantitatively in terms of a chemical model: if $\text{Np}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$ [1, 4] or $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{2-}$ [4] were predominated, that is $d = 0$ (see § Methodology), all the experimental points should fall on the same line, c.f. Figure 3a. If instead the complexes $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ [4] or $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ were formed, $d = 1$ (Figure 3b). The scattering in these later experimental results [3, 4] may be due to formation of colloidal $\text{Np}(\text{OH})_{4(s)}$ which may pass through the filters used to separate the two phases. Similar problems are well-known in the corresponding Pu(IV) system.

The formation of $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ and its large stability constant (Table 1a) explains the very steep increase (Figures 3) of the Np(IV) solubility, when $[\text{CO}_3^{2-}]$ is increased just above the values used by Rai and Ryan [2] (Figure 1). For this reason, $\text{Np}(\text{OH})_4^0$ and $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ might well be the only two major complexes needed to interpret published solubility data, or to predict the Np(IV) solubility in most ground-waters.

5. Redox equilibria

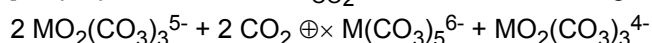
We assume that the predominant Np(V)/Np(IV) equilibrium in concentrated carbonate media is



It depends on the partial pressure of CO_2 , P_{CO_2} , which may vary from its equilibrium value, less than 10^{-6} atm, to the value in the air, $10^{-3.5}$ atm. Such a change in P_{CO_2} may result in a change of the redox potential of the solution with 360 mV. In our opinion this explains why it was difficult to prepare Np(IV) by reducing Np(V) in carbonate solution [14], and why it was difficult to measure the Np(V)/Np(IV) redox potential [6].

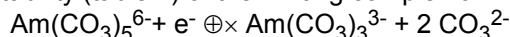
To check this interpretation, we have repeated [8] the redox measurements of Fedoseev and Peretruchin [6], by using a platinum working electrode (the Hg cathode used for the electrolysis, must be completely removed). We obtained stable redox potentials, $E^{\circ}_{\text{V/IV}}$, for periods of up to several weeks at different temperatures [8]. ϵ_5 is then estimated (Table 1a and 2) from $E^{\circ}_{\text{V/IV}}$ [8]. This value of ϵ_5 for Np(IV) is higher than the expected one based on analogy with the other actinide(IV) complexes (Table 2); but our estimations cannot be accurate since P_{CO_2} was not properly controlled. More accurate measurements of the Np(V)/Np(IV) redox potential in carbonate/ bicarbonate should allow a check of the proposed stoichiometry of the limiting complex of Np(IV), and then a more accurate measurement of the equilibrium constant; but this experimental program is now stopped.

Pu(V) [18] and Am(V) [15, 19] disproportionate when P_{CO_2} is increased according to:



We have used this equilibrium for Pu at high ionic strength and CO_3^{2-} concentration [5, 18] to determine the equilibrium P_{CO_2} value, and then the ϵ_5 one (Table 2). It is not possible to study this equilibrium for Np.

Cyclic voltammetry of Am(III) in concentrated carbonate/bicarbonate solutions, is consistent with the exchange of two CO_3^{2-} [15, 11, 19]. Since the stability and stoichiometry of the Am(III) limiting complex, $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, is well established, the stoichiometry and stability (table 2) of the limiting complex of Am(IV) are then deduced from:



For confirmation and better accuracy, these experiments should be repeated at different temperatures, with proper activity coefficient and junction potential control. This is also possible for Ce. These two results would certainly be the most reliable way to determine the stoichiometry of the limiting complex of f elements at the +4 oxidation state. This should confirm the chemical model for interpreting Np(IV) (and Pu(IV)) chemistry, assuming the analogy between the cations of the f element. It might even be possible to use this voltammetric technique in solutions of Np(IV) (and Pu(IV)) [6, 14], to check this analogy, and to measure the stability of the limiting complexes of Np(III) (and Pu(III)).

Acknowledgements

Professor Ingmar Grenthe made many corrections on the manuscript. Patrick Tran The prepared the figures, and scanned some figures of the literature to get their numerical values, and to compare the different published Np(IV) spectra. We had useful discussions with Jacques Bourges on Am preparation and redox behaviour in carbonate/bicarbonate media. Najiba Benjelloun, invited Professor from Casablanca University (Maroco), made a previous version of this review. This work is part of the Thermodynamic Data Base project of the NEA-OECD.

Bibliography

- [1] Moskvina, A., Soviet Radiochem. 13, 5 (1971) 694-699
- [2] Rai, D., Ryan, J. Inorg. Chem., 24 (1985) 247-251
- [3] Moriyama H., Pratopo M., Higashi K., Sci. total environment, 83 (1989) 227-237
- [4] Pratopo, I., Moriyama, H., Higashi K., Radiochim. Acta 51 (1990) 27-31
- [5] Capdevila H., Vitorge P., Giffaut E., Delmau L. Spectrophotometric study of the dissociation of the limiting carbonate complex of Pu(IV), presented at this conference: Migration'95, Saint-Malo, France (1995)
- [6] Fedoseev A., Peretruchin V., Krot N., Doklady Phys. Chem. 244, 5 (1979) 139-141
- [7] Li, Y., Kato, Y., Yoshida, Z., Radiochim. Acta 60 (1993) 115-119
- [8] Delmau L., Vitorge P., Capdevila H., Np(V)/Np(IV) en solution carbonate concentrée. CEA-N- to be published (1995) 60p
- [9] Vitorge P. CEA-BIB-246 (1995) 95p.
- [10] Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R., Lemire, R., Muller, A., Nguyen-Trung, C., Wanner, H. Chemical thermodynamics of uranium (Wanner, H., Forest, I., eds.), Amsterdam: Elsevier Science Publishers (1992) 715p. Small corrections will be given in [11] and are taken into account in the present work.
- [11] Silva R. J., Bidoglio G., Rand M., Robouch P., Wanner H., Puigdomenech I., edited by Puigdomenech I., Chemical thermodynamics of americium TDB-AEN-OECD and ed. to be published (1995?) 374p
- [12] Offerlé S., Capdevila H., Vitorge P., CEA-N-2785 (1995) 39p
- [13] Wester, D.W., Sullivan, J.C., J. Inorg. Nuclear Chem., 43, 11 (1981) 2919-2923
- [14] Varlashkin, P.G., Hobart, D.E., Begun, G.M., Peterson, J.R., Radiochim. Acta, 35 (1984) 91-96 and Varlashkin, P.G., Begun, G.M., Hobart, D.E., DOE/ER/04447-168 (Dec. 1984) 5-13
- [15] Bourges J., Guillaume B., Kœhly G., Hobart D., Peterson J., Inorg. Chem., 22 (1983) 1179-1184
- [16] Saito, A., Ueno, K., J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977) 315-318.
- [17] Bruno J., Grenthe I., Robouch P. Inor. Chim. Acta 158 (1989) 221
- [18] Capdevila H., Thèse Université Paris-sud (Paris 11). Orsay, France (5 June 1992), it is CEA-R-5643 (1993).
- [19] Robouch P., Thèse Université Louis Pasteur. Strasbourg, France (13 November 1987), it is CEA-R-5473 (1989)
- [20] Clark D. L., Hobart D. E., Neu M. P., Chem. Rev. 95, (1995) 25-48
- [21] João A., Bigot S., Fromage F., Bul. Soc. Chim. France 1 (1987) 42-44
- [22] João A., Burrows H. D., Zikowsky L., Lipponen M., Radiochim Acta 68 (1995) 177-183
- [23] Östholms E., Bruno J., Grenthe I., Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 2(1994) 613-623
- [24] Dervin. J., Faucherre J., Bul. Soc. Chim. France 11 (1973) 2926-2929. See also Dervin. J., Faucherre J., Bul. Soc. Chim. France 11 (1973) 2930-2933. See also Dervin J., Thèse, Université de Reims France (1973).
- [25] Haltier E., Fourest B., David F., Radiochim. Acta 51 (1990) 107-112
- [26] Capdevila H., Vitorge P., Giffaut E., Radiochim. Acta 58/59 (1992) 45-52.
- [27] Capdevila H., Vitorge P., Radiochim. Acta 68 (1995) 41-62.

Figures captions

Figure 1: Experimental conditions

[85RAI/RYA] means publication by Rai and Ryan in 1985, i.e. reference [2], see the reference list for the other ones. In concentrated media (around 1 M and more) variations in the activity coefficients cannot be neglected: in this region, one point of the figure does not represent exactly the same chemical activity in Na_2CO_3 and NaHCO_3 solutions. The name of each complex is written in a region, where it predominates. Theoretical speciation in Na_2CO_3 aqueous solutions, is calculated assuming either no exchange with the air or equilibration with the air ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}\text{atm}$) since these solutions are not buffered.

Figure 2: Np(IV) spectra

Spectra are superimposed around 700 nm; non linearity in the original publication, when photocopying or scanning it, might explain some shifting far from 700 nm wavelength. [93LI/KAT] means Li, Kato et col. 1993 reference, see the reference list for the other ones. The increase of the base line in [71MOS5] spectrum is due to precipitation (this is also a solubility study). The limiting complex is partly dissociated in 0.2 M Na_2CO_3 [93LI/KAT], and the pure dissociated complex is obtained in 0.2 M Na_2CO_3 solution [95DEL/VIT] titrated with CO_2 gas, while the limiting one is still obtained in 0.6 M Na_2CO_3 solution [95DEL/VIT]. The spectrum of the limiting complex is also shown [81WES/SUL] in 1 M NaHCO_3 solution; but this was not confirmed later [95DEL/VIT].

Figures 3: Np(IV) solubility

Solubility is calculated (line) with the numerical values of table 1a. Solubility was measured in various chemical conditions (figure 1) The shifts between calculated curves of figure 3b are mostly due to activity coefficients, and to $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ formation. Figure 3a tests the formation of $\text{Np}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$ [1, 4] or $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{2-}$ [4], while figure 3b tests the formation of $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ [4] or $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$. It is concluded that none of these models is satisfactory (see text). $\text{M}_6\text{Np}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (here M = Na or NH_4) and other evolving solid phases certainly limit the Np(IV) solubility in [1] and [16].

Table 1: Neptunium equilibria

K' is the constant of the equilibrium, calculated in this review using concentration for anions, and activity for cations. Molar units are used for K and K'. K° is K and K' standard value, when nothing else is stated, K° is calculated in this review. E (V/SHE) is the formal potential (E° the standard one). For I corrections, we use the SIT and we assume that $\varepsilon(M(\text{CO}_3)_4^{4-}, \text{Na}^+) = -0.09$ (M= U, Np, Pu, Am) ± 0.2 , or ± 0.1 for U. Contact with the air is assumed (where it is indicated) when the authors do not give enough information for speciation calculations, this assumption can shift the calculation of the formation constant by up to several orders of magnitude (see text) when interpreting redox measurements (see the note^c).

Table 1a: Possible equilibria

Ref.	lg K	lg K'	lg K°	Medium (for K and K')
$\beta_4: \text{Np}^{4+} + 4 \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$				
[8]			39.0 \pm 2.4	lg($\beta_5^\circ / k_5^\circ$)
			35.4* \pm 2.6	lg($\beta_5^\circ / k_5^\circ$) estimated from U and Pu analogy
[2]	< 38.5	< 38.4*	< 38.4*	0.01 M (HCO ₃ + CO ₃), Na
[3]	41.1 \pm 1.4		39*	NaHCO ₃ , in contact with the air
$k_5: \text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$				
[8]			-0.98 \pm 0.20	Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ media extrapolated to I = 0
[8]**			-1.35** \pm 0.17**	Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ media extrapolated to I = 0
[7]		< 1.3 ^a 0.5 ^a	< -1.4 ₅ ^a	0.2 M Na ₂ CO ₃ , pH 10.8?
[8]	1.47 \pm 0.08		-0.99	0.4 M Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻
[8]	1.63 \pm 0.05		-1.00	0.6 M Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻
[8]	1.80 \pm 0.04		-0.92	0.8 M Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻
[8]	1.79 \pm 0.10		-1.02	1.0 M Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻
[8]	2.21 \pm 0.03		-0.61	1.2 M Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻
$\beta_5: \text{Np}^{4+} + 5 \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$				
[8]			38 ^b \pm 2	Na ₂ CO ₃ media extrapolated to I = 0
			34.0* \pm 2.2 = 0.5 lg($\beta_5^{\text{U}} \beta_5^{\text{Pu}}$) at I = 0	
[2]	< 41.6	< 40.7*	< 40.7*	0.01 M (HCO ₃ + CO ₃), Na
[8]			40.8 ^c *(-1.0)	Na ₂ CO ₃ media extrapolated to I = 0
[8]		43.4 ^c (+0.5)	42.4 ^c (+1.0)	0.3 M Na ₂ CO ₃ , in contact with the air (or not)
[8]		44.6 ^c (+0.05)	43.2 ^c (+1.1)	0.6 M Na ₂ CO ₃ , in contact with the air (or not)
[6]		41.7 ^{ab} \pm 3	40.0 ^{ab} \pm 3.7	1 M Na ₂ CO ₃ , in contact with the air
[8]		43.9 ^c (-1.8)	42.1 ^c (-0.1)	1 M Na ₂ CO ₃ , in contact with the air (or not)
[8]		43.8 ^c (+3)	41.6 ^c (+5.6)	1.5 M Na ₂ CO ₃ , in contact with the air (or not)
Ref	E	E*	S(J/mol/K)	Medium (for E)
$\text{Np(V)/Np(IV) redox potential: NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-} + 2 \text{CO}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$				
[8]		0.124* \pm 0.06		I = 0, in contact with the air
[8]	0.46 \pm 0,05		-272 \pm 50	$\Delta\varepsilon = -0.03_5$, P _{CO₂} = 1 atm
[8]		0.553 ^{bc} (-0.029)		
[8]	0.247			0.3 M Na ₂ CO ₃ , pH 10.22, in contact with the air
[8]	0.234		-133	0.6 M Na ₂ CO ₃ , pH = 10.28 in contact with the air
[6]	0.1 \pm 0.2*			1 M Na ₂ CO ₃ , in contact with the air
[8]	0.244		-169	1 M Na ₂ CO ₃ , pH = 10.10 in contact with the air
[8]	0.228		-136	1.5 M Na ₂ CO ₃ , pH = 11.54 in contact with the air
$\text{Np(IV)/Np(III) redox potential: Np}(\text{CO}_3)_5^{6-} + e^- \rightleftharpoons \text{Np}(\text{CO}_3)_3^{3-} + 2 \text{CO}_3^{2-}$				
[6]	-1.32 \pm 0.1			1 M K ₂ CO ₃
[14]	-1.3 \pm 0.1			1 M K ₂ CO ₃
[14]	-1.2 \pm 0.1			2 M Na ₂ CO ₃

Table 1b: No evidence of the following complexes

Ref	lg K	*lg K'	Conditions
$Np^{4+} + 2 OH^- + 2 CO_3^{2-} \rightleftharpoons Np(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$			
[2]		< 42*	0.01 M (HCO ₃ + CO ₃), Na
[4]	45.69±0.44		0.01 M (HCO ₃ + CO ₃), Na
$Np^{4+} + 4 OH^- + CO_3^{2-} \rightleftharpoons Np(OH)_4CO_3^{2-}$			
[1]	53.04 ₅ ±0.01 ₅		0.15 to 2.2 M (NH ₄) ₂ CO ₃
[2]		< 46*	0.01 M (HCO ₃ + CO ₃), Na
[4]	53.05±0.02		0.1 to 2.2 M (NH ₄) ₂ CO ₃
$Np^{4+} + 4 OH^- + 2 CO_3^{2-} \rightleftharpoons Np(OH)_4(CO_3)_2^{4-}$			
[2]		< 48*	0.01 M (HCO ₃ + CO ₃), Na
[4]	53.07±0.44		0.01 M (HCO ₃ + CO ₃), Na
$Np^{4+} + 3 CO_3^{2-} \rightleftharpoons Np(CO_3)_3^{2-}$			
[2]	< 33,2	< 36*	0.01 M (HCO ₃ + CO ₃), Na
[3]	37±1.2		NaOH, in contact the with air
$Np^{4+} + 6 CO_3^{2-} \rightleftharpoons Np(CO_3)_6^{8-}$			
[2]		< 42*	0.01 M (HCO ₃ + CO ₃), Na

* Recalculated or estimated in this review or in reference [5]. We therefore slightly change some of our previous preliminary values [8] (see**).

** Best re-evaluated value and not a mean of those deduced from different treatment of the same experimental data (see*).

a Calculated or estimated in this review: the authors do not give this qualitative interpretation of their results.

b Questionable value or interpretation: the Np(CO₃)₅⁶⁻ stability seems to be overestimated.

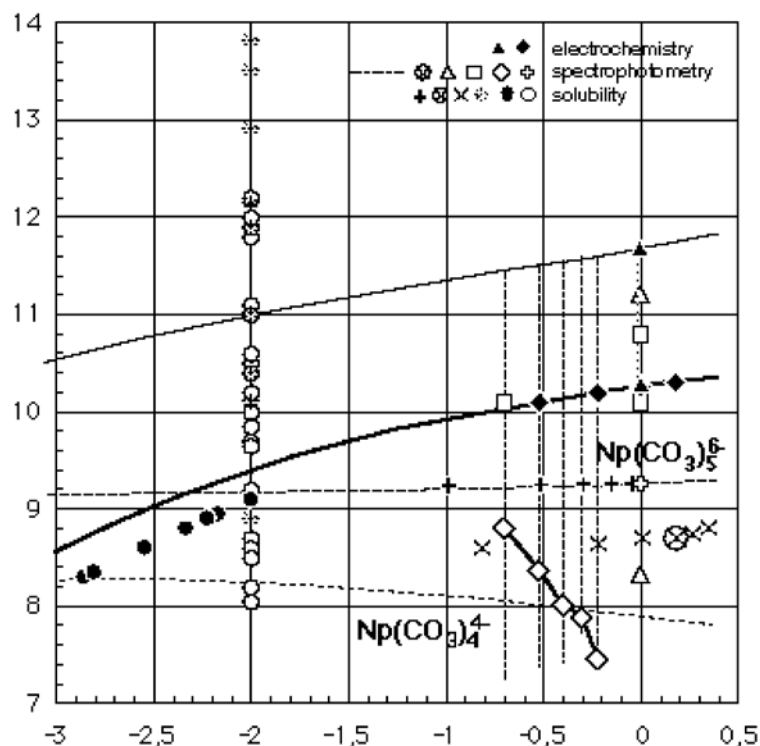
c Value calculated assuming equilibration with the air (see^b), the number in parenthesis is the difference between this value and the one using the P_{CO2} calculated in [8] from pH (questionable) measurements.

Table 2: Comparison of actinide complexation constants

The smaller lg₅ (21 to 26) values for Th [21, 22] and Ce have been re-evaluated [23], to more consistent ones. Th and Ce published experimental data [24] are in qualitative agreement with U, Np and Pu k₅ values, and with the existence of M(CO₃)₅⁶⁻ (M = Ce or Th) as the M(IV) carbonate limiting complex, even if questionable M(CO₃)₆⁸⁻ is proposed [24], and used later [25]. Available data induce to make the comparison in 3 M NaClO₄ medium. A critical review suggests that the values of k₅ are reliable for U, Np Pu; but that the ₅ value is reliable only for U and Pu. See table 1 for notations and notes.

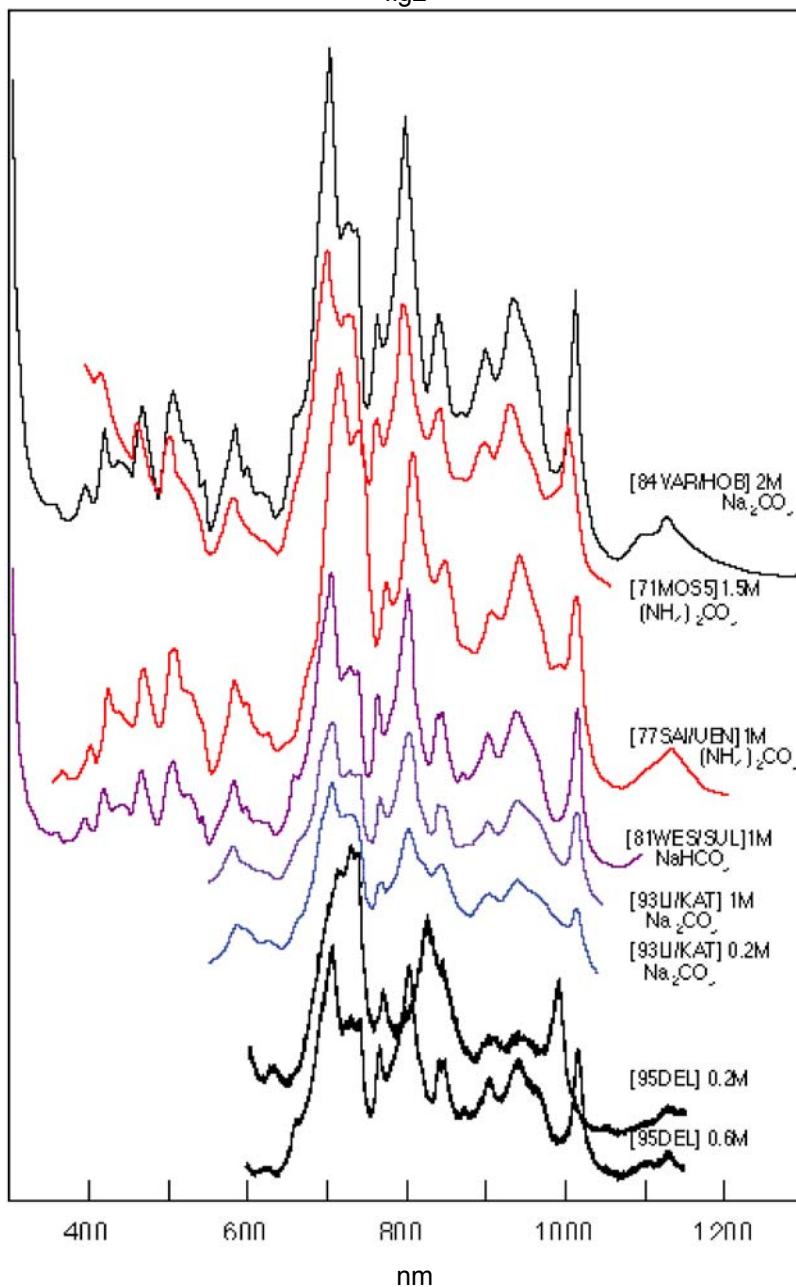
M	Ref	lg K (and not K')	lg K°	Δε	ε(Na ⁺ , M(CO ₃) ₅ ⁶⁻)	
$\beta_5: M^{4+} + 5 CO_3^{2-} \rightleftharpoons M(CO_3)_5^{6-}$ in 3 M NaClO₄						
Th	[21]		32.3			
U	[10]	36.86±0.55	34.1±0.10	-0.66±0.22	-0.30±0.15	
Np	[6] ^a	42.6±3.1	40 ^a ±3.7 ^a			
Np	[8]	41.4*±2.5	38±2	-0.89	-0.47±0.2	
Np	[8] [*]	42.7*±2	40.8*±4	-0.39*±0.02	0.03±0.2	
Np		36.3±2	0.5 lg(β ₅ ^U β ₅ ^{Pu})	-0.57±0.4	-0.18±0.4	(U Np Pu analogy)
Pu	[5]	35.8±1.3	33.8*±2	-0.48*±0.02	-0.06±0.22	
Am	[19]		40±2		calculated from [15] ^a	
$k_5: M(CO_3)_4^{4-} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons M(CO_3)_5^{6-}$						
U	[10]	3.34±0.2	-1.12±0.25	-0.13±0.11	-0.30±0.15	
Np	[8]		-0.98±0.20	0.44±0.05	0.27*±0.21	
Np	[8] ^{**}	2.9±1.3	-1.35**±0.17	-0.06**±0.36	-0.23**±0.41	
Pu	[18]		-1.0±0.2	0.9±0.1	0.73*±0.21	
Pu	[5]	2.25±0.29	-1.36**±0.09	0.11**±0.08	-0.06**±0.22	

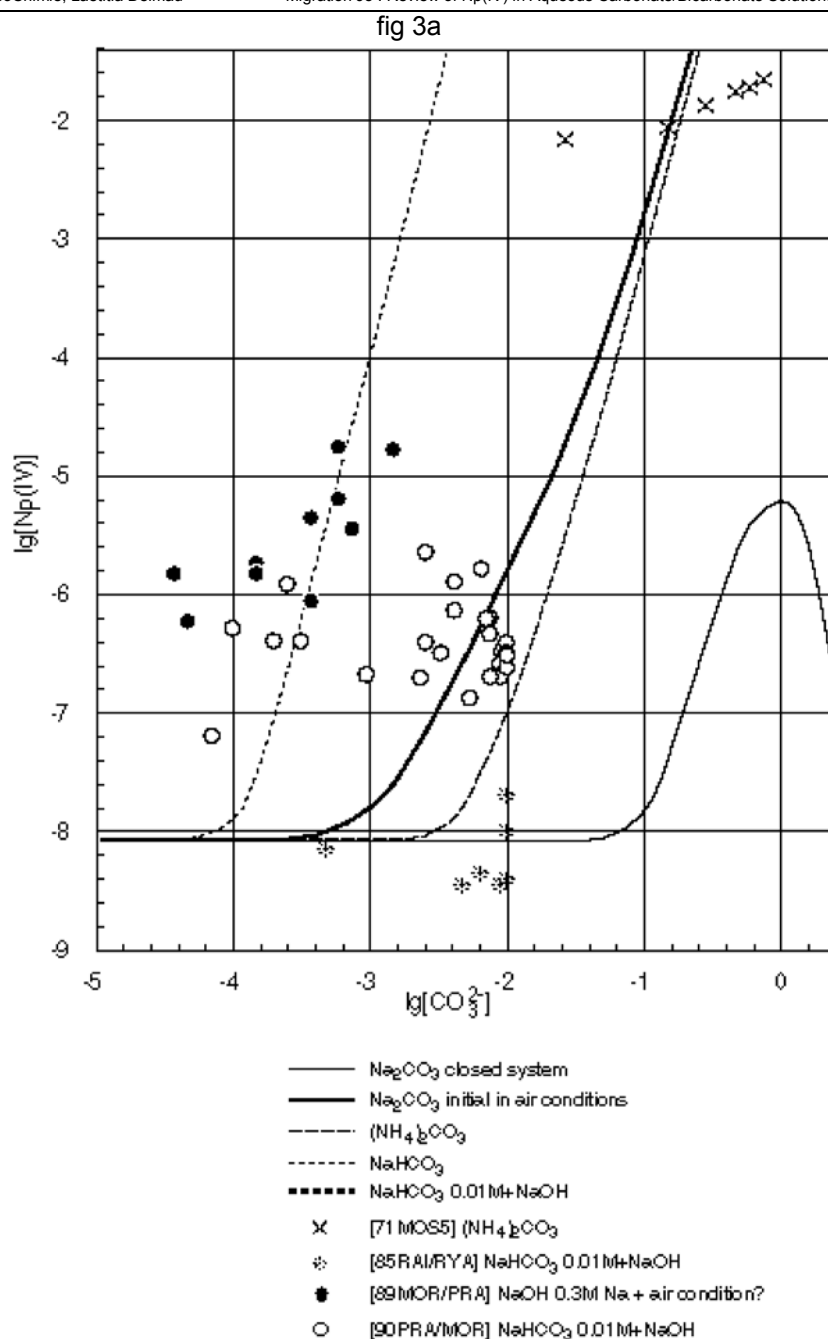
fig1



- Na_2CO_3
- Na_2CO_3 initial in air conditions
- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- NaHCO_3
- × ⊗ [71MOS5] $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- + ⊕ [77UENS/Al] $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
speciation here calculated
- ▲--- [79FED/PER] Na_2CO_3 1 M, in air conditions?
- △--- [81WES/SUL] NaHCO_3 pH=8.2 and
 Na_2CO_3 pH=11.3
- ⊖ [85RAVRYA] NaHCO_3 0.01 M+NaOH
- [89MOR/PRA] NaOH 0.3M Na+
air condition?
- [90PRA/MOR] NaHCO_3 0.01 M+NaOH
- [93LVKAT] Na_2CO_3 pH measured
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$ (gaz) titration
- ◇— half reaction
- ◆ Na_2CO_3 air conditions?

fig2





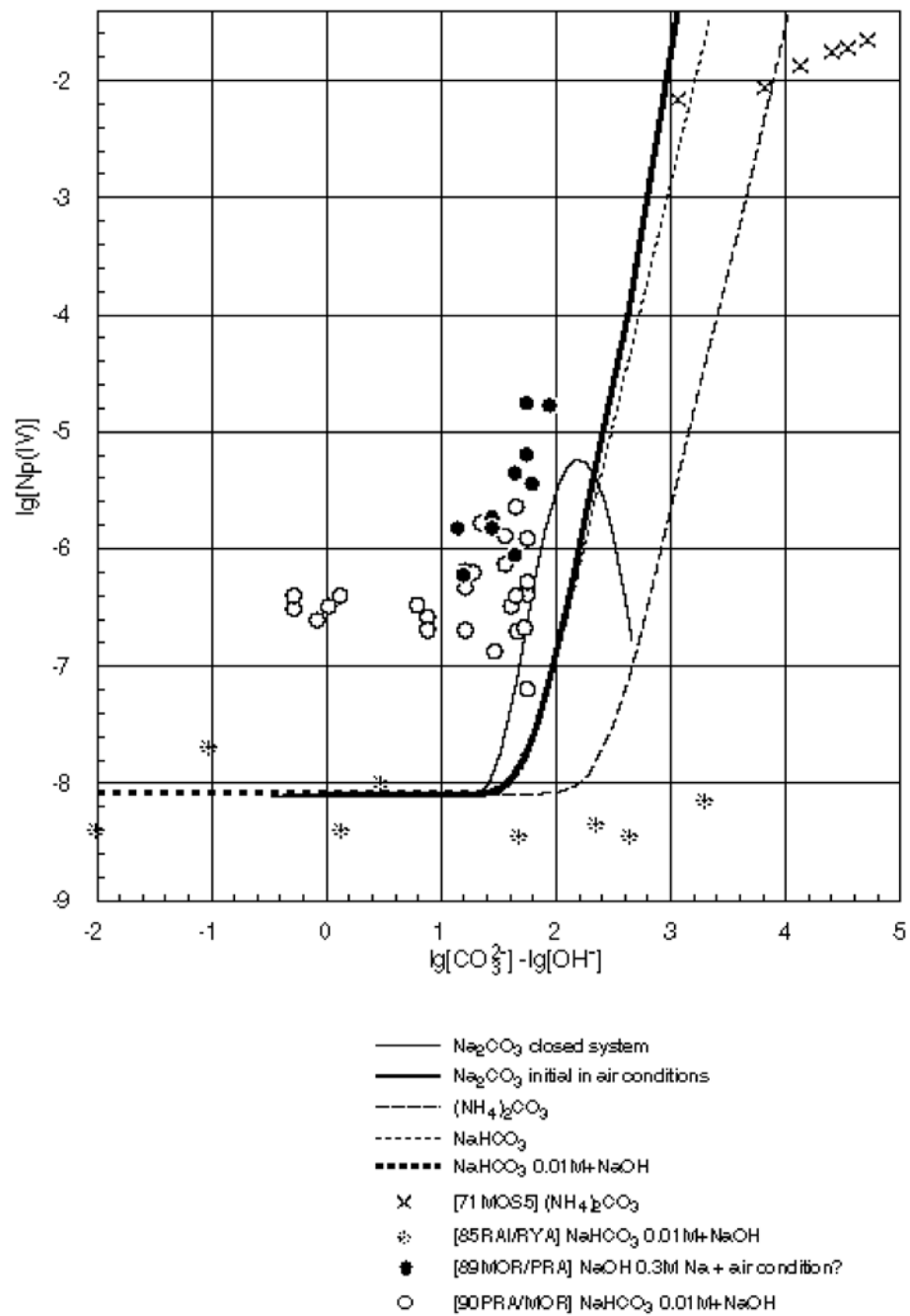


fig 4

Figure supplémentaire, fabriquée à partir du tableau 2
(ne faisant pas partie de la publication, présentée sur le poster à Migration'95)

