



05 Novembre 2012

IPNO-T-12-05

Thèse

Présentée par

LEGUAY Sébastien

*Pour obtenir le grade en Docteur en Sciences
De l'Université Paris Sud*

**Complexation des actinides (III, IV et V) par des
acides organiques**

UNIVERSITE PARIS-SUD
ÉCOLE DOCTORALE : MIPEGE
Institut de Physique Nucléaire d'Orsay

DISCIPLINE Chimie

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 05/11/2012

par

Sébastien LEGUAY

Complexation des actinides (III, IV et V) par des acides organiques

Directeur de thèse : Jean AUPIAIS

Directeur de recherche CEA
(CEA Bruyère-le-Chatel)

Composition du jury :

Président du jury : Pedro DE OLIVEIRA
Rapporteurs : Rémi BARILLON
Eric ANSOBORLO
Examineurs : Sergueï NIKITENKO
Claire LE NAOUR

Professeur (Université Paris Sud)
Professeur (Université de Strasbourg)
Directeur de recherche CEA (CEA Marcoule)
Directeur de recherche CNRS (ICSM, Marcoule)
Chargée de recherche CNRS (IPN Orsay)

RESUME

L'acquisition de données structurales et thermodynamiques relatives à des systèmes actinides (An(III), Pu(IV) Pa(V))–acides organiques polyfonctionnels (citrique, NTA, DTPA), en solution aqueuse, vise à une meilleure compréhension des interactions actinides-ligands essentielle à l'optimisation de procédés de séparation, de décorporation, et également à l'évaluation de la sûreté des sites de stockage de déchets radioactifs.

Le comportement du protactinium pentavalent à l'échelle des traces en présence des anions citrates et NTA a fait l'objet d'études systématiques par extraction liquide-liquide dans le système TTA/Toluène/HClO₄/NaClO₄/Pa(V)/ligands. Après avoir déterminé l'ordre limite des complexes (3 pour Pa(V)-Cit et 2 pour Pa(V)-NTA), les constantes de formation associées à chaque espèce ont pu être calculées.

L'étude multi-technique (électrophorèse capillaire et spectrofluométrie laser) sur la complexation des An(III) par le DTPA, réalisée à plusieurs pH, a permis de mettre en évidence la coexistence des complexes mono-protoné (AnHDTPA⁻) et déprotoné (AnDTPA²⁻) pour des solutions acides et faiblement acides. Une réinterprétation des données de la littérature, en considérant les deux complexes, a permis de faire converger les valeurs des constantes de complexation des espèces qui étaient jusqu'à maintenant dispersées. L'étude thermodynamique a ensuite été complétée par une étude théorique (calculs DFT). La structure des complexes protoné et non protoné et le mode de coordination du curium ont ainsi été établis.

L'étude exploratoire sur la complexation du Pu(IV) par le DTPA dans des conditions de pH proches du milieu biologique a nécessité le développement d'un protocole expérimental en trois étapes : protection de Pu(IV) contre l'hydrolyse avec NTA (pH faible), augmentation du pH vers des conditions neutres, compétition entre la complexation de Pu(IV) par le NTA et le DTPA. Les expériences préliminaires réalisées entre pH 1,5 et 3,5 par électrophorèse capillaire (EC-ICP-MS), semblent indiquer l'existence d'effet cinétique ou/et l'existence d'un complexe mixte. Les interprétations faites lors de cette étude exploratoire sont à confirmer.

ABSTRACT

A thorough knowledge of the chemical properties of actinides is now required in a wide variety of fields: extraction processes involved in spent fuel reprocessing, groundwater in the vicinity of radioactive waste packages, environmental and biological media in the case of accidental release of radionuclides. In this context, the present work has been focused on the complexation of Am(III), Cm(III), Cf(III), Pu(IV) and Pa(V) with organic ligands : DTPA, NTA and citric acid.

The complexation of pentavalent protactinium with citric and nitrilotriacetic acids was studied using liquid-liquid extraction with the element at tracer scale ($C_{Pa} < 10^{-10}M$). The order and the mean charge of each complex were determined from the analysis of the systematic variations of the distribution coefficient of Pa(V) as function of ligand and proton concentration. Then, the apparent formation constants related of the so-identified complexes were calculated.

The complexation of trivalent actinides with DTPA was studied by fluorescence spectroscopy (TRLFS) and capillary electrophoresis (CE-ICP-MS). The coexistence of the mono-protonated and non-protonated complexes ($AnHDTPA^-$ and $AnDTPA^{2-}$) in acidic media ($1.5 \leq pH \leq 3.5$) was shown unambiguously. Literature data have been reinterpreted by taking into account both complexes and a consistent set of formation constants of An(III)-DTPA has been obtained. The experimental study was completed by theoretical calculations (DFT) on Cm-DTPA system. The coordination geometry of Cm in $CmDTPA^{2-}$ and $CmHDTPA^-$ including water molecules in the first coordination sphere has been determined as well as interatomic distances..

Finally, a study on the complexation of Pu(IV) with DTPA was initiated in order to more closely mimic physiological conditions. A three-step approach was proposed to avoid plutonium hydrolysis: i/ complexation of Pu(IV) with (NTA) in order to protect Pu(IV) from hydrolysis (at low pH) ii/ increase of pH toward neutral conditions and iii/ competition between the complexation of Pu with NTA and with DTPA. The preliminary experiments performed with CE-ICP-MS in the pH range 1.5 - 3.5 tend to indicate kinetic effect or/and the presence of mixed complex.

REMERCIEMENTS

Je remercie Eric Simoni de m'avoir accueilli au sein du groupe radiochimie.

Je tiens également à remercier Rémi Barillon et Eric Ansoborlo, rapporteurs de cette thèse, pour le temps consacré à la lecture du manuscrit mais aussi, pour la qualité de leurs remarques qui m'ont permis de l'améliorer.

De même, j'adresse mes sincères remerciements à Pedro de Oliveira et Sergueï Nikitenko pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse. Ce fût un réel plaisir de répondre à leurs questions et d'entendre leurs observations de grandes qualités. Aussi, je tiens à remercier Pedro de Oliveira, avec qui j'ai eu la chance d'enseigner, pour son aide à l'obtention de mon postdoctorat.

J'adresse un grand merci aux personnes du groupe MSG du CEA de Bruyère-le-Châtel pour la qualité de leur accueil. A Christophe Moulin, chef du service RCE, et Fabien Pointurier, chef du groupe MSG, sans qui je n'aurais pas pu obtenir un libre accès à l'infrastructure dont j'avais besoin pour réaliser les mesures avec le couplage EC-ICP/MS. A ces remerciements, j'associe également Anne-Claire Pottin et Amélie Hubert pour avoir libéré du temps d'utilisation de l'ICP/MS mais aussi, pour leur soutien technique. Je remercie également Benoit Brunel avec qui j'ai partagé le coupage EC-ICP/MS pendant ces trois ans. Travailler au sein du groupe MSG a toujours été un immense plaisir pour moi! Merci à tous votre cordialité.

Bien évidemment, je remercie également l'ensemble des personnes du groupe Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire de Orsay. La liste des anciens, nouveaux et futurs stagiaires, thésards et titulaires est bien trop longue pour tenter une énumération exhaustive sans risquer un fâcheux oubli. Alors, très simplement, je vous adresse à tous un très grand merci avec une distinction toute particulière pour Nicole Tourne, notre secrétaire, qui, au quotidien, s'emploie pour faciliter le fonctionnement du groupe.

Aussi, pour leur contribution à ce travail, je tiens à remercier Jérôme Roques et Aurélie Jeanson.

J'adresse également mes sincères remerciements à Séna Hamadi pour son aide précieuse dans l'obtention d'une grande partie des résultats expérimentaux mais aussi, pour les nombreuses conversations conviviales riches et variées que nous avons pu partager durant ses longues journées de manipulations.

J'adresse un grand merci à Mickael Mendès et Sylvain Topin, les deux doctorants qui m'ont précédé, pour la qualité de leurs enseignements mais également, pour leur simplicité et leur gentillesse.

Aussi, je tiens à adresser mes sincères remerciements aux personness avec qui j'ai eu la chance de collaborer : Thomas. Vercouter (CEA Saclay), Philippe Moisy (CEA Marcoule), Dominique. Guillaumont (CEA Marcoule) et Manuel Miguiditchian (CEA Marcoule). Je remercie particulièrement Thomas et Philippe pour leurs précieux conseils scientifiques qui m'ont réellement permis d'améliorer la qualité de ma thèse et Thomas sans qui je n'aurais pas pu effectuer les mesures SLRT sur le curium. Aussi, je remercie fortement Dominique pour les calculs DFT.

Je remercie grandement les deux personnes qui m'ont suivi durant ces 3 ans de thèse et sans qui ce travail n'aurait jamais eu lieu.

- *Jean Aupiais, mon directeur de thèse, pour les nombreuses discussions scientifiques échangées mais également pour son enthousiasme qui m'a permis de toujours garder un esprit positif. Aussi, je le remercie de toujours s'être rendu disponible lorsque j'en avais besoin. Jean, je te remercie infiniment!*
- *Claire Le Naour, mon encadrante, tout d'abord, pour m'avoir accordé sa confiance malgré mes connaissances restreintes sur la chimie des actinides. Je la remercie également pour l'excellence de son encadrement, ses connaissances, sa rigueur et sa pédagogie ont été des facteurs essentiels dans l'aboutissement de cette thèse. Enfin, je la remercie pour le regard bienveillant dont elle a fait preuve durant ces 3 années. Claire, je ne te remercierai jamais assez!*

Je tiens également à remercier ma famille pour son soutien durant ces longues années d'études. A ces remerciements, j'associe Botoum Hy pour avoir su accepter les raisons pour lesquelles je me suis parfois montré indisponible mais aussi pour m'avoir toujours encouragé à poursuivre cette thèse.

SOMMAIRE

Liste des symboles et abréviationsX

LISTE DES FIGURESxiv

LISTE DES TABLEAUXxx

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I - Complexation du protactinium pentavalent par des acides organiques.....9

I.1 Contexte et présentation du protactinium.....11

I.1.1 Généralités.....11

I.1.2 Protactinium en solution aqueuse.....12

I.1.2.1 Hydrolyse.....12

I.1.2.2 Complexation de Pa(V) à l'échelle des traces par des acides organiques.....14

I.2 Formalisme de Rydberg et extraction de Pa(V) par la TTA (2-thényltrifluoroacétone)17

I.2.1 Etude thermodynamique par extraction liquide-liquide.....17

I.2.2 Notations de Pa(V) aquo.....20

I.2.3 Constantes de formation21

I.3	Protocoles expérimentaux et matériel.....	24
I.3.1	Extraction liquide-liquide.....	24
I.3.1.1	Phases organiques.....	24
I.3.1.2	Phases aqueuses.....	25
I.3.1.3	Equilibre de partage.....	27
I.3.2	Mesure pcH.....	29
I.3.3	Exploitation des résultats expérimentaux : principe.....	29
I.4	Complexation de Pa(V) par l'acide citrique.....	30
	Introduction.....	30
I.4.1	Constantes d'acidité de l'acide citrique.....	32
I.4.2	Etude thermodynamique.....	35
I.4.2.1	Courbe d'extraction et ordre limite du complexe.....	35
I.4.2.2	Réversibilité.....	37
I.4.2.3	Influence du pcH.....	38
I.4.2.4	Caractérisation des espèces Pa(V)-Cit présentes en solution.....	40
I.4.2.5	Constantes apparentes de complexation.....	47
I.4.2.6	Structures probables des complexes.....	50
I.4.3	Grandeurs thermodynamiques.....	52
I.4.3.1	Effet de la température sur le coefficient de distribution de Pa(V).....	52
I.4.3.2	Détermination des grandeurs thermodynamiques.....	53
I.4.4	Discussion : comparaison avec la littérature.....	56
I.5	Complexation de Pa(V) par le NTA.....	57
I.5.1	Constantes d'acidité de l'acide nitrilo-triacétique.....	59
I.5.2	Etude thermodynamique.....	63
I.5.2.1	Courbe d'extraction et ordre limite du complexe.....	63
I.5.2.2	Influence du pcH.....	65
I.5.2.3	Caractérisation des espèces Pa(V)-Cit présentes en solution.....	66
I.5.2.4	Constantes de complexation.....	72
I.5.2.5	Discussion : comparaison avec les autres actinides.....	74

Conclusion - Résumé.....	77
--------------------------	----

CHAPITRE II – Complexation des actinides trivalents par le DTPA79

Introduction	81
--------------------	----

II.1 Acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA).....	82
--	----

II.1.1 Constantes d'acidité.....	83
----------------------------------	----

II.1.2 An(III)/DTPA.....	85
--------------------------	----

II.2 Protocoles expérimentaux.....	88
------------------------------------	----

II.2.1 Mesures d'acidité.....	88
-------------------------------	----

II.2.2 Spectrofluorimétrie Laser (SLRT).....	88
--	----

II.2.3 Electrophorèse capillaire couplée à un spectromètre de masse (EC-ICP-MS).....	89
--	----

II.3 Etude thermodynamique.....	91
---------------------------------	----

II.3.1 Notations.....	91
-----------------------	----

II.3.2 Etude du système Cm(III)-DTPA par SLRT.....	93
--	----

II.3.2.1 Spectre de fluorescence et effet du milieu.....	93
--	----

II.3.2.2 Influence du p <i>H</i> sur la complexation de Cm ³⁺ par le DTPA.....	95
---	----

II.3.2.3 Détermination des constantes de formation des complexes Cm(III)-DTPA....	99
---	----

II.3.2.4 Détermination des grandeurs thermodynamiques.....	101
--	-----

II.3.3 Evolution des constantes de formation le long de la série des actinides trivalents : Etude par EC-ICP-MS.....	104
--	-----

II.3.3.1 Description des électrophérogrammes.....	104
---	-----

II.3.3.2 Mobilités électrophorétiques limites.....	105
--	-----

II.3.3.3 Détermination des constantes de complexation.....	107
--	-----

II.3.4 Discussion.....	110
------------------------	-----

II.4 Etude structurale.....	112
II.4.1 Théories utilisées pour effectuer les calculs.....	112
II.4.2 Résultats.....	113
II.5 Conclusion-Résumé.....	117
CHAPITRE III – Etude exploratoire de la complexation de Pu(IV) par le DTPA.....	121
Introduction	123
III.1 Chimie en solution du plutonium.....	125
III.1.1 Généralité.....	125
III.1.2 Oxydo-réduction de Pu(IV).....	125
III.1.3 Hydrolyse de Pu(IV).....	126
III.2 Mise en place du protocole expérimental.....	129
III.2.1 Protection de Pu(IV) vis-à-vis de l'hydrolyse.....	129
III.2.2 Compétition entre le DTPA et le NTA.....	131
III.3 Partie expérimentale.....	133
III.3.1 Mesures de l'acidité.....	133
III.3.2 Mesures EC-ICP-MS.....	133
III.3.3 Mesures en spectrophotométrie (U(IV)).....	135
III.4 Résultats expérimentaux.....	135
III.4.1 Caractérisation du (ou des) complexe(s) Pu(IV)-DTPA.....	135
III.4.2 Caractérisation de l'espèce Pu(IV)-NTA.....	136
III.4.3 Compétition entre DTPA et NTA pour la complexation de Pu(IV)...	138
III.4.3.1 Description des électrophérogrammes.....	138

III.4.3.2 Hypothèse 1 : formation d'un complexe mixte.....	139
III.4.3.3 Hypothèse 2 : Effet cinétique.....	142
III-5 Conclusion-Résumé.....	147
CONCLUSION GENERALE	149
BIBLIOGRAPHIE	155
ANNEXE	171

Liste des symboles et abréviations

Acronymes

DTPA	acide diéthylènetriaminepentaacétique
EDTA	acide diéthylènediaminetétraacétique
NTA	acide nitrilotriacétique
Cit	acide citrique
Ox	acide oxalique
TTA	thényltrifluoroacétone
TIS	Théorie des Interactions Spécifiques

Symboles

H_pL	forme neutre du ligand organique acide
p	nombre de protons impliqués dans l'espèce neutre du ligand.
$H_iL^{-(p-i)}$	forme du ligand contenant i protons
l	nombre de ligands dans le complexe mononucléaire
y	nombre de protons ou d'hydroxyles dans un complexe métallique selon le formalisme de Rydberg
y'	de protons ou d'hydroxyles dans un ion métallique moléculaire selon le formalisme de Rydberg
indice m	grandeur exprimée en unité molale
indice M	grandeur exprimée en unité molaire

P	facteur de conversion molale-molaire
exposant 0	grandeur thermodynamique dans les conditions standard
I	force ionique en concentration molale.
μ	force ionique en concentration molaire
Ka_i	constante de dissociation des ligands organiques acides $H_iL^{-(p-i)} \Leftrightarrow H_{i-1}L^{-(p+1-i)} + H^+$
K_l	constante de formation d'un complexe selon l'équilibre $ML_{l-1}^{(n-(l-1)p)} + L^{-p} \Leftrightarrow ML_l^{(n-lp)}$
β_l^{cond}	constante cumulative de formation d'un complexe selon l'équilibre $M^{n+} + l L^{-p} \Leftrightarrow ML_l^{(n-p)}$
$\beta_{l,i}$	constante apparente de formation d'un complexe constitué de l ligands avec i protons selon l'équilibre $M^{n+} + l L^{-p} + iH^+ \Leftrightarrow MH_iL_l^{(n+i-lp)}$
$\beta_{l,i,y} =$	constante de formation cumulatif utilisant le formalisme de Rydberg selon l'équilibre $MH_{-y} + l \cdot H_i \text{Cit} + (y'+(i-p)-y)H^+ \Leftrightarrow Pa(H_p \text{Cit})_l H_{-y}$
K_H	constante d'acidité d'un complexe selon l'équilibre $MHL^{(n-p+1)} \Leftrightarrow ML^{(n-p)} + H^+$
$\Delta\varepsilon$	variation stoechiométrique des coefficients d'interaction spécifique
A	coefficient de Debye-Hückel
B	second coefficient de Debye-Hückel
a_i	distance minimale d'approche
ΔG	variation d'enthalpie libre.
ΔS	variation d'entropie (entropie de réaction).
ΔH	variation d'enthalpie (enthalpie de réaction).

T	température en Kelvin.
Δz^2	variation stoechiométrique du carré des charges des espèces
C_k	concentration analytique d'une espèce k, quelle que soit sa forme
[k]	concentration à l'équilibre d'une forme chimique de l'espèce k
x_k	fraction molaire de l'espèce k.
α_{H_iL}	inverse de fraction molaire de l'espèce $H_iL^{-(p-i)}$.
$\langle l_{org} \rangle$	nombre moyen de ligands par atome métallique impliqués dans une espèce présente en phase organique.
$\langle l_{aq} \rangle$	nombre moyen de ligands par atome métallique impliqués dans une espèce présente en phase aqueuse.
$\langle x_{org} \rangle$	nombre moyen de molécules d'extractant par atome métallique impliquées dans une espèce présente dans la phase organique.
$\langle x_{aq} \rangle$	nombre moyen de molécules d'extractant par atome métallique impliquées dans une espèce présente dans la phase aqueuse.
N	degré d'oxydation de l'ion métallique
n	charge globale de l'ion métallique moléculaire.
D	coefficient de distribution globale de l'espèce métallique entre une phase aqueuse et une phase organique.
$P_{l,x,N}$	coefficient de distribution individuelle de chaque espèce métallique.
z	nombre de molécules d'eau contenues dans un complexe métallique.
μ_g	mobilité électrophorétique globale.

μ_{ep}	mobilité électrophorétique individuelle de chaque espèce.
μ_{eo}	mobilité électroosmotique.
V	tension imposée pour la séparation.
λ	longueur d'onde.
τ_{obs}	temps de vie de fluorescence mesuré d'une espèce.
$F_k(\lambda)$	intensité de fluorescence de l'espèce k mesurée à la longueur d'onde λ .

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I - Complexation du protactinium pentavalent par des acides organiques

- Figure I-1** : Diagramme de répartition des espèces de Pa(V) ($C_{\text{Pa(V)}} = 10^{-10}$ M) dans une solution de force ionique 3,0 M (Na,H)ClO₄, à 25 °C.....14
- Figure I-2** : Exemple d'acide α -hydroxylé : l'acide tartrique.....15
- Figure I-3** : Structure du complexe $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ [11MEN].....16
- Figure I-4** : Acide éthylènediaminotétraacétique (EDTA).....16
- Figure I-5** : Structure du complexe neutre PaDTPA [10MENb].....17
- Figure I-6** : Variation du coefficient de distribution du protactinium(V) à différentes concentrations de TTA (dans le benzène) réalisées à 25 °C, $C_{\text{TTA}} = 0,1$ M ; $\mu = 3,0$ M (Na,H)ClO₄ en fonction de la concentration de phosphate [67GUI]. Courbes : 1) $[\text{H}^+] = 3$ N ; 2) $[\text{H}^+] = 2$ M ; 3) $[\text{H}^+] = 1,5$ N et 4) $[\text{H}^+] = 1,0$ M.....23
- Figure I-7** : Schéma de séparation de $^{232}\text{Th}/^{233}\text{Pa}$ [10MEN].....26
- Figure I-8** : Spectre γ d'une fraction éluée de ^{233}Pa entre 50 et 500 keV pour un temps de comptage de 100 secondes.....27
- Figure I-9** : Formule semi-développée de l'acide citrique.....31
- Figure I-10** : Diagramme de répartition des espèces de l'acide citrique dans une solution de force ionique 3,0 M (Na,H)ClO₄, à 25 °C.....34
- Figure I-11** : Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide citrique ($\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄, pcH = 1,8, T = 25°C et $C_{\text{TTA}} = 5 \cdot 10^{-2}$ M).....36
- Figure I-12** : Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) obtenu par extraction directe

et retour, en fonction de la concentration d'acide citrique ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $\text{pH} = 1,8$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....38

Figure I-13 : Variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de $[\text{H}_3\text{Cit}]$ à plusieurs acidités ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....39

Figure I-14 : Variations des logarithmes des coefficients de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration de protons libres en présence de différentes concentrations de H_3Cit : 1)- $0,1 \text{ M}$; 2)- 2.10^{-2} M ; 3)- 5.10^{-3} M ; 4)- 2.10^{-3} M ; 5)- 5.10^{-4} M ; 6)- 1.10^{-4} M et 7)- 0 M . ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $\text{pH} = 1,8$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....41

Figure I-15.a : Variation de D de Pa(V) en fonction de C_{Cit} ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $\text{pH} = 2,2$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....44

Figure I-15.b : Variation de $D_0/D-1$ de Pa(V) en fonction de C_{Cit} ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $\text{pH} = 2,2$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....44

Figure I-16.a : Variation de D de Pa(V) en fonction de C_{Cit} ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $\text{pH} = 1,00$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....44

Figure I-16.b : Variation de $D_0/D-1$ de Pa(V) en fonction de C_{Cit} ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $\text{pH} = 1,00$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....44

Figure I-17.a : Variation de D de Pa(V) en fonction de la concentration totale en acide citrique ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$, $\text{pH} = 0,30$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....45

Figure I-17.b : Variation de $D_0/D-1$ du Pa(V) en fonction de la concentration totale en acide citrique ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$, $\text{pH} = 0,30$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....45

Figure I-18 : Variations des constantes de formation conditionnelles (eq. I-32, I-33 et I-34) des complexes (1:1) en noir, (1:2) en rouge et (1:3) en bleu ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $T = 25^\circ\text{C}$).....46

Figure I-19 : Ajustement des constantes conditionnelles $\sum_{y=4}^{y=5} \beta_{1,3,y}^{\text{cond}}$, $\sum_{y=5}^{y=6} \beta_{2,3,y}^{\text{cond}}$ et $\beta_{3,3,7}^{\text{cond}}$ respectivement par les relations I-46 (noir), I-47 (rouge) et I-48 (bleu) pour l'obtention des constantes apparentes de complexation des complexes Pa(V)/Cit ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $T = 25^\circ$).....49

Figure I-20 : Variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide citrique à 10, 25, 37 et 60 °C. ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $\text{pH} = 1,8$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....	52
Figure I-21 : Variation des constantes de formation des complexes d'ordre 1 (en noir), 2 (en rouge) et 3 (en bleu) et leur ajustement par la loi de Van't Hoff ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$ et $\text{pH} = 1,8$).....	54
Figure I-22 : Acide nitrilotriacétique.....	58
Figure I-23 : Variation de $[\text{pKa}_1 + \Delta z^2 \times D - \varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-).I]$ en fonction de la force ionique à 25°C	61
Figure I-24 : Variation de $[\text{pKa}_2 + \Delta z^2 \times D + \varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-).I]$ en fonction de la force ionique à 25°C	61
Figure I-25 : Variation de $[\text{pKa}_3 + \Delta z^2 \times D - \varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-).I]$ en fonction de la force ionique à 25°C	61
Figure I-26 : diagramme de répartition des espèces de l'acide nitriloacétique dans une solution de force ionique $3,0 \text{ M (Na,H)ClO}_4$, à 25°C	63
Figure I-27 : Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale de NTA ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $\text{pH} = 1,5$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....	64
Figure I-28 : Variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction $[\text{H}_4\text{NTA}^+]$ à plusieurs acidités ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....	65
Figure I-29 : Variations de $\log D$ en fonction de $\log [\text{H}^+]$ de Pa(V) en présence de différentes concentrations de H_4NTA^+ : 1- 10^{-3} M ; 2- 6.10^{-4} M ; 3- 6.10^{-5} M ; 4- 0 M . ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $\text{pH} = 1,8$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....	67
Figure I-30 : Variation de $D_0/D-1$ de Pa(V) en fonction de la concentration totale de NTA ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $\text{pH} = 1,0$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....	70
Figure I-31 : Variations des constantes de formation conditionnelles des complexes (1:1) en	

noir, (1:2) en rouge ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTPA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....71

Figure I-32 : Ajustement des constantes conditionnelles $\beta_{1,4,6}^{\text{cond}}$ et $\beta_{2,4,8}^{\text{cond}}$ 73

Figure I-33 : Diagramme de répartition de Pa(V) ($C_{\text{Pa(V)}} = 10^{-12} \text{ M}$ en présence d'acide citrique ($\mu = 3,0 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 2,2$).....78

Figure I-34 : Diagramme de répartition de Pa(V) ($C_{\text{Pa(V)}} = 10^{-12} \text{ M}$ en présence d'acide nitrilotriacétique ($\mu = 3,0 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 2,2$).....78

CHAPITRE II - Complexation des actinides trivalents par le DTPA

Figure II-1 : Acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA).....83

Figure II-2 : Diagramme de répartition des formes du ligand DTPA en fonction du pH à force ionique 0,1 M et à $T = 25^\circ\text{C}$85

Figure II-3 : Spectres de fluorescence de Cm^{3+} aquo en noir et du complexe Cm(III)-DTPA en rouge, enregistrés en milieu NaCl 0,1 M ($[\text{Cm(III)}] = 7.10^{-10} \text{ M}$).....93

Figure II-4 : Spectres de fluorescence de Cm(III) ($C_{\text{Cm(III)}} \approx 7.10^{-10} \text{ M}$), mesurés avec : $\lambda_{\text{exc}} = 398,2 \text{ nm}$ en milieu (Na,H)Cl 0,1 M, $T = 25^\circ\text{C}$, à $0 \text{ M} < C_{\text{DTPA}} < 5.10^{-4} \text{ M}$ et $\text{pH} = 1,42$ (a) ou 2,72 (b).....95

Figure II-5 : Variations de l'intensité de fluorescence de Cm(III) à : $\lambda = 608 \text{ nm}$ (a) et $\lambda = 594 \text{ nm}$ (b) en fonction de la concentration totale de DTPA. Les points expérimentaux sont représentés en vert et l'ajustement par la relation II-18 en rouge. ($\lambda_{\text{exc}} = 398,2 \text{ nm}$, $\text{pH} = 2.72$; 0,1 M (Na,H)Cl et 25°C).....97

Figure II-6 : Variation de la constante de formation conditionnelle de $\log(\beta_{4,n}^{\text{cond}})$ des complexes Cm(III)-DTPA en fonction du pH ($\mu = 0,1 \text{ M (Na,H)Cl}$; $T = 25^\circ\text{C}$).....98

Figure II-7 : Variation de $\beta_{4,n}^{\text{cond}}$ en fonction de la concentration de protons libres (en milieu 0.1 M (Na,H)Cl à 25°C).....100

Figure II-8 : répartition des espèces du curium trivalent à l'échelle des traces ($C_{\text{Cm(III)}} = 10^{-9}$ M) en présence de DTPA à 1.10^{-2} M (en milieu 0.1 M (Na,H)Cl à 25 °C)...	100
Figure II-9 : Variations des constantes de formation de Cm(III)-DTPA en fonction de $1/T$: à pcH 1,42 (cercles pleins) et pcH 2,72 (cercles creux), et leur ajustement par la loi de Van't Hoff (rouge).....	102
Figure II-10 : Electrophérogrammes de Am(III) (noir), Cm(III) (vert) et Cf(III) (rouge) ($\mu = 0,1$ M (Na,H)Cl, $T = 25^{\circ}\text{C}$ et pcH = 1,42).....	104
Figure II-11 : Variation de la mobilité électrophorétique globale de : Am(III) en noir, Cm(III) en vert et Cf(III) en rouge, en fonction de la concentration totale en DTPA ($\mu = 0,1$ M, $T = 25^{\circ}\text{C}$ et pcH = 1,92).....	108
Figure II-12 : Variations de $\log(\beta^{\text{cond}} \times \alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}})$ en fonction du pcH (milieu 0,1 M à 25 °C avec différentes méthodes).....	111
Figure II-13 : Evolution de la constante de formation des complexes AnDTPA^{2-} avec le numéro atomique.....	112
Figure II-14 : Structure du complexe CmDTPA^{2-} après optimisation de géométrie. Les atomes sont symbolisés par des sphères : rouges pour l'oxygène, vertes pour Cm^{3+} , grises pour le carbone, blanches pour les protons et bleus pour l'azote.....	113
Figure II-15 : Variation d'énergie entre CmDTPA^{2-} et CmHDTPA^{-} pour les structures protonées les plus stables : 1/ lorsque le proton est placé sur un oxygène, 2/ lorsque le proton est placé sur l'azote. (le proton acide est représenté en rose).....	114

CHAPITRE III - Etude exploratoire de la complexation de Pu(IV) par le DTPA

Figure III-1 : Potentiels formels de différents couples d'oxydo-réduction du plutonium (potentiel de référence = potentiel de l'électrode normal à hydrogène) pour $T = 25^{\circ}\text{C}$ en solution : a) 1 M HClO_4 ; b) 1 M HCl et c) 1 M HNO_3 [06CLA].....	126
---	-----

Figure III-2 : Diagramme de répartition de Pu(IV) à l'échelle des traces (2.10^{-9} M) en milieu (K,H)NO ₃ 0,1 M et à 25 °C.....	128
Figure III-3 : Diagramme de répartition de Pu(IV) ($C_{Pu(IV)} = 2.10^{-9}$ M) à pcH 1,42 et à 25°C en présence de NTA (milieu 0,1 M (K,H)NO ₃).....	130
Figure III-4 : Estimation du diagramme de répartition de Pu(IV) ($C_{Pu(IV)} = 2.10^{-9}$ M) en fonction de la concentration de DTPA dans un milieu $\mu = 0,1$ M (K,H)NO ₃ , $C_{NTA} = 2.10^{-4}$ M à 25°C.....	132
Figure III-5 : Mobilité électrophorétique du complexe Pu(DTPA) ⁻ en milieu 0,1 M (K,H)NO ₃ , T = 25 °C, $C_{DTPA} = 10^{-3}$ M et $C_{Pu(IV)} = 1,7.10^{-9}$ M à différents pcH. Résultats obtenus pour une poussée de 0,8 psi et une tension de 8 kV.....	136
Figure III-6 : Pics de migration du complexe Pu(NTA) ₂ ²⁻ obtenus en mode cationique pour des solutions de composition : $C_{Pu(IV)} = 1,7.10^{-9}$ M, $\mu = 0,1$ M (K,H)NO ₃ , pcH = 1,42, à 25 °C avec une poussée de 0,8 psi, une tension de 8 kV. a/ $C_{NTA} = 5.10^{-3}$ M et b/ $C_{NTA} = 2.10^{-4}$ M.....	137
Figure III-7 : Pics de migration de Pu(IV) obtenus en mode cationique pour des solutions de composition : $C_{Pu(IV)} = 1,7.10^{-9}$ M ; $\mu = 0,1$ M (K,H)NO ₃ ; $C_{NTA} = 2.10^{-4}$ M et différentes concentrations de DTPA (pcH = 1,42 ; à T = 25°C ; poussée : 8 psi, Tension : 8 kV).....	138
Figure III-8 : Spectre d'absorption de U(IV) en présence de 6.10^{-3} M de NTA et $0 \text{ M} < C_{DTPA} < 3.10^{-3}$ M ($\mu = 0,1$ M (Na,H)Cl); T = 25°C ; $C_{U(IV)} = 9,4.10^{-4}$ M et pcH = 2,12).....	141
Figure III-9 : Schéma de la séparation entre les complexes Pu(NTA) ₂ ²⁻ (en bleu) et Pu(DTPA) ⁻ (en rouge), les concentrations de DTPA ⁵⁻ et NTA ³⁻ sont strictement identiques à chaque instant (t) en tout point du capillaire.....	143
Figure III-10 : Electrophérogrammes normalisés des complexes Pu(NTA) ₂ ²⁻ et Pu(DTPA) ⁻ enregistré avec différentes concentrations de DTPA ($\mu = 0,1$ M (Na,H)Cl) ; T = 25°C ; $C_{NTA} = 2.10^{-4}$ M ; $C_{Pu(IV)} = 2.10^{-9}$ M et pcH = 1,42).....	144
Figure III-11 : Electrophérogramme normalisé de Pu(IV) enregistré dans les conditions suivantes : $C_{DTPA} = 5.10^{-6}$ M, $\mu = 0,1$ M (Na,H)Cl); T = 25°C ; $C_{NTA} = 2.10^{-4}$ M; $C_{Pu(IV)} = 1,7.10^{-9}$ M et pcH = 1,42.....	145

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I - Complexation du protactinium pentavalent par des acides organiques

Tableau I-i : Constantes d'hydrolyse de Pa(V) en milieu NaClO ₄ ($\mu = 3,0$ M) [03JAU].....	13
Tableau I-ii : Durées d'agitation pour le système Pa/TTA/toluène/H ₂ O/Na ₂ SO ₄ /NaClO ₄ /HClO ₄ [07DIG].....	28
Tableau I-iii : Valeurs thermodynamiques standard (298 K, I = 0 M et P = 1 bar) et à 3 M associées à chaque équilibre de protonation des ions citrates.....	33
Tableau I-iv : Constantes d'acidité de l'acide citrique à force ionique nulle (K_{ai}°) et à 3,5 m ($K_{ai(m)}$) (NaClO ₄) en unité molaire à plusieurs températures.....	35
Tableau I-v : Tableau récapitulatif des charges identifiées pour les complexes Pa(V)-Cit.....	42
Tableau I-vi : Valeurs des constantes de formation conditionnelles pour le système Pa(V)-Cit ($\mu = 3$ M (Na,H)ClO ₄ ; $0,30 < pcH < 2,60$; T = 25°C).....	45
Tableau I-vii : Complexes Pa(V)-Cit présents dans les conditions expérimentales de l'étude ($\mu = 3$ M (Na,H)ClO ₄ ; $0,30 < pcH < 2,60$; T = 25°C).....	47
Tableau I-viii : Equilibres considérés pour déterminer les constantes de formation apparentes des complexes Pa(V)-Cit.....	48
Tableau I-ix : Constantes de formation des complexes Pa(V)-Cit déterminées dans cette étude ($\mu = 3$ M (Na,H)ClO ₄ et T = 25°C).....	50
Tableau I-x : Tableau récapitulatif des espèces Pa(V)-Cit retenues dans cette étude.....	51
Tableau I-xi : Constantes de formation des complexes Pa(V)/Cit d'ordre 1, 2 et 3 dans un milieu (Na,H)ClO ₄ 3 M	53

Tableau I-xii : Grandeurs thermodynamiques associées à la formation des complexes Pa(V)-Cit à $\mu = 3 \text{ M (NaClO}_4\text{)}$	55
Tableau I-xiii : Constantes de formation des complexes (1:1) An-Cit des actinides à différents degrés d'oxydation.....	57
Tableau I-xiv : Valeurs des 3 premières constantes d'acidité extraites des travaux de Thakur et al. [06MAT, 07THA] en milieu $(\text{Na,H})\text{ClO}_4$ à plusieurs forces ioniques à 25°C	60
Tableau I-xv : Valeurs thermodynamiques associées à chaque équilibre de protonation du NTA, calculs réalisés à partir des valeurs expérimentales de Thakur et al. [07THA] et *[75LAG].....	62
Tableau I-xvi : Tableau récapitulatif des espèces Pa(V)-NTA envisagées.....	68
Tableau I-xvii : Valeurs des constantes de formation conditionnelles pour le système Pa(V)-NTA ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $0,30 < \text{pCH} < 2,60$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{NTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$).....	70
Tableau I-xviii : Constantes de formation des complexes Pa(V)-NTA ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$ et $T = 25^\circ\text{C}$).....	73
Tableau I-xix : Constantes de formation apparentes, des complexes An-NTA issues de la littérature ($20 \leq T \leq 25^\circ\text{C}$) et celles issues de ce travail.....	75
Tableau I-xx : Tableau récapitulatif des constantes de formation des complexes Pa(V)-Cit (surligné en jaune) et Pa(V)-NTA (surligné en vert) déterminées dans cette étude.....	77

CHAPITRE II - Complexation des actinides trivalents par le DTPA

Tableau II-i : Constantes d'acidité du DTPA extraites du travail de: Moeller et Thompson [69MOE] en (a), Lektman et al. en (b), la moyenne de Letkman et al. [79LET] et Mentasty et al. [74MEN] en (c) et corrigées en température grâce aux valeurs de la variation d'enthalpie déterminées par Moeller and Thompson (d).....	84
Tableau II-ii : Constantes conditionnelles de formation de Cm(III)-DTPA obtenues par SRLT à	

différents μ ($\mu = 0,1 \text{ M}$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).....	98
Tableau II-iii : Constantes de formation des complexes Cm-DTPA pour différentes valeurs de μ et températures.....	102
Tableau II-iv : Paramètres thermodynamiques relatifs à la complexation de An(III) par le DTPA en milieu $(\text{Na,H})\text{Cl}$ $0,1 \text{ M}$ et $(\text{Na,H})\text{ClO}_4$, $0,5 \text{ M}$ a: Rizkalla et al. [89RIZ].....	103
Figure II-v : Mobilités électrophorétiques des complexes An-DTPA mesurées à plusieurs μ ($\mu = 0,1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$) *valeurs déterminées par extrapolation avec un ajustement sigmoïdale des mobilités expérimentales de Cf^{3+}	106
Tableau II-vi : Constantes de formation apparentes des complexes An(III)-DTPA ($\mu = 0,1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$).....	110
Figure II-vii : Distances des liaisons Cm-O et Cm-N calculées pour les complexes $\text{Cm}(\text{DTPA})^{2-}$ et $\text{Cm}(\text{HDTPA})^-$ des structures 1 et 2.....	115
Tableau II-viii : Distances des liaisons Cm-O et Cm-N calculées pour les complexes $\text{Cm}(\text{DTPA})^{2-}$ et $[\text{Cm}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	116

CHAPITRE III - Etude exploratoire de la complexation de Pu(IV) par le DTPA

Tableau III-i : constantes de complexation de Pu(IV) par le DTPA issues de la littérature.....	124
Tableau III-ii : Constantes d'hydrolyse de Pu(IV) à $25 \text{ }^\circ\text{C}$	127
Tableau III-iii : Constantes d'acidité de l'acide nitrilotriacétique en milieu $0,1 \text{ M}$ $(\text{K,H})\text{NO}_3$ à 25°C	130
Tableau III-iv : Tableau récapitulatif des résultats obtenus avec différentes concentrations de DTPA ($T = 25^\circ\text{C}$; $\mu = 0,1$ $(\text{H,K})\text{NO}_3$ et $\mu = 1,42$).....	146

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie du nucléaire fournit une grande partie de l'énergie électrique consommée à travers le monde, notamment en France où cette technologie satisfait près de 75 % du besoin en électricité. Ce choix stratégique de la France s'explique, entre autre, par les performances, actuellement inégalées, du combustible nucléaire pour fournir de l'énergie. A titre d'exemple, un document du CEA indique qu'«utilisé dans un réacteur à eau sous pression, 1 kg d'uranium produit 10000 fois plus d'énergie qu'un kg de charbon ou de pétrole dans une centrale thermique » [02ISS].

D'un point de vue environnemental, contrairement aux autres modes de production utilisant les combustibles fossiles, en fonctionnement, les réacteurs nucléaires n'émettent pas de dioxyde de carbone. Sur cet aspect, cette technologie peut être considérée moins polluante que ses concurrentes. Néanmoins, la fission de ^{235}U est accompagnée de nombreuses réactions parasites, entraînant la production d'une grande variété d'isotopes radioactifs. Le combustible, ayant subi des modifications de composition et d'état physique, doit être sorti du réacteur après une certaine durée d'irradiation.

La France a fait le choix du retraitement pour récupérer la matière fissile résiduaire (^{235}U , $^{239,241}\text{Pu}$) et séparer les déchets en fonction de leur radiotoxicité afin d'adapter leur conditionnement en vue d'un stockage ou d'une transmutation. Cela est rendu possible grâce à différents procédés de séparation par extraction liquide-liquide comme le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction), utilisé en France, au Royaume-Uni, en Russie et au Japon. Dans ce procédé, l'uranium et le plutonium sont coextraits de la phase aqueuse vers une phase organique par le TriButylPhosphate (TBP) alors que les produits de fission et les actinides mineurs restent majoritairement dans le raffinat. Par suite, le plutonium est désextrait, puis l'uranium. Ces deux éléments sont ensuite regroupés pour fabriquer le combustible utilisé dans les réacteurs EPR (Evolutionary Power Reactor), le MOX (Mixed OXide). Actuellement, une variante du procédé PUREX est développée : le procédé COEX qui ne génère que des flux d'uranium ou uranium+plutonium afin d'éviter le risque de prolifération du plutonium. Par ailleurs, pour limiter la radiotoxicologie des déchets nucléaires, des procédés sont développés pour isoler les actinides mineurs (Np, Am, Cm). En France, les An(III) et les Ln(III) sont d'abord séparés des autres produits de fission grâce au procédé DIAMEX (DIAMide EXtraction). Puis, la séparation des actinides trivalents

(An(III)) et des lanthanides trivalents (Ln(III)) est réalisée avec le procédé SANEX (Selective ActiNide EXtraction) qui met en jeu un ligand polyazoté [07MAD, 12HUD]. Aux Etats-Unis, le procédé TALSPEAK (Trivalent Actinide-Lanthanide Separation by Phosphorous reagent Extraction from Aqueous Komplexes) impliquant l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) permet une séparation efficace An(III)/Ln(III) [64WEA]. A long terme, l'objectif est d'inclure les actinides mineurs dans le combustible (réacteurs de génération IV) ou de les transmuter (technologie ADS qui combine un accélérateur de protons et un réacteur nucléaire). Pour mettre en place cette technologie, il est nécessaire d'obtenir un très grand facteur de séparation. L'amélioration et la modélisation de ces procédés nécessitent une parfaite connaissance de la spéciation des actinides dans les phases aqueuse et organique, voire à l'interface.

Par ailleurs, la France envisage de stocker les déchets radioactifs à vie longue en site géologique profond. Les eaux souterraines étant susceptibles d'altérer les colis de déchets, un relâchement d'éléments radioactifs dans l'environnement pourrait se produire. Pour garantir la sûreté d'un tel site, il est nécessaire de modéliser la migration de ces éléments dans la géosphère, ce qui requiert des données thermodynamiques et cinétiques sur les processus de complexation et de sorption des actinides mineurs et des produits de fission.

Aussi, le relâchement accidentel de radionucléides dans l'environnement peut être à l'origine d'une contamination interne des travailleurs du nucléaire ou/et du public. Cette contamination peut se produire par inhalation, ingestion ou par voie cutanée (peau saine, blessure). Pour limiter les risques liés à la fixation des actinides sur des organes cibles (foie, os, reins), des traitements par des agents chélatants permettent de diminuer les effets toxiques et radiologiques sur le corps humain [94PAQ, 95HEN, 98PAQ, 06DUR, 08SERb, 08SERb]. Pour améliorer l'efficacité de ces traitements thérapeutiques, il est impératif de comprendre les interactions entre les actinides à différents degrés d'oxydation (Am(III), Pu(IV), Np(IV, V), U(VI)) avec les agents chélatants en milieu biologique.

Ces différentes thématiques liées au nucléaire induisent plusieurs axes de recherches qui leur sont propres, comme les phénomènes d'interfaces liquide/liquide pour les procédés de séparation, la compréhension des mécanismes de sorption, en ce qui concerne la migration des radioéléments dans la géosphère, ou encore les mécanismes de transport transmembranaire pour le comportement des radioéléments en milieu biologique. Cependant, quel que soit le phénomène considéré, il dépend fortement de la forme chimique et de la structure des différentes espèces présentes dans les milieux étudiés. La détermination de la spéciation des

actinides grâce à l'acquisition de données thermodynamiques et structurales fiables s'avère donc essentielle.

La complexation des actinides par des ligands organiques ou inorganiques en milieu aqueux a fait l'objet de nombreuses études qui ont permis la création de bases de données thermodynamiques (TDB, NAGRA...). Cependant, des incohérences peuvent être relevées, notamment lorsqu'il s'agit d'acides faibles (organiques) pour lesquels il existe autant de formes complexantes que de constantes d'acidité. Afin d'éviter l'hydrolyse des actinides, les études de spéciation sont souvent réalisées à pH faible, c'est-à-dire dans une zone où les acides organiques prédominent sous des formes protonées. Par conséquent, un complexe (1:1) formé entre Am^{3+} et l'acide citrique (H_3Cit), peut correspondre aux formulations : AmCit , AmHCit^+ et $\text{AmH}_2\text{Cit}^{2+}$. Or, il est souvent considéré que la forme impliquée dans le complexe est totalement déprotonée (dans l'exemple : AmCit). Pourtant, les études sont généralement effectuées à des pH très éloignés des domaines d'acidité dans lesquels leur forme totalement déprotonée prédomine. Il est donc légitime de nuancer ce postulat. D'ailleurs, une revue critique de l'OCDE/AEN [05HUM] sur la complexation d'actinides (U, Np, Pu et Am) par les acides : oxalique, citrique et éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA), répertorie certains travaux dans lesquels les auteurs signalent des complexes protonés et ce, quels que soient le ligand et le degré d'oxydation de l'actinide. Mais l'existence de ces complexes n'est jamais clairement établie. En général, les auteurs indiquent qu'ils obtiennent de meilleurs ajustements des données expérimentales en considérant ces espèces. Ce seul argument n'est pas jugé suffisant pour constituer une preuve formelle de la présence des complexes protonés par les auteurs de l'OCDE/AEN : *“The existence of the protonated U(VI) oxalate complexes that were assumed to have formed in some experiments, $\text{UO}_2(\text{Hox})^+$, $\text{UO}_2(\text{Hox})_2(\text{aq})$ and $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{ox})^{2+}$, is still open for debate. These species, difficult to identify by physical methods, were usually postulated to improve the fitting of potentiometric or spectrophotometric data”*. Par conséquent, dans la plupart des cas, les valeurs des constantes associées à la formation de telles espèces ne sont pas retenues dans les revues critiques de l'OCDE/AEN [05HUM]. Pourtant, s'ils existent, l'obtention de données thermodynamiques fiables nécessite de prendre en compte ces complexes protonés.

C'est pourquoi les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit, se sont focalisés sur la caractérisation explicite de toutes les espèces (complexe protoné, non protoné, hydrolysé) majoritairement présentes dans les conditions expérimentales mises en œuvre. Les méthodologies (expérimentale et traitement des données) adaptées aux différents systèmes

actinide–ligand étudiés, ont fait l’objet d’une description détaillée afin que les données thermodynamiques proposées puissent éventuellement être validées par la suite. Le manuscrit a été structuré en 3 parties qui regroupent les différents actinides étudiés selon leur analogie chimique : Pa(V), An(III) et An(IV).

Pour chaque partie, le contexte est tout d’abord décrit. Puis, est présentée une étude bibliographique ciblant les spécificités de chacun des systèmes, notamment les difficultés qui peuvent être rencontrées (hydrolyse, oxydo-réduction...). Après une brève description des techniques et conditions expérimentales, les résultats expérimentaux sont interprétés de façon qualitative afin d’apprécier leur validité, avant de faire l’objet d’une analyse quantitative pour déterminer : l’ordre des complexes, les espèces formées, puis les données thermodynamiques associées à chaque système actinide–ligand.

- La première partie a été consacrée à la chimie du protactinium(V) en présence des acides citrique (H_3Cit) et nitrilotriacétique (NTA). Il s’agit d’une étude systématique par extraction liquide-liquide avec l’élément à l’échelle des traces. D’un point de vue fondamental, cette chimie est particulièrement intéressante car le protactinium est le premier élément de la série des actinides dont les électrons de la couche 5f sont impliqués dans les interactions métal-ligand. Il fait le lien entre le thorium, dont les interactions avec l’environnement chimique dépendent essentiellement des orbitales d, et l’uranium, pour lequel les orbitales f ont un impact majeur sur ces interactions [08SIB]. Ainsi, la compréhension de la chimie de coordination de Pa(V) pourrait compléter nos connaissances sur la chimie des actinides. Dans cette optique, depuis quelques années, la spéciation de Pa(V) en solution aqueuse a été étudiée par une équipe du groupe de Radiochimie de l’Institut de Physique Nucléaire d’Orsay. Les différents travaux de thèses – réalisés avec l’élément à l’échelle des traces ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M) – ont permis l’acquisition des données thermodynamiques associées aux équilibres de complexation de ce métal par les ions hydroxyle (hydrolyse) [03JAU], sulfate [07DIG, 09DIG], oxalate et DTPA [10MENa, 10MENb]. Les structures des complexes formés dans les systèmes Pa(V)/F, Pa(V)/SO₄ et Pa(V)/Ox ont également été déterminées par des mesures d’absorption X avec des quantités pondérables de Pa(V) ($C_{Pa(V)} \approx 10^{-2}$ M). Les structures établies ont révélé une rupture de la liaison monooxo (Pa=O) en présence des ions fluorure, complexant fort de Pa(V). Des calculs de chimie quantique (DFT) sur le système Pa(V)/DTPA semblent également montré que

la structure PaDTPA est plus favorable que la forme PaO(H₂DTPA). En revanche, les ions sulfate et oxalate qui ont un pouvoir complexant moindre, forment des oxo-complexes avec Pa(V). Il pourrait donc exister un lien l'affinité du ligand pour Pa(V) et la rupture de la liaison mono-oxo. Dans notre étude, les ligands sélectionnés, les ions citrate et NTA, ont un pouvoir complexant intermédiaire entre celui de l'ion oxalate et celui du DTPA. Par conséquent, les données établies dans la présente thèse pourraient être utilisées pour vérifier cette hypothèse. Par ailleurs, ce travail met en jeu des acides organiques faibles qui existent sous plusieurs formes anioniques – qui sont autant de formes complexantes – et le Pa(V) qui peut former des oxo-complexes et des espèces hydrolysées (même en présence de molécules de ligand). Il est donc difficile d'identifier avec certitude les complexes formés même lorsque l'on connaît la charge et l'ordre des espèces présentes. De ce fait, il est difficile de déterminer des constantes de formation apparentes fiables en utilisant une écriture classique pour écrire les espèces métalliques (inconnues). C'est pourquoi nous avons développé une méthodologie basée sur le formalisme de Rydberg qui sera explicitée au chapitre I [54RYD].

- Dans la deuxième partie, l'étude mettant en jeu l'électrophorèse capillaire couplée à un spectromètre de masse (EC-ICP-MS), la spectrofluorimétrie laser (SLRT) et des calculs de chimie quantique (DFT), est axée sur la complexation des actinides trivalents par l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA). Ce réactif est mis en jeu dans le procédé industriel TALSPEAK qui consiste à séparer les actinides trivalents des lanthanides trivalents [64WEA]. D'un point de vue fondamental, ce système est particulièrement intéressant car les actinides(III) (Am, Cm, Cf) sont stables sous forme aquo dans la zone de pH étudiée dans ce travail ($0 < \text{pH} < 3,0$). L'absence d'espèce hydrolysée permet de limiter le nombre de complexes et simplifie les interprétations des résultats expérimentaux. Pour autant, les valeurs des constantes de formation des complexes An(III)-DTPA relevées dans la littérature sont dispersées. De plus, bien que la présence de l'espèce protonée AnHDTPA⁻ soit évoquée dans toutes les études, ce complexe est souvent négligé dans les calculs. Et lorsqu'il est pris en compte, les auteurs n'établissent jamais clairement son domaine de prédominance. Le travail proposé ici, est dans la continuité des travaux – sur les système An(III)-DTPA – initiés par S.Topin dans sa thèse [09TOPa]. L'objectif est ici de déterminer des constantes de complexation fiables pour ces systèmes. A cet effet, deux techniques

ont été utilisées dans des conditions d'acidité, de concentration de ligand et d'élément, rigoureusement identiques. De ce fait, la confrontation directe des résultats obtenus par EC-ICP-MS à ceux déterminés par SLRT permettra de valider l'outil EC-ICP-MS développé depuis quelques années au CEA de Bruyère-le-Châtel [04DEL, 07AMB, 09TOPa].

- La dernière partie de ce manuscrit aborde la complexation de Pu(IV) par le DTPA par la technique d'EC-ICP-MS. Cette thématique a fait l'objet de quelques études systématiques [71MOSb, 72PISc, 08BONb, 12BRO], notamment dans le contexte de la décorporation. Toutefois, les constantes de formation ont été déterminées en supposant l'espèce PuDTPA^- , sans que les auteurs puissent réellement vérifier que les ions DTPA^{5-} soient la forme complexante. De plus, le Pu(IV) s'hydrolyse dès pH 0, les études sont donc réalisées en milieux très acides afin d'éviter sa précipitation. Or, le pH du milieu biologique est voisin de pH 7, les complexes formés en milieu très acide ne sont pas nécessairement ceux obtenus en milieu neutre. Dans cette étude préliminaire visant à déterminer une constante de formation du complexe Pu(IV)-DTPA à pH moins acide, nous avons utilisé les potentialités de l'électrophorèse capillaire (couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS)).

CHAPITRE I :
Complexation du
protactinium pentavalent
par des acides organiques

I.1 Contexte et présentation du protactinium

I.1.1 Généralités

Le protactinium, de numéro atomique 91, a été initialement nommé Eka-Ta par Mendeleïev en 1872 et positionné dans la case vacante située entre le thorium et l'uranium. En 1913, Fajans et Göhring montrent qu'un radio-élément inconnu UX est en réalité composé d'un mélange de ^{234}Th et $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (émetteur β^- , $T = 1,17$ min). Faisant allusion à la courte durée de vie de ce radioélément, ils décident alors de le renommer « Brevium » [06MYA]. Mais après la découverte de l'isotope 231 (émetteur α , $T = 32760$ ans) en 1918 par Meitner et Hahn, ce nom a été jugé inapproprié et changé pour devenir « protactinium ». Depuis, 29 isotopes ont été découverts mais seuls deux suscitent un intérêt particulier en radiochimie : ^{231}Pa et ^{233}Pa .

L'isotope ^{231}Pa est le seul dont l'abondance naturelle permet l'obtention d'une quantité pondérable. Il a été possible [06MYA], par exemple, d'obtenir 127 g de cet isotope avec une pureté de 99,9%, à partir de 60 tonnes de résidu provenant d'un procédé d'extraction de l'uranium. Faisant partie de la chaîne de désintégration $4n+3$, ^{231}Pa est issu de la décroissance de ^{231}Th , lui-même descendant de ^{235}U . Le développement des réacteurs de génération (IV), au ^{232}Th , pourra également être source de production selon le schéma réactionnel : $^{232}\text{Th}(n,2n)^{231}\text{Pa}$.

En revanche, l'isotope ^{233}Pa (émetteur β^- , $T = 27,4$ jours) est le plus adapté pour les études de spéciation à l'échelle des traces. Il peut être obtenu par irradiation neutronique de ^{232}Th . Cette réaction produit ^{233}Th ($T = 22$ min) qui décroît rapidement en ^{233}Pa par émission β^- . Faisant partie de la chaîne de désintégration $4n+1$, dont le père est le ^{237}Np , ^{233}Pa est également le produit de l'une des réactions parasites à l'intérieur des réacteurs nucléaires selon le schéma : $^{238}\text{U}(n,2n)^{237}\text{U}(\beta^-; 6,75\text{jours}) \rightarrow ^{237}\text{Np}(\alpha; 2,14.10^6 \text{ ans}) \rightarrow ^{233}\text{Pa}$ [06MYA].

Le protactinium présente un intérêt fondamental tout particulier dans la série des actinides : c'est le premier élément possédant des électrons 5f (configuration électronique fondamentale : $[\text{Rn}] 7s^2 6f^2 6d^1$). Il fait le lien entre le thorium dont, à l'image des métaux de transition, les interactions avec l'environnement chimique dépendent essentiellement des orbitales d et l'uranium pour lequel les orbitales f ont un impact majeur dans les interactions [08SIB]. Néanmoins, l'analogie chimique entre le Pa et les autres éléments du bloc f ne peut être faite

que lorsque ce dernier est à l'état d'oxydation +4. Or, jusqu'à présent, cet état, très instable en solution, n'a été obtenu que par la réduction de Pa(V) par V(II), Cr(II) ou Zn [62HAI].

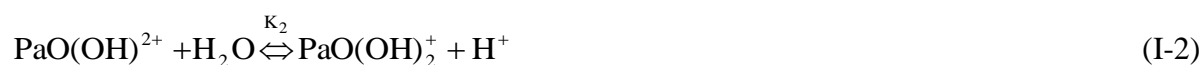
I.1.2 Protactinium en solution aqueuse

En solution aqueuse, son degré d'oxydation le plus stable est +5. Les études [60GUI] ont montré la formation d'une liaison mono-oxo forte entre Pa(V) et un oxygène voisin. Cette caractéristique, confirmée par des mesures structurales (EXAFS) [05LEN], puis des calculs théoriques [06MYA, 08SIB], limite les analogies avec les autres actinides dans leur degré d'oxydation le plus élevé (V et VI) qui présentent une liaison linéaire trans-dioxo. En revanche, le comportement chimique du protactinium en solution présente quelques analogies avec celui du niobium et du tantale. A l'image du protactinium, ces éléments, de la colonne 5 du tableau périodique, sont stables au degré d'oxydation (V) et marquent une forte tendance à l'hydrolyse, la polymérisation, la sorption sur tout support solide.

I.1.2.1 Hydrolyse

Une bonne compréhension de l'hydrolyse du Pa(V) est indispensable pour appréhender la spéciation de cet élément dans le milieu d'étude. Par exemple, les interactions actinide-ligand sont connues pour être très fortement électrostatiques, il est donc important de considérer l'espèce PaO^{3+} plutôt que Pa^{5+} pour effectuer une comparaison avec les autres actinides. Cette considération semble notamment expliquer la raison pour laquelle, les valeurs des constantes de complexation de Pa(V) par des acides durs (selon la théorie HSAB [63PEA]) sont généralement situées entre celles obtenues avec, respectivement, les An(III) et les An(IV) [11MENa,b].

Afin de déterminer des constantes de complexation fiables, il est impératif de connaître la stoechiométrie des espèces présentes et en particulier le nombre d'hydroxyles liés à PaO^{3+} dans les conditions expérimentales car les équilibres posés en dépendent. Les trois espèces hydrolysées du Pa(V) [66GUIa, 66GUIb, 66LIL] sont formées selon les équilibres suivants :



Les études visant à déterminer les constantes d'hydrolyse de PaO^{3+} en milieu perchlorate ne sont pas nombreuses. Historiquement, les deux premières références sur le sujet sont celles de Guillaumont et al [66GUIb] et de Liljenzin et Rydberg [66LIL]. Selon ces auteurs, l'espèce PaO^{3+} n'existe vraisemblablement que pour des concentrations d'acide perchlorique supérieures à 8 - 10 M. Par conséquent, la constante d'hydrolyse relative à la formation de l'espèce $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ n'est pas déterminée. En revanche, Guillaumont et al. ont déterminé les constantes relatives à la formation de $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$ ($\log K_{2(m)} = -1,05$) [66GUIb] et $\text{Pa}(\text{OH})_5$ ($\log K_{3(m)} = -5,05$) [68GUIa] à 25°C en milieu LiClO_4 3,5 m et Liljenzin [66LIL], la constante relative à la formation de la troisième espèce hydrolysée ($\log K_{3(m)} = -5 \pm 1$) en milieu NaClO_4 6,6m à 20°C. Plus récemment, un travail mené au sein du laboratoire a permis de proposer un jeu de données thermodynamiques complet en milieu NaClO_4 [03JAU]. Dans ce travail, tous les paramètres nécessaires à l'extrapolation en température et en force ionique, en milieu NaClO_4 , en utilisant la théorie des interactions spécifiques ont été déterminés. Les constantes d'hydrolyse utilisées dans le présent travail proviennent de cette étude. Dans la référence citée, les constantes sont exprimées en unité molale. La conversion en unité molaire a donc été réalisée comme décrit en annexe A. Tous les paramètres nécessaires aux différentes températures ainsi que les valeurs des constantes d'hydrolyse sont consignées dans le tableau I-i.

T (°C)	facteur p de conversion molale- molaire	molale		molaire	
		$\log K_{2(m)}$	$\log K_{3(m)}$	$\log K_{2(M)}$	$\log K_{3(M)}$
10	1,157	$-2,2 \pm 0,2$	$-5,8 \pm 0,4$	$-1,6 \pm 0,2$	$-5,7 \pm 0,6$
25	1,168	$-2,02 \pm 0,15$	$-5,8 \pm 0,3$	$-1,95 \pm 0,15$	$-5,7 \pm 0,7$
37	1,176	$-1,7 \pm 0,3$	$-5,0 \pm 0,8$	$-1,6 \pm 0,3$	$-4,9 \pm 0,8$
60	1,188	$-1,52 \pm 0,35$	$-6,9 \pm 0,7$	$-1,45 \pm 0,35$	$-5,8 \pm 0,9$

Tableau I-i : Constantes d'hydrolyse de Pa(V) en milieu NaClO_4 ($\mu = 3,0$ M) [03JAU].

La répartition des différentes espèces de Pa(V) dans un milieu non complexant ($\mu = 3$ M (H,NaClO_4)) est illustrée sur la figure I-1. Ce graphique permet de visualiser la sensibilité du protactinium pentavalent vis-à-vis de l'hydrolyse. Il peut être remarqué que l'espèce hydrolysée existe dès pH 0 alors que l'hydrolyse de Np(V) apparaît vers pH 10 [03GUI]. Par ailleurs, il faut noter qu'en quantité pondérable, l'hydrolyse entraîne une polymérisation, le diagramme ci-dessous n'est donc valable qu'à l'échelle des traces ($C_{\text{Pa(V)}} < 10^{-8}$ M).

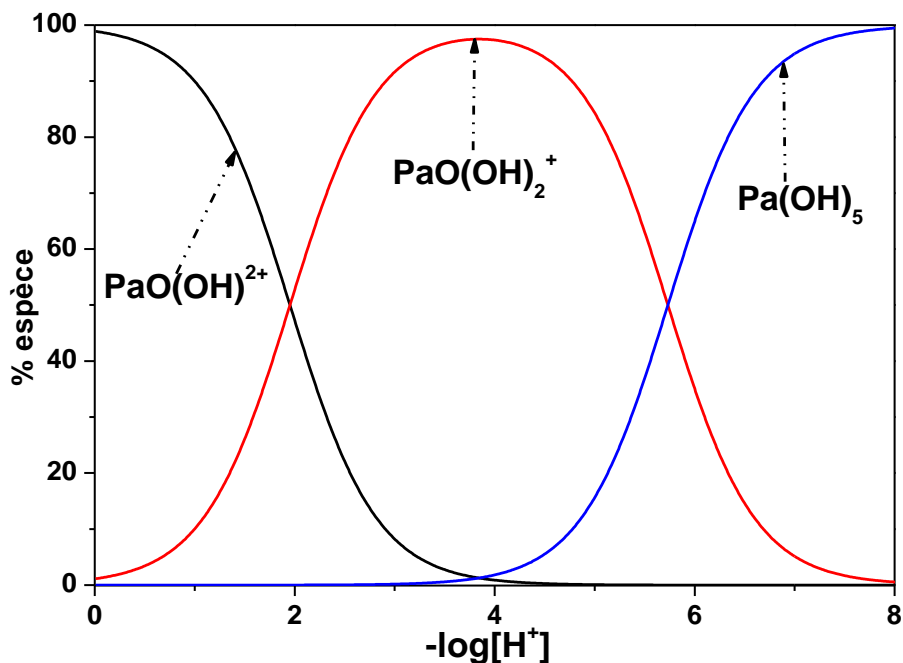


Figure I-1 : Diagramme de répartition des espèces de Pa(V) ($C_{\text{Pa(V)}} = 10^{-10}$ M) dans une solution de force ionique 3,0 M (Na,H)ClO₄, à 25 °C.

I.1.2.2 Complexation de Pa(V) à l'échelle des traces par des acides organiques

Les acides organiques offrent la possibilité de multiples interactions métal-ligand de nature différente grâce à des fonctions acides variées : carboxylique, hydroxyle, amide... L'association de tels acides avec le protactinium(V), dont la chimie est souvent qualifiée de « capricieuse », est encore très peu explorée [74MUX]. La spéciation de Pa(V) en présence d'acides organiques en milieu aqueux n'a fait l'objet que de quelques travaux.

Galateanu et al [66GAL, 62GAL, 63LAP] se sont intéressés à la complexation de Pa(V) avec les acides α -hydroxylés. Ces acides se distinguent par une fonction hydroxyle placée en α d'une fonction carboxylique (figure I-2). Ces deux fonctions sont souvent les plus complexantes [12TEL, 07THU, 08BONa]. Galateanu [66GAL] a relevé des complexes dont l'ordre limite est égal à 2 pour les acides malique, trioxylglutarique et tartrique, et 3 pour l'acide citrique [66GAL]. Toutefois, les constantes de formation associées à ces complexes ne seront pas considérées dans ce travail. En effet, elles ont été déterminées par le suivi des variations du coefficient de distribution K_d (résine échangeuse d'ions) de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide sans que le pH soit maintenu constant. De plus, l'auteur affirme qu'il se forme des dimères. Or, la formation de polymère en présence d'acide citrique

a déjà été constatée dans les études structurales avec l'uranyle [07THU] et l'américium(III) [12TEL] mais semble peu envisageable à l'échelle des traces. Par conséquent, à propos des acides α -hydroxylés, seule l'étude de Guillaumont [66GUIa] sur l'acide citrique (par extraction liquide-liquide) a été retenue dans ce travail. Elle sera discutée dans la partie I-4.

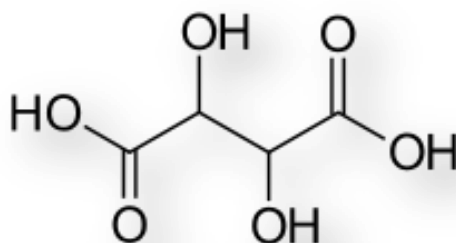
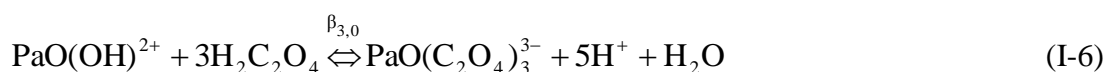
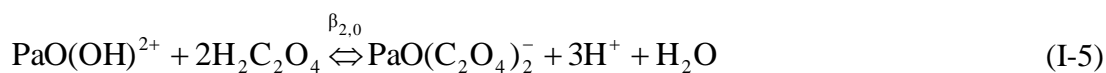
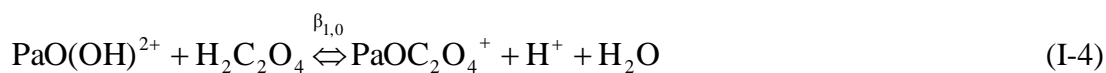


Figure I-2 : Exemple d'acide α -hydroxylé : l'acide tartrique.

Parmi toutes les études sur la complexation de Pa(V) par des ligands organiques, l'acide oxalique est le seul ligand pour lequel les fonctions complexantes sont exclusivement des groupements carboxyliques.

Pour les mêmes raisons que précédemment, les travaux de Galateanu [66GAL] rapportant un complexe d'ordre limite égal à 3 n'ont pas été retenus. En revanche, les études menées par Guillaumont [66GUIa], puis Rozenkevich et al. [71ROZ] sont en bon accord. Ces deux études ($\mu = 3$ M et 25 °C) ont montré l'existence des complexes $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ et $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ dont les constantes sont respectivement comprises entre 2,18-2,79 (éq. I-4) et 4,7-3,93 (éq. I-5). Une étude plus approfondie de Carrère et Guillaumont [68CAR], tout en confirmant les valeurs des constantes de formation des deux premières études, a également permis de montrer la présence d'un complexe (1:3) $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ dont la constante de formation est égale à 4,45 (éq. I-6).



La coexistence de plusieurs complexes (1:1) et (1:2), hydrolysés ou comportant différentes formes protonées de l'acide oxalique ($\text{pH} < 3,0$), a également été mise en évidence [68CAR]. Plus récemment, ces résultats ont été confirmés [10MENa,b], puis complétés par des études

sur l'effet de la température et de la force ionique. Par ailleurs, ces derniers travaux ont permis de caractériser la structure du complexe $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ grâce à des mesures d'absorption X et des calculs de chimie quantique (DFT), confirmant la présence de la liaison mono-oxo (Fig. I-3).

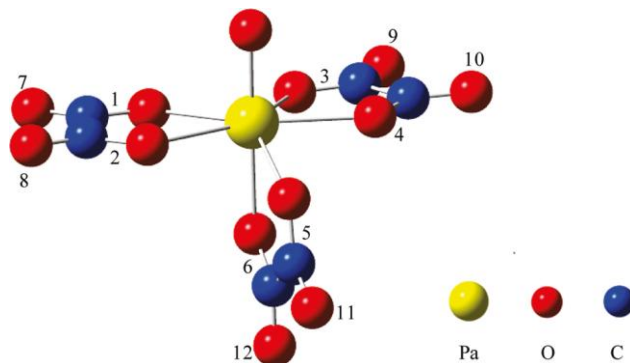


Figure I-3 : Structure du complexe $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ [10MENa].

Concernant la complexation de Pa(V) par des acides polyaminopolycarboxyliques, seules quelques études sont relevées dans la littérature : deux avec l'EDTA (fig. I-4) [66GAL, 69SHI] et une avec DTPA [10MENb]. Une fois de plus, celle réalisée par Galateanu [66GAL], sur le système Pa(V)-EDTA n'a pas été retenue. En revanche, Shiokawa et al. [69SHI] ont mis en évidence la formation d'un complexe (1:1) par extraction liquide-liquide. Après avoir déterminé la charge (-1) de ce complexe par des mesures par électrophorèse sur papier, ils ont calculé une valeur de constante de formation apparente égale à 22,1 (unité logarithmique) en milieu $(\text{Li,H})\text{ClO}_4$ 1 M à 20 °C et $0,5 < \text{pH} < 1,2$ (éq. I-7).

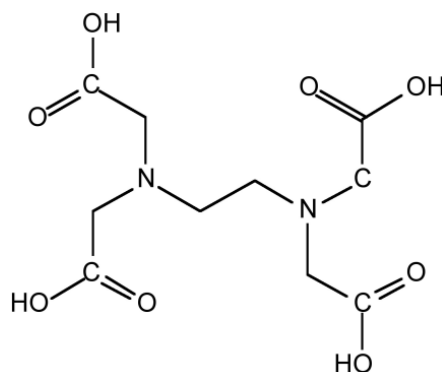


Figure I-4 : Acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA).

Plus récemment, Mendes et al. [10MENa, 10MENb], ont réalisé une étude alliant les approches expérimentale (extraction liquide-liquide et EC-ICP-MS) et théorique (calculs

DFT) afin d'expliciter la formation d'un complexe neutre PaDTPA. Ainsi, un jeu de données thermodynamiques complet a pu être proposé : constantes de formation, grandeurs thermodynamiques (ΔH , ΔG et ΔS) et coefficients d'interaction spécifique (en milieu (Na,H)ClO₄). Les résultats indiquent la formation d'un complexe fort, illustrée par une valeur de constante de formation élevée (par exemple : $\log\beta_{1,0} = 25,34 \pm 0,12$ (éq. I-8) à 25 °C en milieu (Na,H)ClO₄ 3,0 M) qui pourrait justifier de la rupture de la liaison Pa=O.

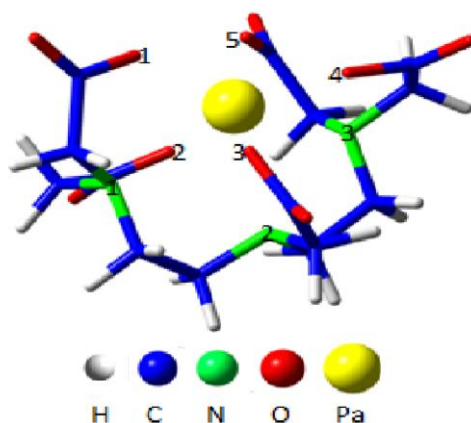
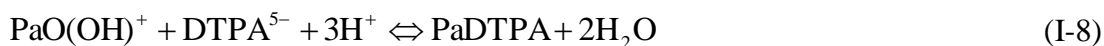


Figure I-5 : Structure du complexe neutre PaDTPA [10MENb].

Etablir un lien entre la valeur des constantes de formation et la rupture de la liaison mono-oxo de Pa(V) permettrait de prédire la rupture de cette liaison et ainsi de limiter le nombre d'espèces envisageables pour un complexe de même charge et de même ordre. Les acides citrique et nitrilotriacétique (NTA) ont un pouvoir complexant inférieur à celui du DTPA si l'on considère les complexes d'ordre 1 mais peuvent, potentiellement, former des complexes (1:2) dont les équilibres réactionnels sont associés à des constantes de complexation élevées qui permettent d'envisager la rupture de la liaison mono-oxo de Pa(V).

I.2 Formalisme de Rydberg et extraction de Pa(V) par la TTA (2-thényltrifluoroacétone)

I.2.1 Étude thermodynamique par extraction liquide-liquide

Un système d'extraction liquide-liquide se caractérise par la mise en contact de deux phases non-miscibles entre lesquelles le soluté (souvent un ion métallique) se partage. La répartition

de l'élément d'intérêt entre les deux phases est caractérisée par le coefficient de distribution D (relation I-9). Cette technique est largement utilisée dans l'industrie du nucléaire en tant que procédé de séparation, comme le procédé PUREX utilisé en France pour séparer les produits valorisables (le plutonium et l'uranium) des produits de fission. Il s'agit généralement d'une phase aqueuse en contact avec une phase organique.

$$D = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}} \quad (\text{I-9})$$

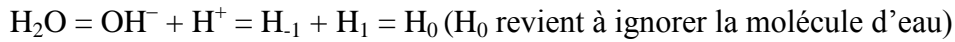
C_{org} représente la concentration totale du métal en phase organique et C_{aq} sa concentration totale en phase aqueuse.

Dans l'étude qui va suivre, cette technique sera utilisée en tant qu'outil pour des études thermodynamiques de complexation à l'échelle des traces. Dans ce cadre, il est important d'établir une définition plus précise du coefficient D dont la valeur dépend des différents paramètres qui régissent le système comme : la température, l'élément à extraire, la nature et la concentration de l'extractant ou du complexant, la nature des phases mises en contact, l'acidité... La concentration totale du métal dans chaque phase est donnée par la somme de toutes les espèces métalliques contenues dans celle-ci. Chaque espèce métallique (M) peut contenir un nombre variable de molécules d'eau, d'extractants (HA) et de ligands (H_pL). Lorsque les ligands et les extractants sont des acides faibles, contenant plusieurs fonctions acides (soit autant de formes possiblement complexantes du métal), l'écriture individuelle de chaque espèce alourdit les équations. En effet, dans un système contenant un extractant et un ligand, chaque espèce métallique en phase aqueuse s'écrit $MO_q(OH)_n A_m (HA)_r L_{l_0} (HL)_{l_1} (H_2L)_{l_2} \dots (H_pL)_{l_p} (H_2O)_t$ avec :

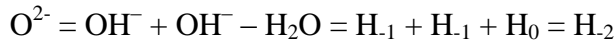
- l_0, l_1, l_2 et l_p : le nombre de ligands avec respectivement : aucun proton mobile (L^p), 1 proton mobile (HL^{1-p}), 2 protons mobiles (H_2L^{2-p}) et p protons mobiles (H_pL = forme neutre du ligand)
- q : le nombre d'atomes d'oxygène (oxo) impliqués dans l'espèce métallique
- m et r : le nombre de molécules d'extractant sous sa forme basique et acide, respectivement (ex : TTA_m et $HTTA_r$).
- t : le nombre de molécules d'eau.

L'utilisation du formalisme de Rydberg [54RYD] permet de simplifier la formulation des espèces par l'usage d'un terme générique, H_y , qui symbolise un nombre d'hydroxyles lorsque $y > 0$ et un nombre de protons lorsque $y < 0$. Ainsi, les différents ions et molécules peuvent être reformulés de la manière suivante :

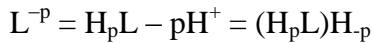
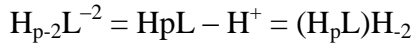
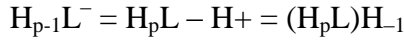
- les molécules d'eau



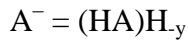
- l'ion oxyde



- les différentes forme du ligand (H_pL = forme neutre du ligand)



- la forme déprotonée de l'extractant



Ainsi, toutes les espèces métalliques de même charge contenant un même nombre de molécules d'extractant et de ligand peuvent être exprimées par une formule unique :



avec l : nombre de ligands (H_pL), z : nombre de molécules d'eau, x : nombre de molécules d'extractant (HA), N : degré d'oxydation du métal, et y : nombre de protons ($y < 0$) ou d'hydroxyles ($y > 0$). Dans ces notations, le nombre de molécules d'eau n'importe que si l'activité thermodynamique des ions varie. A température et force ionique constantes [67GUI], les espèces peuvent être écrites :



Ce formalisme conduit à l'écriture de D de la façon suivante [54RYD] :

$$D = \frac{\left\langle \sum_{l=0} \sum_{x=0} P_{l,x,N} \beta_{l,x,N} [\text{H}_p\text{L}]^l [\text{HA}]^x [\text{H}]^N \right\rangle_{\text{org}}}{\sum_{l=0} \sum_{x=0} \sum_{y=0} \beta_{l,x,N} [\text{H}_p\text{L}]^l [\text{HA}]^x [\text{H}]^{-y}} \quad (\text{I-12})$$

- p est le nombre protons impliqués dans la forme neutre du ligand (exemple : $p = 1$ pour $\text{PaO}(\text{OH})(\text{HCit})$)
- $P_{l,x,N}$ représente le coefficient distribution individuel de chaque espèce.
- $\beta_{l,x,y}$ représente la constante de formation de chacun des complexes.

$$\beta_{l,x,y} = \frac{[\text{M}(\text{H}_p\text{L})_l(\text{HA})_x\text{H}_{-y}]}{[\text{M}][\text{H}_p\text{L}]^l [\text{HA}]^x [\text{H}]^{-y}} \quad (\text{I-13})$$

Le développement mathématique de cette expression conduit aux expressions [67GUI, 93ADL] :

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log[H_p L]} = \langle l_{\text{org}} \rangle - \langle l_{\text{aq}} \rangle \quad (\text{I-14})$$

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log[HA]} = \langle x_{\text{org}} \rangle - \langle x_{\text{aq}} \rangle \quad (\text{I-15})$$

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log[H^+]} = \bar{y} - N \quad (\text{I-16})$$

avec \bar{y} désignant le nombre moyen de protons ou hydroxyles impliqués dans les complexes.

Lorsque la force ionique et la température sont maintenues constantes, des informations sur la composition des espèces peuvent être extraites de ces équations.

A concentration d'extractant et de protons libres constante, la variation de D avec la concentration de ligand (relation I-14), permet par exemple, d'obtenir la différence entre le nombre moyen de ligands des espèces extraites en phase organique $\langle l_{\text{org}} \rangle$ et de celles présentes en phase aqueuse $\langle l_{\text{aq}} \rangle$.

De même, la variation du coefficient de distribution avec la concentration d'extractant (relation I-15), permet d'obtenir la différence entre le nombre moyen de molécules d'extractant impliquées dans les espèces extraites en phase organique $\langle x_{\text{org}} \rangle$ et de celles en solution aqueuse $\langle x_{\text{aq}} \rangle$ (si tous les autres paramètres sont maintenus constants).

Puis l'étude de la variation de D en fonction de l'acidité (relation I-16) permet de déterminer le nombre moyen d'hydroxyles ou de protons (\bar{y}) impliqués dans les complexes et donc la charge globale des complexes prédominants dans la phase aqueuse.

I.2.2 Notations de Pa(V) aquo

Le formalisme de Rydberg [54RYD], est souvent utilisé dans les études avec un élément à l'échelle des traces. Comme indiqué précédemment, ce formalisme permet l'écriture simplifiée des complexes métalliques à un nombre de molécules d'eau près (souvent inaccessible par les expériences à échelle des traces). Pour cela, H_2O est considéré strictement équivalent à $OH^- + H^+$. Ainsi, en définissant $H_y =$ le nombre d'hydroxyles ($y > 0$) ou de

protons ($y < 0$), il est possible d'écrire $H_2O = H_{-1} + H_1 = H_0$, ce qui revient à ignorer les molécules d'eau.

Dans le cas du protactinium pentavalent, l'utilisation de ce formalisme prend une importance particulière car la spéciation exacte du cation en milieu non complexant ne peut être déterminée. En effet, les techniques expérimentales, permettant de caractériser la sphère d'hydratation des ions métalliques, nécessitent des quantités pondérables de cations, or, l'augmentation de la concentration de Pa(V) en l'absence de complexant [66GUIa] entraîne sa précipitation. Les différentes espèces de Pa(V) en milieu non complexant s'écrivent PaH_{-2} , PaH_{-3} , PaH_{-4} et PaH_{-5} pour respectivement PaO^{3+} , $PaO(OH)^{2+}$, $PaO(OH)_2^+$ (équivalent à PaO_2^+) et $Pa(OH)_5$.

I.2.3 Constantes de formation

Détermination des constantes de formation à partir de l'expression de D :

De façon générale, en extraction liquide-liquide, la valeur du coefficient de distribution D est donnée par la relation I-12. Ainsi formulée, il est relativement difficile d'extraire les constantes de formation des complexes à partir de cette relation. Cependant, sous certaines conditions, des hypothèses simplificatrices peuvent être émises. Dans cette étude, le protactinium pentavalent est extrait d'une phase aqueuse contenant un ligand (la force ionique est maintenue à 3 M par un mélange (Na,H)ClO₄) vers une phase organique constituée de TTA (théonyltrifluoroacétone) dans le toluène. Des études menées par Guillaumont et al. [66GUIb, 67GUI] ont montré que pour une concentration limite en TTA qui dépend du pH et de la force ionique, la concentration de chélate (Pa(V)-TTA) en phase aqueuse est suffisamment faible pour être négligée ($\langle x_{aq} \rangle = 0$ = nombre de molécules de TTA par atome de Pa(V) en phase aqueuse). Cette concentration limite est à déterminer pour chaque condition expérimentale (pH et force ionique). De plus, dans une grande majorité des cas, aucun ligand n'est impliqué dans les chélates extraits ($\langle l_{org} \rangle = 0$ = nombre de molécules de ligand par atome de Pa(V) en phase organique). Si ces deux hypothèses sont satisfaites, l'expression de D peut être considérablement simplifiée. Il est alors possible d'exprimer les constantes de formation par la relation [67GUI]:

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \sum_{y_{\min}}^{y_{\max}} \sum_l^l \beta_{l,y} [H_p L]^l [H]^{y-y'} \quad (\text{I- 17})$$

- y' nombre d'hydroxyle impliqués dans le réactif (exemple $y = 3$ dans $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$).
- D_0 est la valeur du coefficient de distribution déterminée en absence de ligand.

Cette expression n'est valable qu'à forte acidité ($[\text{H}^+] > 0,5 \text{ M}$) où la forme $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ est largement prédominante en milieu non complexant. Lorsque le pH augmente il est nécessaire de tenir compte de l'hydrolyse de cette espèce, ce qui conduit à l'expression [68GUIb] :

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \left(\frac{\text{H}^+}{\text{H}^+ + K_2} \right) \sum_{y_{\min}}^{y_{\max}} \sum_l^l \beta_{l,y} [H_p L^{p'-p}]^l [H]^{y-y'} \quad (\text{I- 18})$$

avec K_2 , la constante d'hydrolyse associée à l'équation I-2.

Application :

$$- \langle l_{\text{org}} \rangle = 0.$$

Que les ligands soient de nature organique [68GUIb, 10MENb] ou inorganique [09LEN, 07DIG, 66GUIb] cette condition a pu être satisfaite pour la plupart des systèmes TTA/solvant organique/Pa(V)/ligands relevés dans la littérature. Elle peut être aisément vérifiée à partir de la forme caractéristique du tracé de $\log D = f(\log[\text{ligand}])$ (éq. I-14 et figure I-6 : extraite de [67GUI]) lorsque la température et la force ionique sont maintenues constantes.

En effet, si le chélate extrait ne contient pas de molécules de ligand, la valeur maximale de D est obtenue pour $C_{\text{ligand}} = 0 \text{ M}$ (D_0). Tant que la concentration de ligand n'est pas suffisante pour former des complexes en phase aqueuse, cette valeur ne varie pas. En revanche, à mesure que des complexes Pa(V)-ligand se forment en phase aqueuse, une partie du protactinium contenu dans la phase organique est désextraite vers la phase aqueuse, ce qui signifie que la valeur de D diminue à mesure que la concentration de ligand augmente. Cette condition sera vérifiée pour chaque système mis en jeu dans la suite du travail.

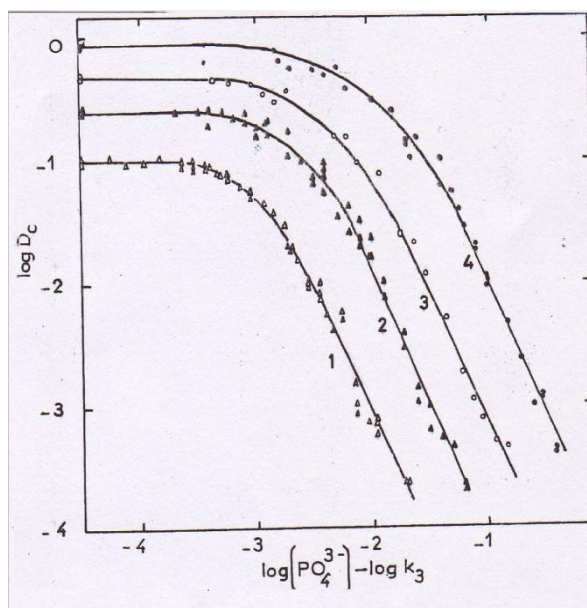


Figure I-6 : Variation du coefficient de distribution du protactinium(V) à différentes concentrations de H^+ (dans le benzène) réalisées à 25 °C, $C_{TTA} = 0,1 \text{ M}$; $\mu = 3,0 \text{ M}$ (Na,H) ClO_4 en fonction de la concentration de phosphate [67GUI]. Courbes : 1) $[H^+] = 3 \text{ M}$; 2) $[H^+] = 2 \text{ M}$; 3) $[H^+] = 1,5 \text{ M}$ et 4) $[H^+] = 1,0 \text{ M}$.

$$- \langle x_{aq} \rangle = 0$$

La variation de $\log D$ en fonction de $\log[TTA]$ permet d'accéder à la différence entre le nombre moyen de molécules d'extractant impliquées dans les espèces extraites en phase organique $\langle x_{org} \rangle$ et de celles en solution aqueuse $\langle x_{aq} \rangle$:

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log[HA]} = \langle x_{org} \rangle - \langle x_{aq} \rangle \quad (I-19)$$

Si $\langle x_{aq} \rangle$ est égal à 0 alors, à force ionique, acidité et température constantes, une variation linéaire doit être constatée et la pente de cette droite donne le nombre moyen de molécules de TTA impliquées dans les espèces extraites. En milieu (Na,H) ClO_4 , les domaines de validité de cette hypothèse ont pu être déterminés par Jaussaud [03JAU] à différentes acidités et forces ioniques. Dans les conditions expérimentales de notre étude, ($\mu = 3 \text{ M}$ et $pH < 2,6$), le nombre moyen de molécules de TTA impliquées dans les espèces extraites varie de 4 pour les solutions les plus acides à 3 lorsque le pH augmente. Pour satisfaire $\langle x_{org} \rangle = 0$, la concentration totale de TTA en phase organique ne doit pas dépasser $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Par ailleurs, notons que la charge peut être déduite de la variation du logarithme du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration de protons.

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log [H^+]} = \bar{y} - N \quad (\text{I-20})$$

\bar{y} est le nombre moyen d'hydroxyles ($y > 0$) ou protons ($y < 0$) impliqués dans le complexe et N le degré d'oxydation du métal.

I.3 Protocoles expérimentaux et matériel

I.3.1 Extraction liquide-liquide

Dans cette étude, l'extraction liquide-liquide a été mise en œuvre afin d'étudier la complexation du protactinium(V) par deux acides organiques (acide citrique et NTA). Pour garantir une reproductibilité acceptable des résultats, un protocole expérimental a été mis en place à l'IPN-Osay depuis quelques années [03JAU].

I.3.1.1 Phases organiques

Préparation de la TTA

La TTA (SIGMA-ALDRICH, pureté 99 %) est convertie sous forme céto-hydrate, par une agitation en présence d'eau désionisée (directQ5, Millipore, 18 M Ω .cm) pendant 5 jours au minimum. Elle est ensuite purifiée par une double recristallisation dans de l'éther diéthylique. La poudre obtenue est alors de couleur blanche (la forme énol étant jaune). La TTA, photosensible, est conservée à l'abri de la lumière dans un réfrigérateur.

La phase organique

Les phases organiques sont préparées par dissolution de la forme céto-hydrate de la TTA dans du toluène (FISHER, pureté supérieure à 99 %) pré-équilibré avec les phases aqueuses d'intérêt pendant 3 jours. La saturation de la phase organique par la phase aqueuse permet d'éviter d'éventuelles modifications des caractéristiques de la phase aqueuse (force ionique et acidité) et de limiter tout phénomène de variation de volume durant l'extraction. Après

dissolution de la TTA, les solutions sont filtrées sur filtre WHATMAN (grade 3) et utilisées immédiatement.

I.3.1.2 Phases aqueuses

Electrolyte

Toutes les phases aqueuses ont été préparées avec de l'eau désionisée de résistivité égale à 18 M Ω .cm (directQ5, MILLIPORE).

- Les solutions mères (1L) de perchlorate de sodium ont été préparées par dissolution de NaClO₄ (FLUKA, 99%) dans l'eau désionisée. Après une filtration sur unité Stéricup 0,22 μ m (MILLIPORE), les concentrations des solutions ainsi obtenues sont dosées par gravimétrie, elles sont généralement de l'ordre de 7 M.
- Les solutions d'acide perchlorique sont obtenues par dilution d'une solution commerciale (ALDRICH, 70%) et sa concentration déterminée par dosage avec une solution standard de soude (MERCK).
- Pour chaque valeur de pcH, une solution est préparée par un mélange entre l'acide perchlorique et la solution mère de NaClO₄ de façon à obtenir une solution à force ionique 3 M (Na,H)ClO₄ d'acidité souhaitée.
- Les solutions mères de ligand sont préparées par dissolution d'une quantité appropriée de NTA (ALDRICH, > 98%) ou d'acide citrique (ALDRICH, > 99,5%) dans la solution électrolytique. Puis l'acidité est réajustée (mesure potentiométrique) par ajout d'une solution de NaOH 3 M fraîchement préparée. Les concentrations des solutions mères de NTA et d'acide citrique sont respectivement égales à 8.10⁻² M et 1 M.
- Toutes les phases aqueuses sont ensuite préparées par dilutions successives des solutions mères de ligand dans la solution électrolytique. Les pcH des échantillons sont contrôlés par des mesures potentiométriques (selon la droite d'étalonnage présentée en annexe B1 : Cas 2).

Préparation de la solution mère de Pa(V)

L'isotope ²³³Pa est produit à partir de ²³²Th métallique. L'échantillon de thorium (10 mg), conditionné dans une ampoule de quartz scellée, est soumis pendant 24 heures à un flux de neutrons thermiques (fluence d'environ 5.10⁸ n.cm⁻²) dans le réacteur OSIRIS du CEA Saclay (France). En fin d'irradiation, l'activité en ²³³Pa est voisine de 3.10⁸ Bq.

L'attaque du copeau de thorium est réalisée en boîte à gants à température ambiante par 3 mL de HCl concentré (\approx 12 M) pendant 2 jours. Un résidu non dissous subsiste et une fraction

solubilisée est décantée. Cette solution est transférée sur une colonne remplie de résine macroporeuse échangeuse d'anions (Bio-Rad AG MP-1, 100-200 mesh) préalablement conditionnée en milieu 10 M HCl. Dans ce milieu, Pa(V) forme des complexes anioniques, fortement sorbés sur la résine échangeuse d'anions [50KRA, 56KRA], tandis que le thorium, les lanthanides, les éléments alcalins et alcalino-terreux, ne sont pas retenus.

Un lavage par HCl 6 M est ensuite effectué pour désorber les isotopes des éléments Zr et Nb éventuellement présents.

Le protactinium est ensuite élué dans un premier temps par 4-5 mL de HCl 4,5 M, puis, dans un second temps, par 2 mL d'un mélange HCl 10 M + HF 1 M (fig. I-7)

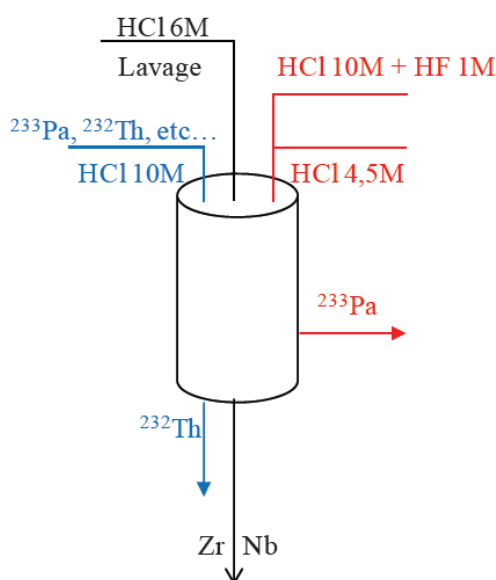


Figure I-7 : Schéma de séparation de $^{232}\text{Th}/^{233}\text{Pa}$ [10MENb].

Les fractions éluées en milieu HCl 4,5 M sont regroupées et évaporées à sec sous épiradiateur dans un récipient en téflon à fond conique. Le résidu est repris par $2 \times 500 \mu\text{L}$ de HClO_4 8 M. Les fractions éluées en milieu HCl 10 M + HF 1 M, subissent ensuite plusieurs cycles d'évaporation à sec et de reprise dans HCl concentré afin d'éliminer les ions fluorure. Après 6 cycles au minimum, une avant dernière reprise est effectuée avec HClO_4 8 M (HClO_4 étant moins volatil que HCl ou HF). La dernière reprise est effectuée avec $800 \mu\text{L}$ de HClO_4 8 M. Ces solutions mères de Pa(V), ($C_{\text{Pa(V)}} \approx 5 \cdot 10^{-7}$ M) stables sur plusieurs mois, sont conservées dans des flacons en PTFE. La mesure au cours du temps des aliquotes est en bon accord avec la période de décroissance radioactive du ^{233}Pa montrant une sorption de Pa(V) sur les parois négligeable dans ces conditions.

Les sous-solutions de Pa(V) sont préparées juste avant utilisation par une double dilution de 10 à 30 μL de solution mère dans de l'acide perchlorique dilué afin d'obtenir l'acidité voulue. Dans toutes les expériences réalisées, l'activité en protactinium 233 est déterminée par spectrométrie γ à partir de la raie de désexcitation du noyau fils la plus intense (33,7 %) pour une énergie de 311,9 keV (fig. I-8)

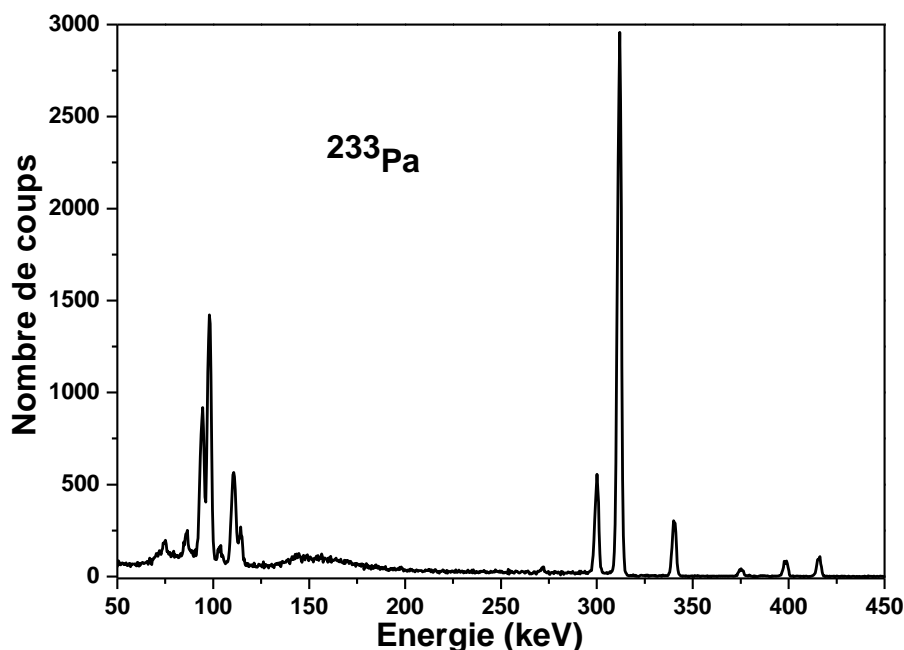


Figure I-8 : Spectre γ d'un échantillon de ^{233}Pa entre 50 et 500 keV pour un temps de comptage de 100 secondes.

I.3.1.3 Equilibre de partage

Des volumes identiques de phase aqueuse et de phase organique (5 mL), fraîchement préparées sont mis en contact dans des flacons de verre (VWR) recouverts de galxyl-parylène (COMELEC, Suisse) afin de limiter la sorption de Pa(V) ainsi que des protons (pour les expériences à faible acidité) sur les parois en verre. Une aliquote (50 μL) d'une sous-solution de Pa préparée juste avant utilisation en milieu HClO_4 (de concentration adaptée à l'expérience) est ensuite introduite dans chaque flacon. L'agitation simultanée de 20 à 30 flacons est réalisée à l'abri de la lumière, à température contrôlée et à 50 rpm. Le contrôle de la température du bain est assuré par un variostat programmable de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ à $+150\text{ }^\circ\text{C}$ (HUBER). La température, contrôlée au préalable à l'aide d'une sonde de platine, s'est avérée stable et homogène en tout point de la cuve de 30 L et conforme aux données du fournisseur.

Après agitation, sont prélevés 3 mL de phase organique et 3 mL de phase aqueuse (l'interface étant éliminée pour éviter une contamination de la phase aqueuse par la phase organique). La quantité de Pa(V) dans les deux prélèvements est déterminée par spectroscopie γ .

Le coefficient de distribution est ensuite calculé comme le rapport d'activité entre les deux phases :

$$D = \frac{\text{Aire(org)}}{\text{Aire(aq)}} \quad (\text{I-21})$$

où Aire(aq) et Aire(org) correspondent à l'aire nette normalisée par le temps de comptage (s) du pic à 311 keV des phases aqueuse et organique, respectivement.

Les erreurs associées au coefficient de distribution ont deux origines : l'erreur systématique due au pipetage et l'erreur statistique inhérente aux comptages. L'erreur systématique a été estimée à 3 % . L'erreur statistique sur la détermination des activités (N) est calculée par la formule classique : $\sqrt{2N}/N$. Les valeurs de D très élevées (ou très faibles) sont donc entachées d'une erreur statistique très importante puisque le comptage de l'une des phases est faible.

La durée d'agitation est fonction de la température mise en jeu. Des études cinétiques, menées au sein du laboratoire [03JAU, 07DIG] en présence et en absence de ligands et de Pa(V) ont montré que les équilibres céto-énoliques de la TTA gouvernent l'équilibre de partage de Pa(V). Les réactions de formation des complexes Pa(V)-TTA et Pa(V)-ligand sont rapides par rapport à l'établissement de l'équilibre céto-énolique.

Les temps nécessaires pour établir l'équilibre de partage sont répertoriés dans le tableau I-ii.

Température de l'étude	temps d'agitation
10 °C	48h
25 °C	24h
40 °C	18h
60 °C	18h

Tableau I-ii : Durées d'agitation pour le système Pa/TTA/toluène/H₂O/Na₂SO₄/NaClO₄/HClO₄ [07DIG].

I.3.2 Mesure de pcH

Dans cette partie, les mesures de l'acidité ont été réalisées par un montage classique : pH-mètre (781 Metrohm) et une électrode de verre combinée avec une électrode de référence : Ag/AgCl au KCl saturé. Toutefois, les ions K^+ diffusent à travers le fritté du compartiment de référence vers la solution d'étude $(Na,H)ClO_4$ 3 M, ce qui forme un précipité de $KClO_4$ très insoluble. Cette précipitation endommage le fritté et entraîne une dérive du potentiel mesuré. Afin d'éviter ce problème, la solution de KCl saturée a été remplacée par une solution de NaCl 3,0 M (après plusieurs rinçages avec de l'eau désionisée et de la solution de NaCl 3,0 M).

Par ailleurs, la nature et la force ionique de la solution d'étude sont très différentes des solutions tampons commercialisées, ce qui signifie que les potentiels de jonction, E_j (Electrode référence/solution de mesure), sont très différents. Par conséquent, une gamme de solutions tampons a été préparée par un mélange des solutions mères de perchlorate de sodium et d'acide perchlorique dosées afin d'obtenir des solutions de $(Na,H)ClO_4$ 3 M à plusieurs concentrations de protons connues ($-\log[H^+] = pcH = 1,0; 2,0; 2,5; 3,0$ et $3,5$). La différence de potentiel a été mesurée pour chacune de ces solutions et représentée en fonction de pcH ce qui a permis de tracer une droite d'étalonnage (voir annexe B1 : cas 2) $\Delta E = f(pcH)$. Pour chaque solution d'étude, la mesure de ΔE a permis de calculer la valeur de pcH associée ($\Delta pcH = 0,03$).

I.3.3 Exploitation des résultats expérimentaux : principe

Pour réaliser cette étude, les coefficients de distribution (D) ont été déterminés avec une force ionique (3,5 m) et une concentration de TTA constantes, et des concentrations de ligand, de protons variables. L'effet de la température a également été étudiée.

i/ Ordres et constantes conditionnelles des complexes : les valeurs de D sont d'abord représentées en fonction de la concentration de ligand (à température et pcH constants) pour confirmer l'absence de molécules de complexant dans les espèces métalliques contenues dans les phases organiques. Si tel est le cas, ces représentations sont utilisées afin de déterminer l'ordre des complexes présents dans les différentes conditions expérimentales (éq. I-14). Pour chaque acidité, il sera alors possible de déterminer les constantes de formation conditionnelles.

ii/ Charge : afin de déterminer la charge moyenne des espèces majoritaires dans les conditions mises en œuvre, deux approches sont présentées.

La première consiste à représenter $\log D$ en fonction $\log[H^+]$ pour une température et une concentration de ligand constantes. Les parties linéaires de cette représentation permettent d'estimer la charge du complexe majoritairement présent (éq. I-15). Ce travail –réalisé avec plusieurs concentrations de ligand– permet d'accéder à une charge moyenne, résultante de plusieurs complexes de charges et d'ordre différents. Pour cette raison, cette méthodologie est parfois imprécise. Toutefois, elle permet d'estimer la charge des espèces hydrolysées de Pa(V) ($\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$) ce qui nous permettra de confronter nos résultats au diagramme de répartition de Pa(V) en milieu non complexant (figure I-1) et de valider nos mesures expérimentales.

La seconde approche consiste à suivre l'évolution des constantes de formation conditionnelles (β^{cond}) avec le pcH , celles-ci étant corrélées à une relation mathématique qui dépend de l'équilibre de complexation. Cette méthode est plus précise que la précédente car elle permet de faire la distinction entre les complexes de différents ordres.

L'ordre et la charge de chaque complexe déterminés, il s'agira ensuite, de calculer les constantes de formation apparentes associées à tous les équilibres de complexation.

Dans les cas du système Pa(V)/Cit, les études seront réalisées à 10 , 25, 37 et 60 °C ce qui permettra de déterminer les grandeurs thermodynamiques associées à ces équilibres de complexation par l'ajustement des constantes de formation représentées en fonction de la température par la lois de Van't Hoff.

I.4 Complexation de Pa(V) par l'acide citrique

Introduction

L'acide citrique, noté H_3Cit , est un acide α -hydroxy-carboxylique qui possède 3 fonctions carboxyliques (figure I-9) et une fonction hydroxyle. Les oxygènes des fonctions hydroxyle et carboxylique placées en alpha l'une par rapport à l'autre sont souvent les plus réactifs vis-à-vis des cations métalliques [06FEL, 07THU, 08BONb 10FED 11BAI]. Cette réactivité de la fonction hydroxyle peut s'expliquer par l'effet inductif de la fonction carboxylique placée en alpha [09SIL].

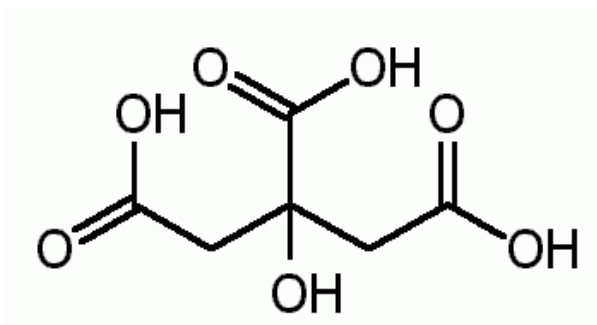


Figure I-9 : Formule semi-développée de l'acide citrique

Ce composé biodégradable est synthétisé naturellement par les organismes vivants. Il est notamment l'un des composés du cycle de Krebs servant à la synthèse de l'ATP chez l'être humain et présent dans le sérum sanguin à une concentration de $6 \cdot 10^{-4}$ M [08BONb]. Cette omniprésence dans les milieux biologiques, ainsi que sa forte affinité vis-à-vis des cations métalliques, lui donne un rôle majeur sur la migration et la toxicité des radioéléments dans les organismes vivants. Les études de spéciation des actinides par cet acide, comme par exemple avec le Pa(V), sont essentielles afin d'évaluer le comportement des espèces formées dans les milieux évoqués. Une étude récente a par exemple montré que les cations europium et curium trivalents sont majoritairement complexés par des ions citrates dans les urines humaines ($5,0 < \text{pH} < 5,8$) [11HEL].

Notre travail a pour but de compléter la connaissance sur le comportement du protactinium(V) en solution aqueuse par un apport de données structurales et thermodynamiques du système Pa(V)/Cit (en milieu NaClO_4 3M). Ce système pourra notamment être comparé au système Pa(V)/Ox [10MENa,b]. Il sera divisé en 2 parties : une partie bibliographique sur l'acide citrique et une partie expérimentale sur la détermination des constantes thermodynamiques.

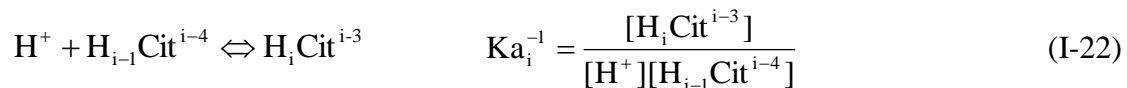
L'objectif de la première partie est de présenter les données utilisées dans les calculs des constantes thermodynamiques provenant de l'OCDE/AEN [05HUM].

L'étude thermodynamique a été effectuée à l'échelle des traces par extraction liquide-liquide avec le système Pa(V)/Citrates/ $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{ClO}_4^-/\text{TTA}/\text{Toluène}$. L'impact des différents paramètres expérimentaux sur le coefficient de partage D sera d'abord décrit de façon qualitative. Ensuite, pour chaque condition expérimentale, l'ordre des complexes ainsi que leur charge moyenne seront déterminés. A partir de ces informations, les constantes de formation et les grandeurs thermodynamiques associées aux équilibres réactionnels seront calculées.

I.4.1 Constantes d'acidité de l'acide citrique

Variation de K_{a1} avec la force ionique

La détermination des constantes de stabilité des complexes Pa(V)-Cit nécessite de connaître la spéciation du ligand dans nos conditions expérimentales. Afin de limiter la variation des coefficients d'activité des différentes espèces, la force ionique est maintenue à 3 M par un mélange (H,Na)ClO₄. Les deux cations, H⁺ et Na⁺, sont susceptibles d'interagir avec les différentes formes anioniques de l'acide citrique ce qui influe directement sur la concentration des espèces libres. La répartition des différentes formes de l'acide citrique dans ce travail dépend donc, non seulement des équilibres acido-basiques, mais aussi des paires d'ions formées avec Na⁺ :



Avec i compris entre 1 et 3. La déprotonation de la fonction hydroxyle de l'acide citrique non complexé n'intervient que pour des pH supérieurs à 12 [05HUM], la constante associée à cet équilibre n'est donc pas prise en compte dans nos calculs. Les équilibres dans lesquels l'ion Na⁺ peut intervenir s'écrivent :



Toutefois, compte tenu des incertitudes importantes sur les valeurs des constantes de formation et des doutes à propos de l'existence même de certains des complexes Na(I)/Cit, l'OCDE/AEN [05HUM] intègre l'effet de ces interactions dans la variation stœchiométrique des coefficients d'interaction spécifique $\varepsilon(i,j)$ ($\Delta\varepsilon$) lors des calculs de coefficients d'activité par la théorie des interactions spécifiques (TIS). Afin d'évaluer la répartition des différentes formes de l'acide citrique, les valeurs des constantes d'acidité standard ont été recalculées par

la TIS à 3.5 m (éq. I-27) et enfin converties en unité molaire (éq. I-28) par l'OCDE/AEN [05HUM] (tableau I-iii) selon les équations :

$$-\log K_{a_i(m)} = -\log K_{a_i}^0 + \Delta z^2 \cdot \frac{A \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} - \Delta \varepsilon_i \cdot I + \varepsilon(H^+, ClO^{4-}) \cdot I \quad (I-27)$$

$$-\log K_{a_i(M)} = -\log(K_{a_i(m)} \cdot P) \quad (I-28)$$

Avec : $\varepsilon(H^+, ClO^{4-}) = 0,14$; $I = 3.50 \text{ mol.kg}^{-1}$; $A = 0,5093$ et $B \times a_i = 1,5$; P est le facteur de conversion molale-molaire à 25°C et 3 M (il est égal à 1,168) et tous les autres paramètres répertoriés dans le tableau (I-iii).

On définit :

- $\Delta \varepsilon_1 = \varepsilon(Na^+, HCit^{2-}) - \varepsilon(Na^+, Cit^{3-})$,
- $\Delta \varepsilon_2 = \varepsilon(Na^+, H_2Cit^-) - \varepsilon(Na^+, HCit^{2-})$
- $\Delta \varepsilon_3 = -\varepsilon(Na^+, H_2Cit^-)$

	$-\log K_{a_i}^0$	$\Delta \varepsilon_i$	Δz^2	$-\log K_{a_i(3M)}$
$Cit^{3-} + H^+ \Leftrightarrow HCit^{2-}$	$6,36 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,04$	-6	$5,28 \pm 0,11$
$HCit^{2-} + H^+ \Leftrightarrow H_2Cit^-$	$4,78 \pm 0,01$	$-0,01 \pm 0,01$	-4	$4,37 \pm 0,08$
$H_2Cit^- + H^+ \Leftrightarrow H_3Cit$	$3,13 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	-2	$3,01 \pm 0,08$

Tableau I-iii : Valeurs thermodynamiques standard (298 K, I = 0 M et P = 1 bar) et à 3 M associées à chaque équilibre de protonation des ions citrate.

Les constantes d'acidité (3 M) consignées dans le tableau I-iii ont été utilisées pour tracer la répartition des différentes espèces de l'acide citrique en fonction de pCH (Fig. I-10). Pour chacune des espèces, le trait plein représente la répartition de l'espèce calculée grâce aux valeurs moyennes des constantes d'acidité. Les traits en pointillés limitent la zone d'incertitudes.

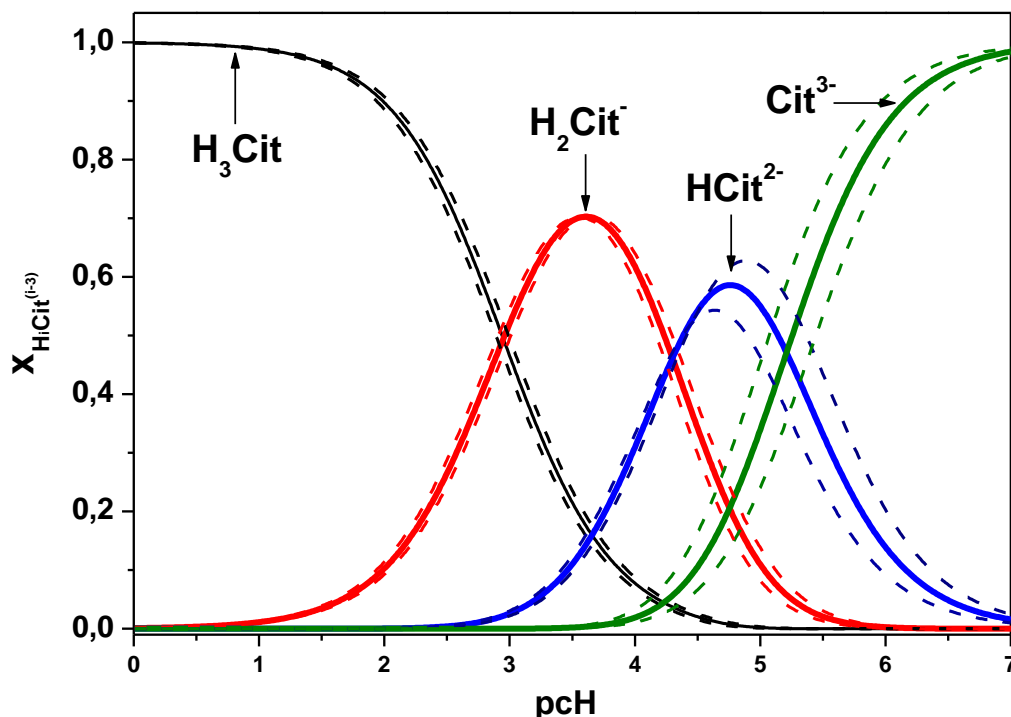


Figure I-10 : Diagramme de répartition des espèces de l'acide citrique dans une solution de force ionique 3,0 M (Na,H)ClO₄, à 25 °C.

Variation de K_{a_i} avec la température

Une revue critique des études concernant l'effet de la température sur les valeurs des constantes d'acidité de l'acide citrique est disponible dans la référence [05HUM]. A partir des données jugées les plus fiables, les variations d'enthalpie à force ionique nulle ($\Delta H_{K_{a_i}}^0$) ont été estimées par un ajustement linéaire de $\Delta H_i + \Delta z^2 \cdot D_H$ en fonction de I (m) : $\Delta H_{K_{a_1}}^0 = (3,3 \pm 0,3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{K_{a_2}}^0 = -(2,4 \pm 0,3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta H_{K_{a_3}}^0 = -(4,5 \pm 0,3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Par suite, les valeurs des constantes d'acidité à force ionique nulle pour $T = 10^\circ\text{C}$, 37°C et 60°C (tableau I-iii) ont été calculées par la relation I-29.

$$\log K_{a_i}^0(T) = \log K_{a_i}^0(298\text{K}) + \frac{-\Delta H_i^0}{R \ln 10} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{I-29})$$

Les valeurs $K_{a_i(m)}$ à 3,5 m ont ensuite été calculées en utilisant le modèle TIS (éq. I-27). Malheureusement, la seule étude sur les ΔH en milieu NaClO₄ répertoriée par Hummel et al. a été réfutée par ces derniers car, dans l'article cité, la complexation des ions citrates par les ions Na⁺ semble avoir été prise en compte mais les corrections effectuées sur les valeurs de ΔH n'apparaissent pas clairement [05HUM]. Les variations des paramètres $\Delta \epsilon_i$ avec la

température ne sont donc pas connues. Par conséquent, les valeurs des constantes d'acidité, pour toutes les températures, ont été calculées en utilisant les mêmes valeurs de $\Delta\varepsilon_i$. $\Delta\varepsilon_i$ ne variant que très peu avec la température [94GIF], une incertitude arbitraire de 0,05 a été ajoutée à $\Delta\varepsilon_i$ pour les températures autres que 25°C. En revanche, Giffaut a montré que $\varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-)$ ne varie pas avec la température.

Tous les coefficients de conversion molale-molaire p calculés (annexe : A), ainsi que $K_{\text{ai(M)}}$ (constante en unité molaire) ont été répertoriés dans le tableau I-iv.

T	I = 0 m				I = 3,5 m			
	298 K	283 K	310 K	333 K	298 K	283 K	310 K	333 K
pK_{a_1}	$6,36 \pm 0,02$	$6,61 \pm 0,05$	$6,17 \pm 0,02$	$5,85 \pm 0,08$	$5,28 \pm 0,11$	$5,33 \pm 0,24$	$5,19 \pm 0,21$	$5,13 \pm 0,27$
pK_{a_2}	$4,78 \pm 0,01$	$4,59 \pm 0,04$	$4,92 \pm 0,01$	$5,15 \pm 0,05$	$4,37 \pm 0,08$	$4,40 \pm 0,21$	$4,32 \pm 0,18$	$4,29 \pm 0,22$
pK_{a_3}	$3,13 \pm 0,01$	$2,94 \pm 0,04$	$3,27 \pm 0,01$	$3,50 \pm 0,05$	$3,01 \pm 0,08$	$2,98 \pm 0,21$	$3,02 \pm 0,18$	$3,06 \pm 0,22$
P	1,168	1,157	1,176	1,188	1,168	1,157	1,176	1,188

Tableau I-iv : Constantes d'acidité de l'acide citrique à force ionique nulle (K_{ai}°) et à 3,5 m ($K_{\text{ai(M)}}$) (NaClO_4) en unité molaire à plusieurs températures.

I.4.2 Etude thermodynamique

I.4.2.1 Courbe d'extraction et ordre limite du complexe

La figure I-11 illustre la variation du coefficient de distribution D de Pa(V) avec la concentration totale d'acide citrique (C_{Cit}). La valeur de D_0 obtenue dans les conditions expérimentale ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$, $p\text{cH} = 1,8$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), en absence de ligand est représentée arbitrairement à $C_{\text{Cit}} = 10^{-7} \text{ M}$. Un plateau de D_0 jusqu' à $C_{\text{Cit}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, suivi d'une décroissance continue de D avec l'augmentation de la concentration totale d'acide citrique, est observée. Cette allure caractéristique, déjà observée dans des systèmes impliquant le Pa(V) et la TTA avec différents ligands (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) par Guillaumont et al. [66GUIa, 67GUI], Di Giandomenico [07DIG] et Mendes [10MENb], indique l'absence de ligand dans les espèces extraites ($\langle l_0 \rangle = 0$). Par conséquent, le nombre moyen de ligands par atome de Pa dans le complexe majoritaire de la phase aqueuse, peut être déduit de la variation de $\log D$ en fonction de la concentration totale d'acide citrique (éq I-14).

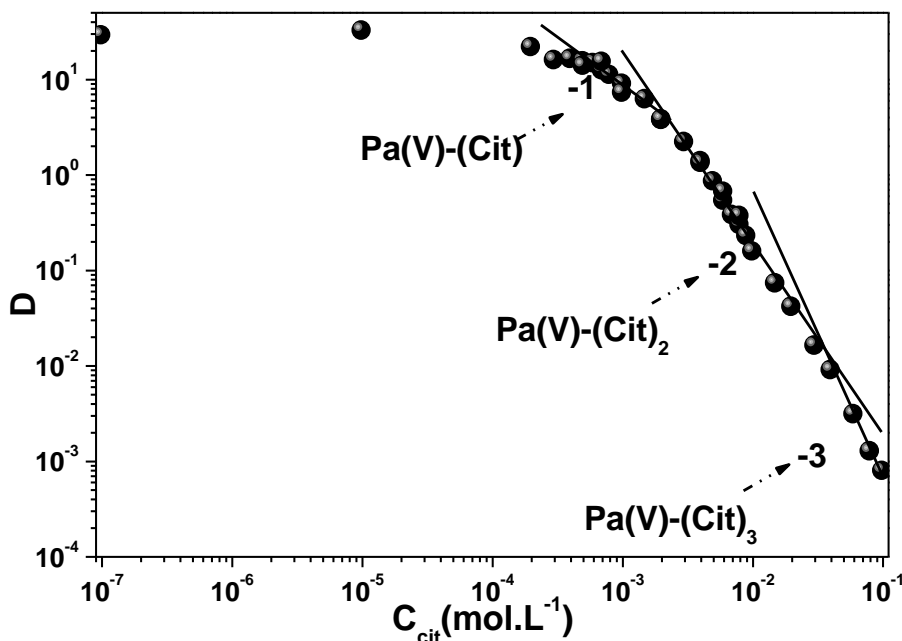


Figure I-11 : Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide citrique ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄, p $\text{cH} = 1,8$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2}$ M)

Sur la figure I-11, une pente de -1 succédant au plateau est observée. Ceci indique la prédominance d'un complexe (1:1) pour 5.10^{-4} M $< C_{\text{Cit}} < 2.10^{-3}$ M. Des pentes de -2 et -3 sont ensuite obtenues pour des concentrations plus élevées en ligand, montrant la formation successive des complexes (1:2) et (1:3). Les deux premiers complexes ont également été observés dans une étude de Guillaumont [68GUIa] réalisée en milieu LiClO₄ 3 M et $-0,48 < \text{p}\text{cH} < 3,0$. En revanche, le complexe (1:3) n'a jamais été mentionné par cet auteur malgré des conditions de p cH voisines de celles utilisées dans notre étude.

Toutefois, dans l'étude citée, pour chaque p cH (sauf p $\text{cH} = -0,48$; 0; -0,5), seule une petite partie de la courbe d'extraction correspond véritablement à des valeurs expérimentales (définies comme « les plus probables des 350 mesures de D » selon l'auteur), la majeure partie des courbes est obtenue par des extrapolations. De plus, pour les p cH les plus élevés, une grande partie des points expérimentaux est mesurée à des concentrations d'acide citrique comprises entre 0,1 et 1 M. Or, pour de telles concentrations, la nature de l'électrolyte ne peut plus être considérée indépendante de C_{Cit} , condition indispensable pour effectuer une interprétation valable des courbes d'extraction. Dans notre étude, la concentration maximale d'acide citrique a été fixée à 0,1 M. Cette différence dans l'approche expérimentale peut expliquer le désaccord à propos du complexe limite. Soulignons par ailleurs qu'un

changement de la nature physique de l'électrolyte a été observé lors de la préparation des solutions mères d'acide citrique (1-3 M) dont la viscosité était beaucoup plus grande (observable à œil nu). De plus, l'obtention systématique de pente -3 pour les expériences réalisées à des pcH supérieurs à 1,8 (1,8, 2,2 et 2,5), et ce, quelle que soit la température (10, 25, 37 et 50 °C), semble montrer la validité de nos conclusions sur l'existence du complexe (1:3). Il peut également être noté que la complexation de Pa(V) par 3 citrates a déjà été observée dans une étude de Galateanu [65GAL] en milieu perchlorate 0,25 M (nature du cation non précisée) à partir de pH = 0,85. Néanmoins, il convient de nuancer les interprétations de l'auteur qui souligne la présence de dimères créés par la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires ce qui semble peu probable à l'échelle des traces.

I.4.2.2 Réversibilité

La validité des résultats thermodynamiques obtenus par extraction liquide-liquide (système mis en place dans l'étude : Pa(V)/TTA/Toluène/H₂O/H₃Cit/HClO₄), implique que l'équilibre soit atteint lorsque le coefficient de distribution est mesuré. Comme indiqué dans le paragraphe I.3, la cinétique de partage a déjà été déterminée pour différentes températures, en présence ou non de Pa(V) et en présence ou non de ligand lors d'études précédemment menées au sein du laboratoire [03JAU, 07DIG].

Toutefois, l'instabilité de Pa(V) en solution peut entraîner des modifications du coefficient de distribution. Ceci peut être vérifié en étudiant la réversibilité du système, c'est-à-dire en comparant les coefficients D obtenus en extraction directe à ceux obtenus en extraction retour. A cet effet, la variation du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de C_{Cit} a été établie à 25°C avec une phase aqueuse : $\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; pcH = 1,8 ; $0 \leq C_{\text{Cit}} \leq 10^{-2} \text{ M}$ et une phase organique : C_{TTA} = $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ dans le toluène pré-équilibré.

Pour l'extraction directe, une aliquote de solution mère de Pa(V) (ramenée au pcH de l'étude) est introduite dans la phase aqueuse qui est ensuite contactée avec un même volume de phase organique pendant 26h (comme décrit précédemment). Les phases sont alors séparées et comptées, ce qui permet de déterminer D_{direct} (points en noir sur la figure I-12).

Pour l'extraction retour, les phases organiques chargées en Pa, après un contact de 26h avec les phases aqueuses chargées, sont remises en contact avec des phases aqueuses fraîches de même composition. L'ensemble est de nouveau agité pendant 26h. La valeur D_{retour} a été obtenue après le comptage des phases séparées. Les points correspondant sont représentés en rouge sur la figure I-12.

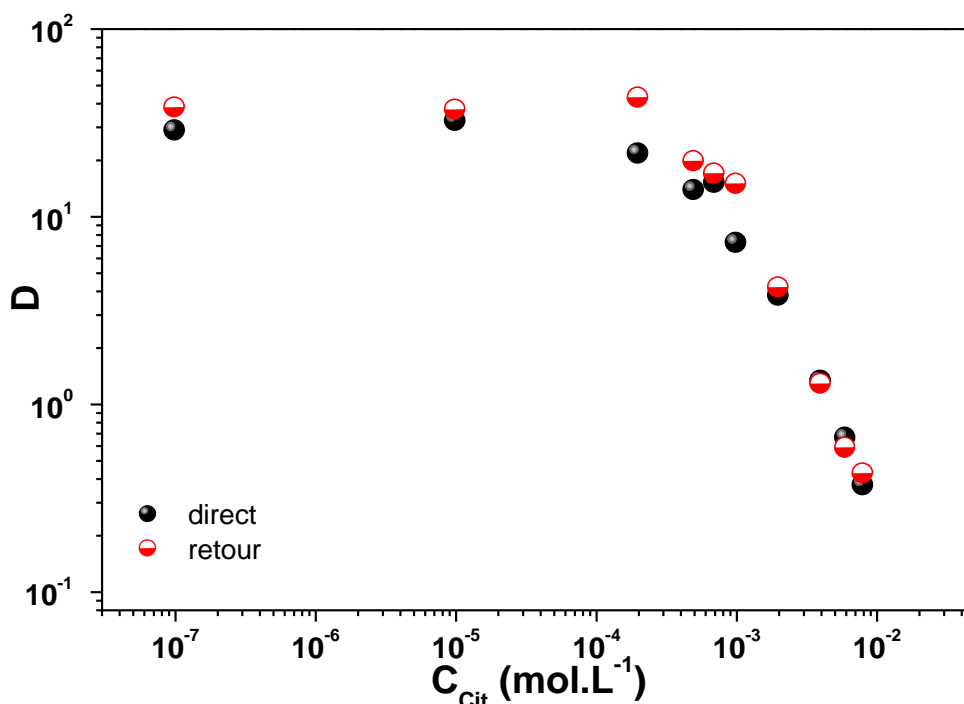


Figure I-12 : Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) obtenu par extraction directe et retour, en fonction de la concentration d'acide citrique ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄ ; pCH = 1,8 ; T = 25°C et $C_{\text{TTA}} = 5 \cdot 10^{-2}$ M)

Sur la figure I-12, en présence ou non d'acide citrique, il peut être constaté que les valeurs de D obtenues par extraction directe sont en bon accord avec celles déterminées en extraction retour. Ce constat permet de valider les données extraites lors de l'étude thermodynamique.

I.4.2.3 Influence du pCH

Pour réaliser cette étude, la force ionique de la phase aqueuse a été fixée à 3 M (Na,H)ClO₄, la concentration de TTA en phase organique a été maintenue à $5 \cdot 10^{-2}$ M et toutes les manipulations ont été faites à 25°C. Les variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration d'acide citrique (C_{Cit}) totale ont été mesurées dans ces conditions à 6 valeurs différentes de pCH (0,30 ; 0,60 ; 1,00 ; 1,41 ; 1,80 ; 2,20 et 2,60). Les valeurs de D ont été représentées (fig. I-13) en fonction de $[\text{H}_3\text{Cit}]$ (éq. I-23 et I-24), espèce prédominante dans nos conditions expérimentales (diagramme de répartition fig. I-10). Sur la figure I-13, les valeurs de la concentration de H_3Cit ont été déterminées en utilisant l'équation I-30.

$$[\text{H}_3\text{Cit}] = \frac{C_{\text{Cit}}}{\alpha_{\text{H}_3\text{Cit}}} \quad (\text{I-30})$$

Le facteur $\alpha_{\text{H}_3\text{Cit}}$, étant l'inverse de la fraction molaire de l'espèce H_3Cit , est obtenu selon l'équation :

$$\alpha_{\text{H}_3\text{Cit}} = 1 + \text{Ka}_1\text{Ka}_2\text{Ka}_3 \cdot [\text{H}^+]^{-3} + \text{Ka}_2\text{Ka}_3 \cdot [\text{H}^+]^{-2} + \text{Ka}_3 \cdot [\text{H}^+]^{-1} \quad (\text{I-31})$$

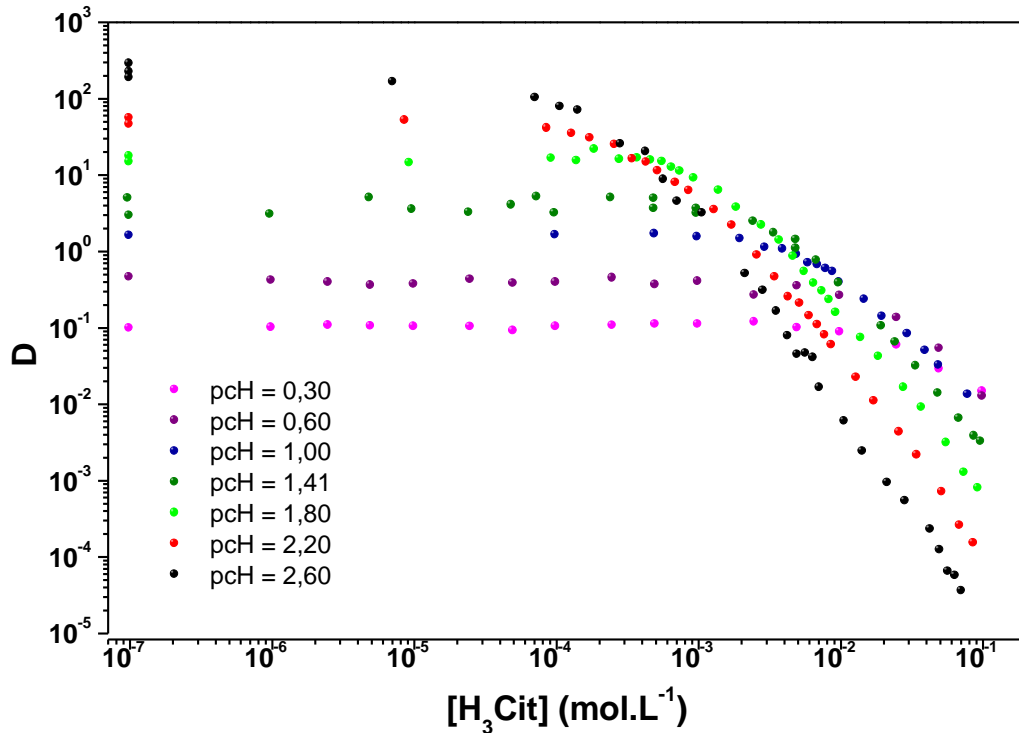


Figure I-13 : Variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de $[\text{H}_3\text{Cit}]$ à plusieurs acidités ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10} \text{ M}$; $\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

Quel que soit le pcH, l'allure caractéristique (indiquant $\langle l_0 \rangle = 0$) des courbes d'extraction est conservée. En l'absence de complexant, la valeur du coefficient de distribution de Pa(V) augmente avec le pcH. Les plateaux sont suivis de segments linéaire de pentes : -1 pour pcH = 0,3, -1 et -2 pour $0,60 \leq \text{pcH} \leq 1,41$ et -1, -2 et -3 pour $\text{pcH} \geq 1,8$. Après le plateau, les valeurs de D décroissent pour des concentrations plus faibles de H_3Cit lorsque le pcH augmente. Aussi, pour des concentrations de ligand identiques, le nombre de complexants par atome de Pa(V) dans les complexes prédominants augmente avec le pcH. Par exemple, à $[\text{H}_3\text{Cit}] \approx 0,1 \text{ M}$, le complexe (1:3) (pente -3) prédomine à pcH 1,80, 2,20 et 2,60, le complexe (1:2) est majoritaire à pcH 1,41, 1,00, 0,60 et le complexe (1:1) lorsque le pcH est de 0,30.

I.4.2.4 Caractérisation des espèces Pa(V)-Cit présentes en solution.

a/ Variation de D avec l'acidité libre

Selon l'équation (éq. I-16), dérivée du formalisme de Rydberg [54RYD], si la concentration de la forme libre (considérée) du ligand est constante, la représentation de $\log D = f(\log[H^+])$ permet d'accéder à la charge moyenne du complexe prédominant en phase aqueuse. Idéalement, cette représentation est tracée pour une concentration fixe de la forme complexante, notée $H_p\text{Cit}^{-(3-p)}$. Mais au regard du domaine d'acidité exploré dans cette étude ($0,3 \leq \text{pcH} \leq 2,6$), et du diagramme de répartition (fig. I-10) de l'acide citrique, seule la concentration de la forme $H_3\text{Cit}$ peut être gardée constante. Par conséquent, à partir des données de la figure I-13 les variations de $\log D$ en fonction de $\log[H^+]$ ont été représentées (fig. I-14) pour 7 concentrations de $H_3\text{Cit}$ ($0,1 \text{ M}$; $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ et 0 M).

De plus, fixer la concentration de $H_3\text{Cit}$, plutôt que celle de $H_p\text{Cit}^{-(3-p)}$, facilite l'analyse des résultats : quel que soit le nombre de protons mobiles impliqués dans les complexes, ils s'écrivent $\text{Pa}(H_3\text{Cit})H_y$ pour les complexes (1:1), $\text{Pa}(H_3\text{Cit})_2H_y$ pour les complexes (1:2) et $\text{Pa}(H_3\text{Cit})_3H_y$ pour les complexes (1:3). Dans cette notation, y est le nombre d'hydroxyles ou protons du complexe selon le sens donné par le formalisme de Rydberg. Il a été vu que cette écriture permet de négliger le nombre de molécules d'eau impliquées, ainsi il permet, par exemple, d'écrire « H_{-2} » (soit $2 \times \text{OH}^-$) pour symboliser l'oxygène dans PaO^{3+} . De façon équivalente, l'ion $H_2\text{Cit}^-$ peut être formulé $H_3\text{Cit}H_{-1}$ d'où l'écriture des complexes $\text{Pa}(H_3\text{Cit})H_y$, $\text{Pa}(H_3\text{Cit})_2H_y$ et $\text{Pa}(H_3\text{Cit})_3H_y$.

Avec cette notation, quel que soit le complexe prédominant, les pentes des parties linéaires de la figure I-14 sont égales à $\bar{y} - N$ ($N = 5$ étant le degré d'oxydation de Pa(V) et \bar{y} le nombre **moyen** d'hydroxyles impliqués dans le complexe = déterminé expérimentalement). L'espèce $H_3\text{Cit}$ étant neutre, la charge moyenne de chaque complexe majoritaire peut donc être estimée étant égale à $5 - \bar{y}$ (ce qui correspond à l'opposé de la pente).

Par exemple, de façon formelle, un complexe (1:1) de charge +1 peut être obtenu pour : $\text{PaO}(\text{OH})(H_2\text{Cit})^+$, $\text{PaO}(\text{OH})_2(H_3\text{Cit})^+$, $\text{PaO}(\text{HCit})^+$ ou $\text{Pa}(\text{OH})(\text{Cit})^+$. A ce stade de l'étude, il n'est pas possible de proposer une formulation précise de ce complexe qui sera noté $\text{Pa}(H_3\text{Cit})H_{-4}$, $y = 4$. De même, un complexe d'ordre 2 de charge -1 s'écrit $\text{Pa}(H_3\text{Cit})_2H_{-6}$, un

complexe d'ordre 3 de charge -2 s'écrit $\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_3\text{H}_{-7}$. Cette écriture sera utilisée dans la suite de ce travail.

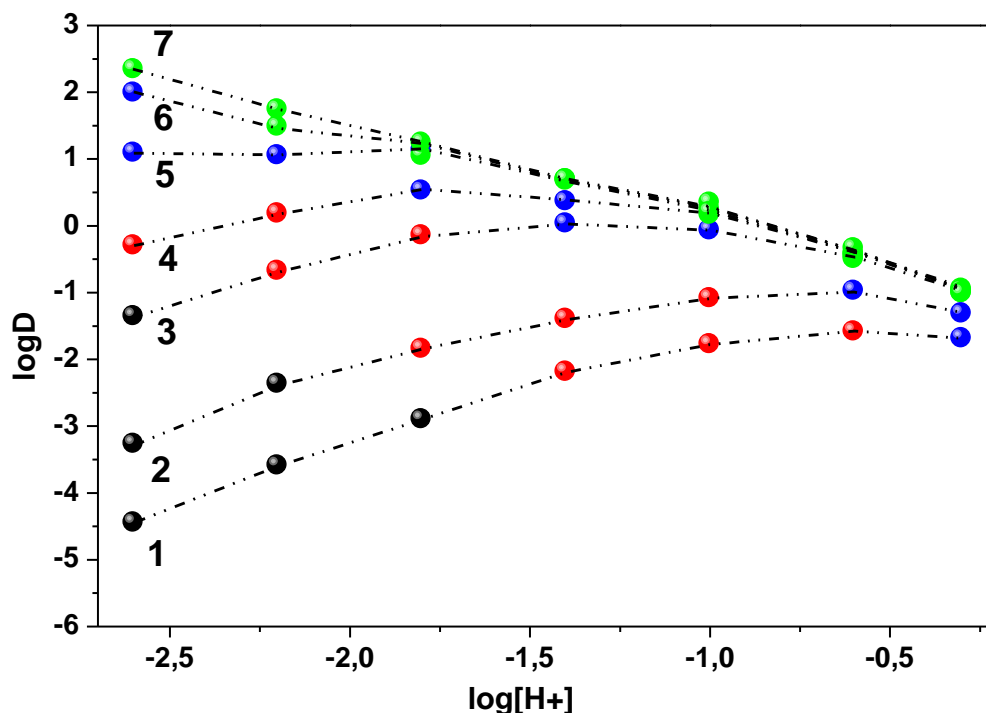


Figure I-14 : Variations des logarithmes des coefficients de distribution de Pa(V) ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M) en fonction de la concentration de protons libres en présence de différentes concentrations de H_3Cit : 1)- 0,1 M ; 2)- $2 \cdot 10^{-2}$ M ; 3)- $5 \cdot 10^{-3}$ M ; 4)- $2 \cdot 10^{-3}$ M ; 5)- $5 \cdot 10^{-4}$ M ; 6)- $1 \cdot 10^{-4}$ M et 7)- 0 M. Complexe (1:0) en vert ; (1:1) en bleu ; (1:2) en rouge et (1:3) en noir. ($\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄ ; pcH = 1,8 ; T = 25°C et $C_{\text{TTA}} = 5 \cdot 10^{-2}$ M).

La figure I-14 représente les variations de $\log D$ en fonction $\log[\text{H}^+]$ à plusieurs concentrations de ligand choisies afin de couvrir l'ensemble des complexes présents dans nos conditions. Lorsque qu'une forme de Pa(V) non complexé est majoritaire, les points ont été représentés en vert alors que le marquage bleu a été utilisé pour distinguer les points obtenus avec un complexe (1:1) prédominant. Quand les complexes (1:2) et (1:3) sont majoritaires les points ont été respectivement représentés en rouge et en noir.

Selon les points verts sélectionnés pour effectuer les régressions linéaires, la charge globale varie de +1,08 pour les pcH les plus élevés à + 1,93 lorsque l'acidité est plus grande. Ceci est en accord avec le diagramme de répartition de Pa(V) (fig. I-1) : l'espèce $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ est prépondérante aux acidités élevées puis s'hydrolyse pour former $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$ lorsque le pcH augmente.

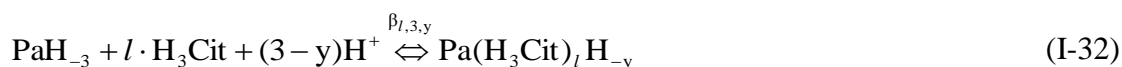
Les charges extraites des régressions linéaires des points bleus ont été attribuées aux complexes d'ordre 1. Elle évolue de $+ 1,15 \pm 0,15$ aux acidités les plus importantes à $- 0,05 \pm 0,15$ lorsque l'acidité diminue. Cette évolution de charge a été attribuée à la coexistence des espèces $\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-4}$ et $\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-5}$, le deuxième complexe étant favorisé avec l'augmentation de pcH. La même démarche a été faite pour les complexes (1:2) et (1:3). Quel que soit le domaine de pcH, pour ces deux complexes, la charge globale a été respectivement estimée égale à $- 1,09 \pm 0,21$ et $- 2,23 \pm 0,17$. Ces charges ont été respectivement attribuées à $\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-6}$ et $\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_3\text{H}_{-7}$.

ordre du complexe	Domaine de prédominance (pcH d'étude)	espèce	Exemple de formulation possible
0	$0,3 \leq \text{pcH} < 1,4$	PaH_3	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$
	$1,4 < \text{pcH} \leq 2,6$	PaH_4	$\text{PaO}(\text{OH})_2^+$
1	$0,3 \leq \text{pcH} < 1,4$	$\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-4}$	$\text{PaO}(\text{HCit})^+$
	$1,4 < \text{pcH} \leq 2,6$	$\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-5}$	$\text{PaO}(\text{OH})(\text{HCit})$
2	$0,3 \leq \text{pcH} \leq 2,6$	$\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-6}$	$\text{PaO}(\text{HCit})_2^-$
3	$0,3 \leq \text{pcH} \leq 2,6$	$\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_3\text{H}_{-7}$	$\text{Pa}(\text{OH})(\text{HCit})_3^{2-}$

Tableau I-v : Tableau récapitulatif des charges identifiées pour les complexes Pa(V)-Cit.

b/ Variations des constantes de formation conditionnelles avec pcH

Les équilibres de complexation du système Pa(V)/Cit sont écrits en conservant les notations du paragraphe précédent :



Avec l (nombre de ligands) variant de 1 à 3, y étant le nombre d'hydroxyles (défini selon Rydberg), c'est-à-dire le résultat de la différence entre le nombre de protons apportés par les ligands liés et le nombre d'hydroxyle + oxo impliqués dans le complexe. Les constantes de formation de chacun des complexes ainsi définis, s'écrivent :

$$\beta_{1,3,y} = \frac{[\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-y}]}{[\text{PaH}_{-3}][\text{H}_3\text{Cit}][\text{H}^+]^{3-y}} = \beta_{1,3,y}^{\text{cond}} \times [\text{H}^+]^{y-3} \quad (\text{I-33})$$

$$\beta_{2,3,y} = \frac{[\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-y}]}{[\text{PaH}_{-3}][\text{H}_3\text{Cit}]^2[\text{H}^+]^{3-y}} = \beta_{2,3,y}^{\text{cond}} \times [\text{H}^+]^{y-3} \quad (\text{I-34})$$

$$\beta_{3,3,y} = \frac{[\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_3\text{H}_{-y}]}{[\text{PaH}_{-3}][\text{H}_3\text{Cit}]^3[\text{H}^+]^{3-y}} = \beta_{3,3,y}^{\text{cond}} \times [\text{H}^+]^{y-3} \quad (\text{I-35})$$

$\beta_{1,3,y}^{\text{cond}}$, $\beta_{2,3,y}^{\text{cond}}$ et $\beta_{3,3,y}^{\text{cond}}$ se déduisent de l'équation suivante :

$$\beta_{l,3,y}^{\text{cond}} = \beta_l^{\text{cond}} \cdot (\alpha_{\text{H}_3\text{Cit}})^l \quad (\text{I-36})$$

Le facteur $\alpha_{\text{H}_3\text{Cit}}$, étant l'inverse de la fraction molaire de l'espèce H_3Cit (éq. I-30).

Les β_l^{cond} sont les constantes conditionnelles extraites des données expérimentales. Les valeurs de celles-ci ne sont valables que strictement dans les conditions de l'expérience. Elles tiennent compte uniquement de l'ordre des complexes. Ni la coexistence des différentes espèces libres du ligand (elle diffère en ce point avec $\beta_{l,3,y}^{\text{cond}}$), ni la ou les formes sous lesquelles le ligand complexe le Pa(V), ni les éventuels complexes hydrolysés ne sont distingués. Les constantes conditionnelles sont associées à l'équilibre suivant :



Dans ce travail, les constantes conditionnelles sont obtenues par l'ajustement polynomial de des variations de $D_0/D-1$ avec C_{Cit} par un polynôme dont l'ordre est égal à l'ordre du complexe limite. Ainsi pour un complexe limite d'ordre 3 (fig. I-15 a et b) les points expérimentaux sont ajustés par l'expression suivante :

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_2} (\beta_1^{\text{cond}} C_{\text{Cit}} + \beta_2^{\text{cond}} (C_{\text{Cit}})^2 + \beta_3^{\text{cond}} (C_{\text{Cit}})^3) \quad (\text{I-38})$$

Le facteur $[\text{H}^+]/([\text{H}^+] + K_2)$ permet de tenir compte de l'hydrolyse de $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ dont la valeur de K_2 est égal à $1,1 \cdot 10^{-2} \pm 0,4 \cdot 10^{-2}$ (tableau I-i) dans nos conditions expérimentales. Le dernier terme de cette expression est supprimé lorsque le complexe limite est d'ordre 2 (fig. I-15.b) et les points expérimentaux sont ajustés par une régression linéaire lorsque le complexe limite est d'ordre 1 (figure I-17.b). Sur les figures I-15-17b, les incertitudes sont données à 2σ (écart type) pour avoir un intervalle de confiance à 95 % selon une distribution Gaussienne.

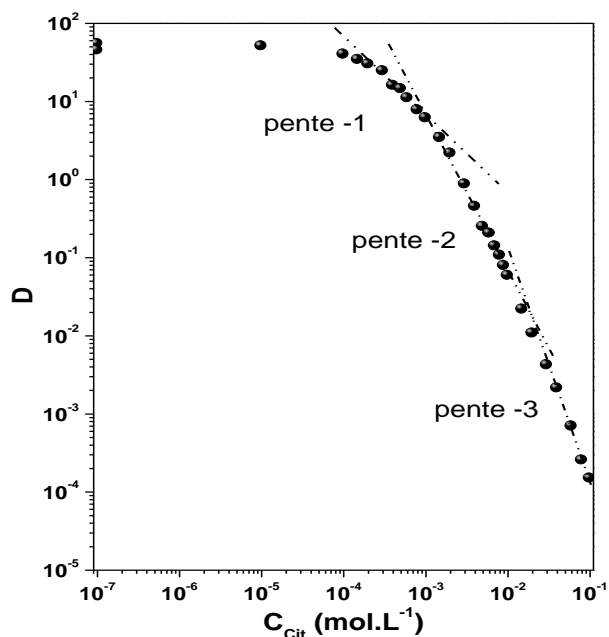


Figure I-15.a : Variation de D de Pa(V) en fonction de C_{Cit} ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄ ; pcH = 2,2 ; T = 25 °C et $C_{TTA} = 5.10^{-2}$ M)

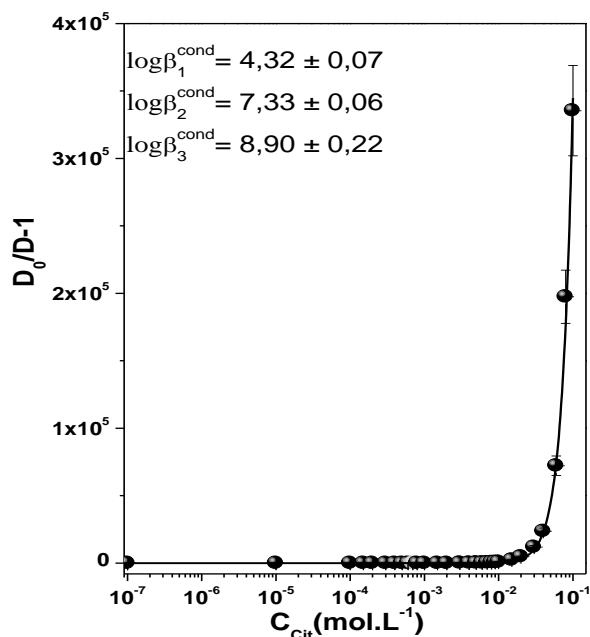


Figure I-15.b : Variation de $D_0/D-1$ de Pa(V) en fonction de C_{Cit} ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄ ; pcH = 2,2 ; T = 25 °C et $C_{TTA} = 5.10^{-2}$ M)

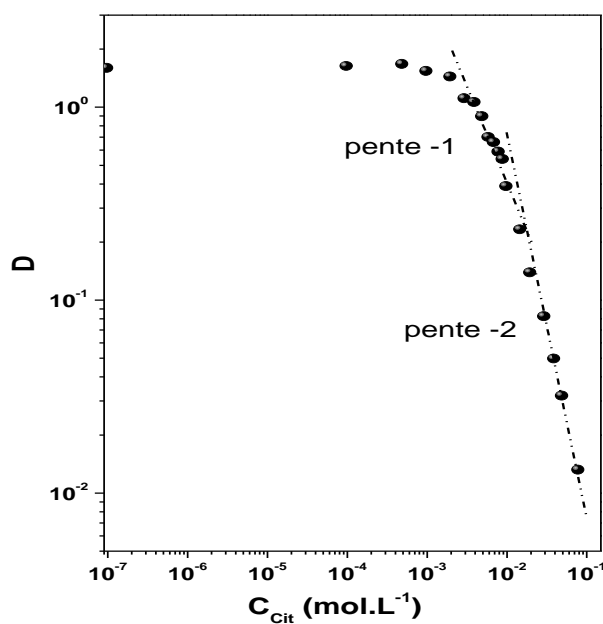


Figure I-16.a : Variation de D de Pa(V) en fonction de C_{Cit} ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄ ; pcH = 1,00 ; T = 25 °C et $C_{TTA} = 5.10^{-2}$ M)

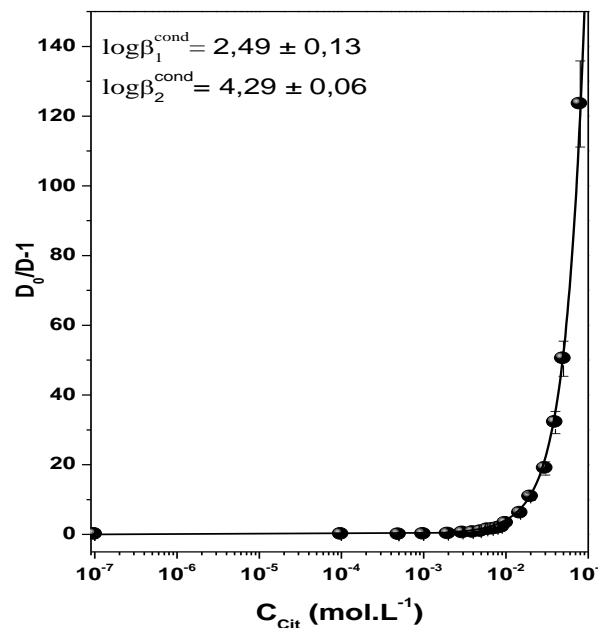


Figure I-16.b : Variation de $D_0/D-1$ de Pa(V) en fonction de C_{Cit} ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄ ; pcH = 1,00 ; T = 25 °C et $C_{TTA} = 5.10^{-2}$ M)

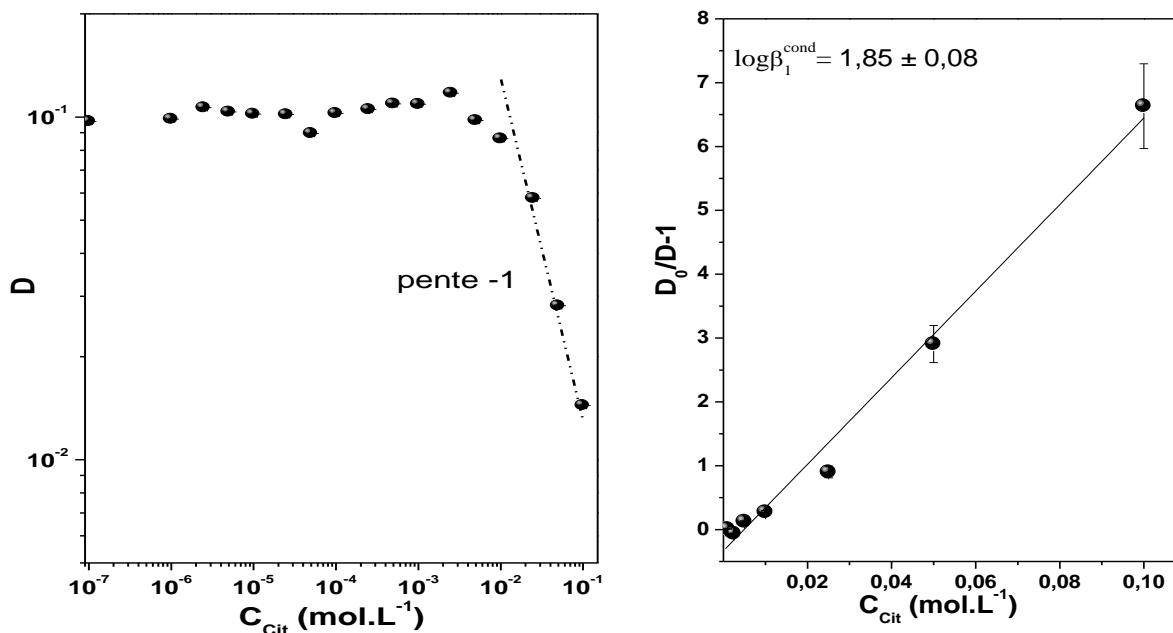


Figure I-17.a : Variation de D de Pa(V) en fonction de la concentration totale en acide citrique ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄, pcH = 0,30 ; T = 25 °C et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2}$ M).
 Figure I-17.b : Variation de $D_0/D-1$ du Pa(V) en fonction de la concentration totale en acide citrique ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄, pcH = 0,30 ; T = 25 °C et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2}$ M).

Ce travail d'exploitation a été réalisé sur l'ensemble des résultats expérimentaux (annexe C1-1) pour obtenir le jeu de constantes conditionnelles (β_1^{cond}) regroupées dans le tableau I-vi. Pour chacun des pcH, les constantes $\beta_{1,3,y}^{\text{cond}}$, $\beta_{2,3,y}^{\text{cond}}$ et $\beta_{3,3,y}^{\text{cond}}$ ont été calculées avec les valeurs de $\alpha_{\text{H}_3\text{Cit}}$ également répertoriées.

pcH	$\log \beta_1^{\text{cond}}$	$\log \beta_2^{\text{cond}}$	$\log \beta_3^{\text{cond}}$	$\log \alpha_{\text{H}_3\text{Cit}}$	$\log \beta_{1,3,y}^{\text{cond}}$	$\log \beta_{2,3,y}^{\text{cond}}$	$\log \beta_{3,3,y}^{\text{cond}}$
0,30	$1,85 \pm 0,08$			$0,00 \pm 0,00$	$1,85 \pm 0,08$		
0,60	$2,07 \pm 0,39$	$3,34 \pm 0,02$		$0,00 \pm 0,00$	$2,07 \pm 0,39$	$3,34 \pm 0,02$	
1,00	$2,49 \pm 0,13$	$4,29 \pm 0,06$		$0,00 \pm 0,01$	$2,49 \pm 0,14$	$4,29 \pm 0,08$	
1,41	$2,95 \pm 0,24$	$5,19 \pm 0,03$		$0,01 \pm 0,00$	$2,96 \pm 0,24$	$5,21 \pm 0,03$	
1,80	$3,63 \pm 0,24$	$6,45 \pm 0,01$	$7,66 \pm 0,21$	$0,03 \pm 0,00$	$3,66 \pm 0,24$	$6,51 \pm 0,01$	$7,7 \pm 0,21$
2,20	$4,32 \pm 0,07$	$7,33 \pm 0,06$	$8,90 \pm 0,22$	$0,06 \pm 0,01$	$4,38 \pm 0,08$	$7,45 \pm 0,08$	$9,08 \pm 0,25$
2,60	$4,93 \pm 0,17$	$8,41 \pm 0,07$	$10,57 \pm 0,06$	$0,14 \pm 0,04$	$5,14 \pm 0,21$	$8,71 \pm 0,15$	$11,04 \pm 0,18$

Tableau I-vi : Valeurs des constantes de formation conditionnelles pour le système Pa(V)-Cit ($\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄ ; $0,30 \leq \text{pcH} \leq 2,60$; T = 25°C).

Quel que soit l'ordre du complexe, la valeur des constantes de formation augmente avec le pcH. Ceci peut être corrélé avec l'augmentation de la proportion (avec le pcH) du ligand sous une forme plus complexante, H_2Cit^- ou HCit^{2-} (fig. I-10). Les variations des constantes conditionnelles (éq. I-33, I-34 et I-35) en fonction de l'acidité sont illustrées sur la figure I-18. Selon les équations I-33, I-34 et I-35, décrivant l'équilibre I-32, pour les complexes d'ordre 1, 2 et 3, la pente de $\log \beta_{1,3,y}^{\text{cond}} = f(\text{pcH})$ est égale à $(\bar{y} - 3)$. Les pentes des tracés obtenues pour les complexes (1:1), (1:2) et (1:3) permettent donc d'accéder à \bar{y} et par suite, à la charge moyenne du complexe.

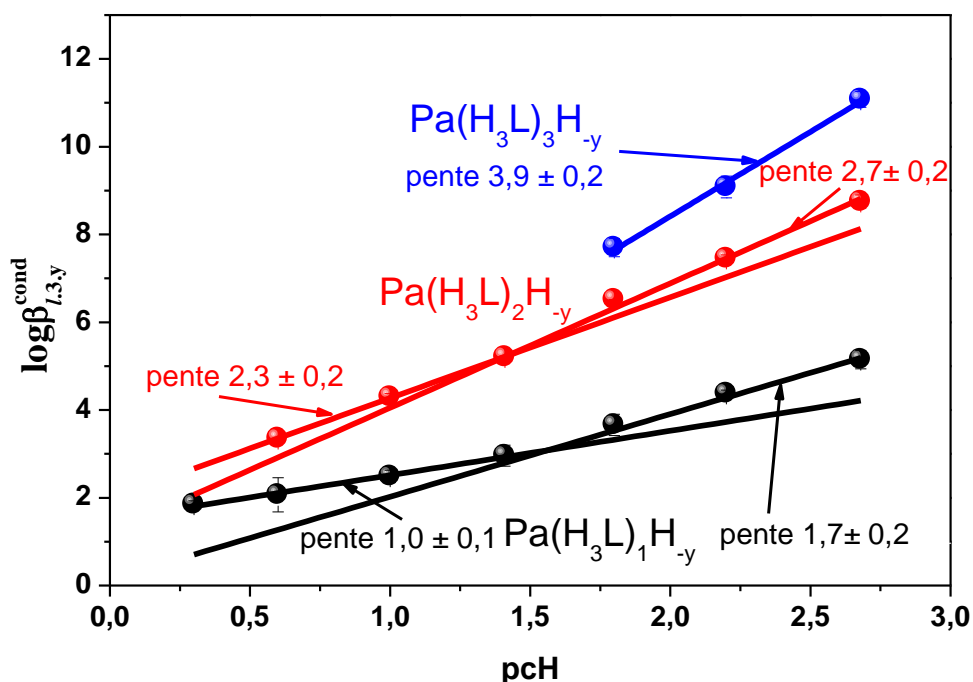


Figure I-18 : Variations des constantes de formation conditionnelles (éq. I-33, I-34 et I-35) des complexes (1:1) en noir, (1:2) en rouge et (1:3) en bleu ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $T = 25^\circ\text{C}$).

Les variations des constantes de formations des complexes (1:3) représentées en fonction de pcH peuvent parfaitement être ajustées par une régression linéaire. En revanche, dans le cas des complexes (1:1) et (1:2), les points ne sont pas parfaitement alignés sur l'ensemble de la gamme de pcH balayée.

En effet, une pente de $1,0 \pm 0,1$ est obtenue par l'ajustement de $\log \beta_{1,3,p}^{\text{cond}}$ pour $0,30 < \text{pcH} < 1,0$, alors que la pente est égale à $1,7 \pm 0,2$ pour les pcH supérieurs. Ce changement de pente montre que la charge du complexe prédominant est de +1 pour les solutions les plus acides,

puis tend vers 0 lorsque que le pcH augmente. Il y a donc coexistence de deux espèces. Selon le formalisme de Rydberg [54RYD, 67GUI], de tels complexes peuvent être écrits $\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-4}$ et $\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-5}$ et coïncident avec les interprétations faites précédemment.

La pente $2,7 \pm 0,2$ obtenue pour le complexe (1:2) à $\text{pcH} > 1,41$ montre la prédominance d'un complexe chargé -1 (noté $\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-6}$) ce qui est également en accord avec la partie précédent. Pour ce même complexe une pente de $2,3 \pm 0,2$ est obtenue pour les pcH les plus faibles. Ceci indique que l'espèce majoritaire dans ces conditions est $\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-5}$ (de charge 0), ce qui n'a pas pu être mis en évidence par l'étude de la variation de D en fonction de l'acidité (en unité logarithmique).

En ce qui concerne le complexe (1:3), la pente de $3,9 \pm 0,2$ signifie que la charge globale des complexes est égale à $-1,9 \pm 0,2$. Les incertitudes de mesures et le faible nombre de points utilisés pour la régression linéaire, nous conduisent à écrire le complexe prédominant $\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_3\text{H}_{-2}$, comme il a été trouvé dans l'exploitation de $\log D = f(\log [\text{H}^+])$.

L'ensemble des complexes déterminés dans les parties I.4.2.4 (a et b) a été répertorié dans le tableau II-vii. Pour chaque ordre et charge, il a également été proposé les complexes qui semblent envisageables. Ces complexes seront discutés plus bas.

	formalisme de Rydberg	complexes envisageables
ordre 1	$ \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-4} $	$\text{PaO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Cit})^+ \quad \quad \text{PaO}(\text{HCit})^+$
	$ \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-5} $	$\text{PaO}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{Cit}) \quad \quad \text{PaO}(\text{OH})(\text{HCit}) \quad \quad \text{PaO}(\text{Cit})$
ordre 2	$ \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-5} $	$\text{PaO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Cit})_2 \quad \quad \text{PaO}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})$
	$ \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-6} $	$\text{PaO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Cit})(\text{HCit})^- \quad \quad \text{PaO}(\text{HCit})_2^-$
ordre 3	$ \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_3\text{H}_{-7} $	$\text{PaO}(\text{H}_1\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{Cit})^{2-} \quad \quad \text{Pa}(\text{OH})(\text{HCit})_3^{2-}$

Tableau I-vii : Complexes Pa(V)-Cit présents dans les conditions expérimentales de l'étude ($\mu = 3 \text{ M } (\text{Na},\text{H})\text{ClO}_4$; $0,30 < \text{pcH} < 2,60$; $T = 25^\circ\text{C}$)

I.4.2.5 Constantes apparentes de complexation.

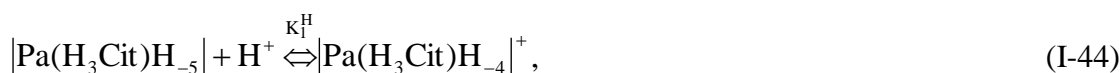
Les deux parties précédentes ont permis d'identifier les complexes : $|\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-4}|^+$, $|\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-5}|$, $|\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-5}|$, $|\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-6}|^-$, $|\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_3\text{H}_{-7}|^{2-}$ et $|\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_3\text{H}_{-8}|^{3-}$. Cette notation, qui permet de négliger les molécules d'eau, a été conservée pour les équilibres (I-33) à (I-35). Par ailleurs, dans la gamme de pcH explorée, en l'absence de complexant, les

espèces $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$ coexistent, mais l'influence du complexe $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$ sur la valeur des constantes de complexation est corrigée par l'équation I-38. Donc, seule l'espèce $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ sera considérée dans les équilibres posés (tableau I-viii).

complexe	équilibre
(1:1)	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_3\text{Cit} \xrightleftharpoons{\beta_{1,3,4}} \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-4} ^+ + \text{H}^+$ (I-39)
	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_3\text{Cit} \xrightleftharpoons{\beta_{1,3,5}} \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-5} + 2\text{H}^+$ (I-40)
(1:2)	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + 2\text{H}_3\text{Cit} \xrightleftharpoons{\beta_{2,3,5}} \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-5} + 2\text{H}^+$ (I-41)
	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + 2\text{H}_3\text{Cit} \xrightleftharpoons{\beta_{2,3,6}} \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-6} ^- + 3\text{H}^+$ (I-42)
(1:3)	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + 3\text{H}_3\text{Cit} \xrightleftharpoons{\beta_{3,3,7}} \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_3\text{H}_{-7} ^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (I-43)

Tableau I-viii : Equilibres considérés pour déterminer les constantes de formation apparentes des complexes Pa(V)-Cit.

Les équilibres I-39 et I-40 qui ne diffèrent que par le nombre de protons impliqués dans le complexe sont reliés par des constantes d'acidité (éq. I-44), comme les équilibres I-41 et I-42 (éq. I-45) :



L'ensemble des équilibres établis permet d'obtenir les valeurs des constantes de formation apparentes relatives à la formation des complexes cités dans le tableau I-vii, même en ignorant la nature exacte de ceux-ci. Elles s'obtiennent à partir de l'ajustement de $\beta_{1,3,y}^{\text{cond}} = f([\text{H}^+])$ (fig. I-19) par les relations I-46 à I-48.

$$\sum_{y=4}^{y=5} \beta_{1,3,y}^{\text{cond}} = \beta_{1,3,4}[\text{H}^+]^{-1} + \beta_{1,3,5}[\text{H}^+]^{-2} \quad (\text{I-46})$$

$$\sum_{y=5}^{y=6} \beta_{2,3,y}^{\text{cond}} = (\beta_{2,3,5}[\text{H}^+]^{-2} + \beta_{2,3,6}[\text{H}^+]^{-3}) \quad (\text{I-47})$$

$$\beta_{3,3,7}^{\text{cond}} = \beta_{3,3,7}[\text{H}^+]^{-4} \quad (\text{I-48})$$

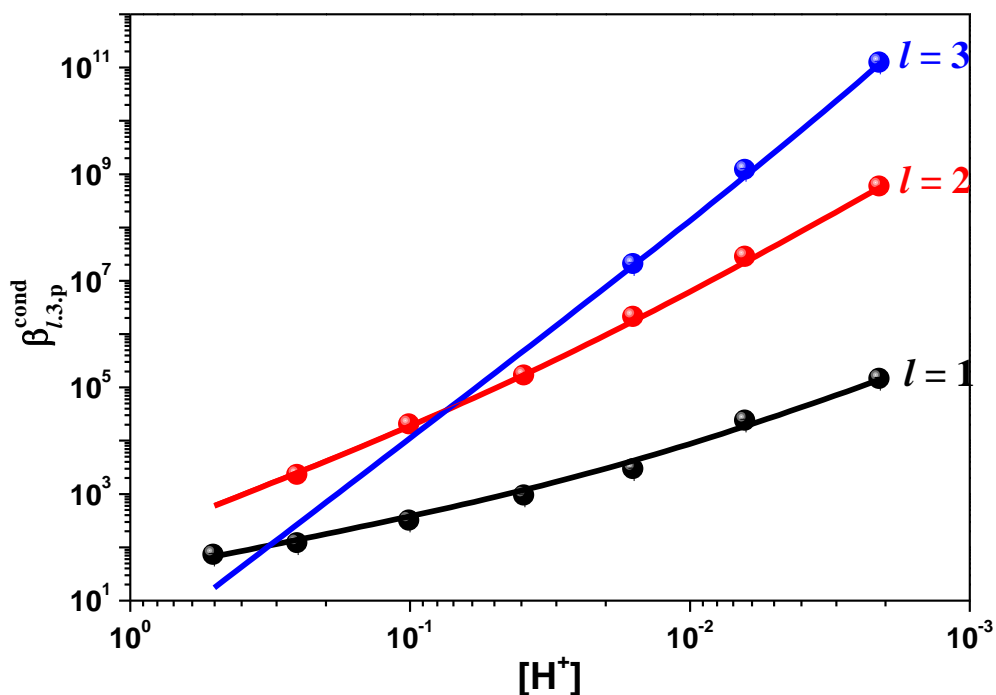


Figure I-19 : Ajustement de la variation des constantes conditionnelles $\sum_{y=4}^{y=5} \beta_{1,3,y}^{\text{cond}}$, $\sum_{y=5}^{y=6} \beta_{2,3,y}^{\text{cond}}$ et $\beta_{3,3,7}^{\text{cond}}$ en fonction de $[H^+]$, respectivement par les relations I-46 (noir), I-47 (rouge) et I-48 (bleu) pour l'obtention des constantes apparentes de complexation des complexes Pa(V)/Cit ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $T = 25^\circ$).

Les valeurs des constantes de formation ($\beta_{1,3,y}$) ainsi déterminées sont associées aux équilibres dans lesquels $H_3\text{Cit}$ est le réactif majoritaire dans nos conditions expérimentales (fig.I.10). Généralement, les équilibres chimiques sont écrits en utilisant comme réactif la forme impliquée dans le complexe. Dans cette étude, les formes complexantes sont HCit^{2-} et H_2Cit^- associées respectivement aux constantes $\beta_{l,1,y}$ et $\beta_{l,2,y}$. Les valeurs de ces constantes peuvent être obtenues par les relations suivantes :

$$\log \beta_{l,3,y} = \log \beta_{l,1,y} + (\text{pKa}_2 + \text{pKa}_3) \times l \quad (\text{I-49})$$

$$\log \beta_{l,3,y} = \log \beta_{l,2,y} + (\text{pKa}_2) \times l \quad (\text{I-50})$$

Les valeurs ainsi obtenues ont été répertoriées dans le tableau (II-ix). Bien que l'ordre du complexe limite établi dans ce travail soit supérieur à celui proposé par Guillaumont [67GUI], les 2 complexes (1:1) et l'un des 2 complexes (1:2) sont en accord avec les espèces proposées par cet auteur. Pour ces complexes, il a déterminé les valeurs de $\log K_{1,1,4}$, $\log K_{1,1,5}$ et

$\log K_{2,1,6}$ respectivement égales à 8,3 ; 7,0 et 8,8 contre $8,9 \pm 0,4$; $7,1 \pm 0,8$ et $8,1 \pm 1$ dans notre étude. Un très bon accord est donc observé pour ces 3 espèces. En revanche, Guillaumont associe une valeur égale à 6,8 à la formation de l'espèce $\text{PaO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Cit})(\text{HCit})^-$ alors qu'elle a été déterminée égale à 8,3 dans ce travail. Cet écart peut s'expliquer par le fait que Guillaumont calcule, pour une même gamme de pcH, 4 constantes associées aux équilibres des complexes (1:2) alors que nous n'en calculons que 2. En effet dans ce travail, les complexes de charge inférieure sont associés à des complexes (1:3) alors que l'auteur cité se limite aux complexes d'ordre 2. Les valeurs données pour les complexes d'ordre 3 n'ont jamais été déterminées auparavant. Nous ne disposons donc d'aucun élément de comparaison.

Espèce	$\log \beta_{l,3,y}$	$\log \beta_{l,2,y}$	$\log \beta_{l,1,y}$	$\log K_l^H$
$ \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-4} ^+$	$1,51 \pm 0,23$	$4,52 \pm 0,28$	$8,89 \pm 0,33$	$1,78 \pm 0,51$
$ \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-5} $	$-0,27 \pm 0,08$	$2,74 \pm 0,13$	$7,11 \pm 0,18$	
$ \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-5} $	$2,60 \pm 0,43$	$8,62 \pm 0,53$	$17,36 \pm 0,63$	$1,98 \pm 0,95$
$ \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-6} ^-$	$0,62 \pm 0,12$	$6,64 \pm 0,22$	$15,38 \pm 0,32$	
$ \text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_3\text{H}_{-7} ^{2-}$	$0,40 \pm 0,20$	$9,43 \pm 0,35$	$22,54 \pm 0,50$	---

Tableau I-ix : Constantes de formation des complexes Pa(V)-Cit déterminées dans cette étude ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$ et $T = 25^\circ\text{C}$).

I.4.2.6 Structures probables des complexes

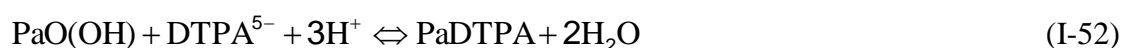
Afin de faciliter la lecture des équilibres I-32 à I-38, les écritures de Rydberg des espèces formées peuvent être remplacées par une écriture des complexes supposés les plus probables. Sans complexant, il est connu que la forme $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ existe dès HClO_4 8-10 M [66GUIb, 66LIL], ce qui implique une liaison $\text{PaO}^{3+}-\text{OH}^-$ très stable et difficile à rompre. La formation des complexes (1:1) de structure $\text{PaO}(\text{OH})\text{L}$ semble donc tout à fait probable. Le complexe $\text{PaO}(\text{OH})\text{Cl}^+$ a par exemple été mis en évidence dans le travail de thèse de Guillaumont [66GUIa] en milieu $\text{LiClO}_4\text{-HCl}$ à des pH inférieurs à 0.

Par ailleurs, la géométrie de l'acide citrique ne permet, au plus, que la formation de 2 liaisons métal-ligand impliquant les fonctions carboxyliques. La structure du complexe est contrainte par l'interaction OH-M de la fonction α -hydroxylique. L'une des fonctions carboxyliques n'est donc jamais impliquée dans les liaisons. Par conséquent, pour établir les espèces les plus probables, nous avons postulé que seules les formes HCit^{2-} et H_2Cit^- peuvent être impliquées dans les complexes.

Tenant compte de ces hypothèses, $|\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-5}|$ s'écrit de la façon suivante : $\text{PaO}(\text{OH})(\text{HCit})^0$. Pour $|\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-4}|^+$, deux formes sont possibles : $\text{PaO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Cit})^+$ et $\text{PaO}(\text{HCit})^+$. Toutefois, étant donné la force de la liaison $\text{PaO}-\text{OH}$, il semble peu probable que la formation du complexe (1:1) entraîne la rupture de celle-ci. Une étude de Carrère [68CAR] a d'ailleurs montré qu'en présence d'acide oxalique, le complexe $\text{PaO}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)^0$ est majoritaire par rapport au complexe $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ à partir de pcH 0,2. Ces constats laissent à penser que la forme la plus probable est $\text{PaO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Cit})^+$.

Les complexes d'ordre 2 les plus probables pour $|\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-5}|$ sont $\text{PaO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Cit})_2$ et $\text{PaO}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})$. Pour $|\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-6}|^-$, il existe également deux possibilités, $\text{PaO}(\text{OH})(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})^-$ et $\text{PaO}(\text{HCit})_2^-$. L'ajout d'un deuxième ligand fragilise probablement la liaison $\text{Pa}-\text{OH}$ et semble plutôt favoriser les espèces non hydrolysées. Ce sont ces complexes qui seront considérés.

Les deux seules espèces envisageables pour le complexe (1:3) sont $\text{PaO}(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{Cit})^{2-}$ et $\text{Pa}(\text{OH})(\text{HCit})_3^{2-}$. La rupture de la liaison $\text{Pa}=\text{O}$ est à considérer car les contraintes stériques dues à la taille de l'acide citrique et à la double liaison $\text{Pa}=\text{O}$ ne permettent pas d'établir une structure acceptable pour le complexe $\text{PaO}(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{Cit})^{2-}$. De plus, considérant le complexe $\text{Pa}(\text{OH})(\text{HCit})_3^{2-}$, la valeur $\log \beta_{3,1,y}$ (tableau I-ix) est égale à $22,5 \pm 0,5$ ce qui est proche des valeurs obtenues pour la formation des complexes PaF_5 (éq I-51 : $\log \beta = 25,7 \pm 1,5$ [66BUK]) et PaDTPA (éq. I-52 : $\log \beta = 23,9 \pm 0,3$ [10MENb]).



ordre du complexe	Domaine de prédominance (pcH d' l'étude)	espèce	Exemple de formulation possible
0	$0,3 \leq \text{pcH} < 1,4$ $1,4 < \text{pcH} \leq 2,6$	PaH_3 PaH_4	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$
1	$0,3 \leq \text{pcH} < 1,8$ $1,8 < \text{pcH} \leq 2,6$	$\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-4}$ $\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{-5}$	$\text{PaO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Cit})^+$ $\text{PaO}(\text{OH})(\text{HCit})$
2	$0,3 \leq \text{pcH} \leq 2,0$ $2,2 \leq \text{pcH} \leq 2,6$	$\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-5}$ $\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_2\text{H}_{-6}$	$\text{PaO}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{Cit})$ $\text{PaO}(\text{HCit})_2^-$
3	$0,3 \leq \text{pcH} \leq 2,6$	$\text{Pa}(\text{H}_3\text{Cit})_3\text{H}_{-7}$	$\text{Pa}(\text{OH})(\text{HCit})_3^{2-}$

Tableau I-x : Tableau récapitulatif des espèces $\text{Pa}(\text{V})$ -Cit retenues dans cette étude.

I.4.3 Grandeurs thermodynamiques

I.4.3.1 Effet de la température sur le coefficient de distribution de Pa(V)

Pour réaliser cette étude, la force ionique de la phase aqueuse a été fixée à 3,5 m (Na,H)ClO₄, la concentration de TTA en phase organique à 5.10⁻² M et le pcH à 1,80. Les variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide citrique ont été mesurées dans ces conditions à 10, 25, 37 et 60 °C et représentées sur la figure I-20.

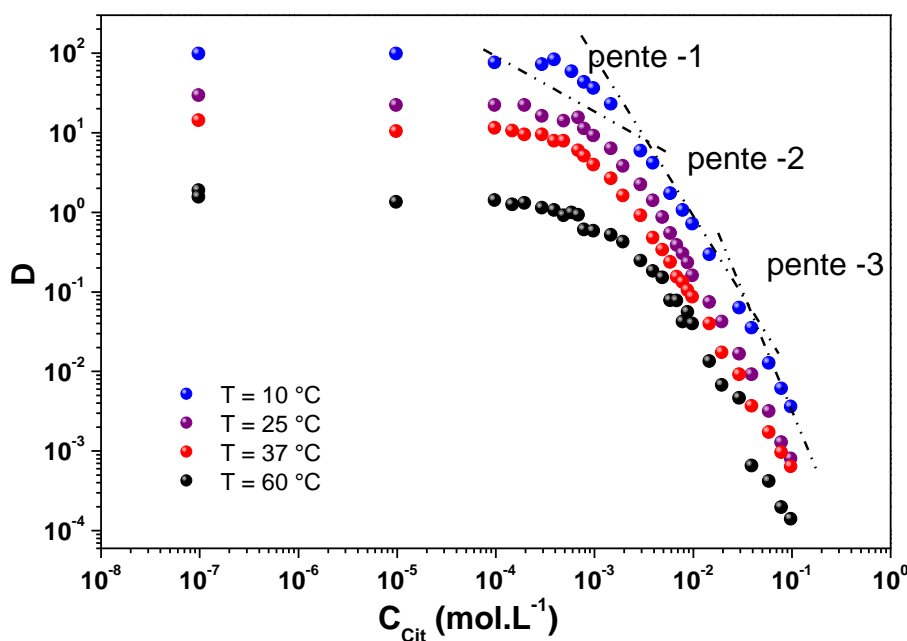


Figure I-20 : Variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide citrique à 10, 25, 37 et 60 °C. ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄ ; pcH = 1,8 ; T = 25°C et $C_{TTA} = 5.10^{-2}$ M)

En accord avec les résultats obtenus lors des études de la complexation de Pa(V) avec les ions sulfate [07DIG], oxalate [10MENA], DTPA [10MENb] et hydroxyle [03JAU], l'augmentation de la température diminue la valeur du coefficient de distribution du protactinium pentavalent. En effet, en l'absence de ligand, le coefficient de distribution (D_0) obtenu à 60°C est d'environ deux ordres de grandeurs inférieurs à celui mesuré à 10°C. Concernant le système Pa(V)-Cit, pour toutes les températures, l'allure de la courbe d'extraction est identique et révèle la présence de complexes d'ordre 1, 2 et 3. Le point d'inflexion, qui suit le plateau, caractérise le début de la formation des complexes (1:1). A l'image du système Pa(V)-DTPA, quelle que soit la température, le point d'inflexion est obtenu pour des concentrations de ligand équivalentes ce qui explique l'évolution parallèle des coefficients de partage observée

au début des courbes d'extraction. Ensuite, la complexation de Pa(V) par un deuxième, puis un troisième citrate intervient à des concentrations totales (en ligand) plus faibles pour les températures les moins élevées. Ceci se traduit par la diminution de l'écart entre les valeurs de D obtenues à différentes températures. Par exemple, à la fin de la pente -3, les coefficients D à 60 et 10°C diffèrent d'un ordre de grandeur et demi au lieu de 2 sur le plateau.

I.4.3.2 Détermination des grandeurs thermodynamiques

Afin de calculer les grandeurs thermodynamiques, les résultats présentés sur la figure I-20 ont été utilisés pour tracer $D_0/D-1=f(C_{Cit})$. Ces représentations ont ensuite été ajustées par la relation I-38 pour obtenir les constantes de formation conditionnelles (β_i^{cond}) des complexes d'ordre 1 à 3 (tableau I-xi), les constantes d'hydrolyse de Pa(V) aux différentes températures sont consignées dans le tableau I-i. Afin de tenir compte de l'effet de la température sur les constantes d'acidité de l'acide citrique, la relation I-53 a été utilisée. Ces résultats ont été répertoriés dans le tableau I-xi.

$$\beta_{l,l,y}^{cond} = \beta_l^{cond} \cdot (\alpha_{HCit})^l \quad (I-53)$$

avec :

$$\alpha_{HCit} = 1 + 10^{pKa_2} [H^+] + 10^{pKa_2+pKa_3} [H^+]^2 + 10^{-pKa_1} [H^+]^{-1} \quad (I-54)$$

T (°C)	$\log \beta_1^{cond}$	$\log \beta_2^{cond}$	$\log \beta_3^{cond}$	$\log \alpha_{HCit}$	$\log \beta_{1,1,p}^{cond}$	$\log \beta_{2,1,p}^{cond}$	$\log \beta_{3,1,p}^{cond}$
10	3,4 ± 0,3	6,3 ± 0,3	7,3 ± 0,4	3,8 ± 0,2	7,4 ± 0,5	13,6 ± 0,5	19,0 ± 0,6
25	3,6 ± 0,2	6,0 ± 0,4	7,5 ± 0,2	3,8 ± 0,2	7,4 ± 0,4	13,3 ± 0,6	18,9 ± 0,4
37	3,8 ± 0,4	6,6 ± 0,5	7,5 ± 0,6	3,8 ± 0,2	7,5 ± 0,6	14,0 ± 0,7	18,6 ± 0,8
60	3,9 ± 0,5	6,1 ± 0,5	7,6 ± 0,6	3,8 ± 0,2	7,5 ± 0,7	13,6 ± 0,7	18,4 ± 0,8

Tableau I-xi : Constantes de formation des complexes Pa(V)/Cit d'ordre 1, 2 et 3 dans un milieu (Na,H)ClO₄ 3 M .

Pour les complexes (1:1) et (1:2), les constantes $\beta_{l,l,y}^{cond}$ ne correspondent pas à des constantes apparentes car elles résultent d'un mélange de deux complexes qui diffèrent d'un proton (relation I-39 à I-42). Toutefois, pour les complexes de même ordre, la différence est due à la déprotonation de l'ion H₂Cit⁻ qui forme l'ion HCit²⁻. En absence de métal, la variation d'enthalpie associée à cette réaction est de l'ordre de 2 kJ.mol⁻¹ [05HUM]. Compte tenu des incertitudes de mesures, il n'est pas possible de discerner les valeurs des ΔH individuelles de deux complexes de composition aussi proche. Une valeur moyenne de ΔH a donc été

déterminée pour chaque ordre. Par suite, nous avons utilisé la loi de Van't Hoff simplifiée (relation I-55) en considérant $\Delta C_p = 0$.

$$\log \beta_{l,1,p}^{\text{cond}} = -\frac{\Delta H(T^0)}{RT \ln 10} + \frac{\Delta S(T^0)}{R \ln 10} \quad (\text{I-55})$$

La figure I-21 présente les variations de $\log \beta_{l,1,y}^{\text{cond}}$ avec $1/T$ et les régressions linéaires associées.

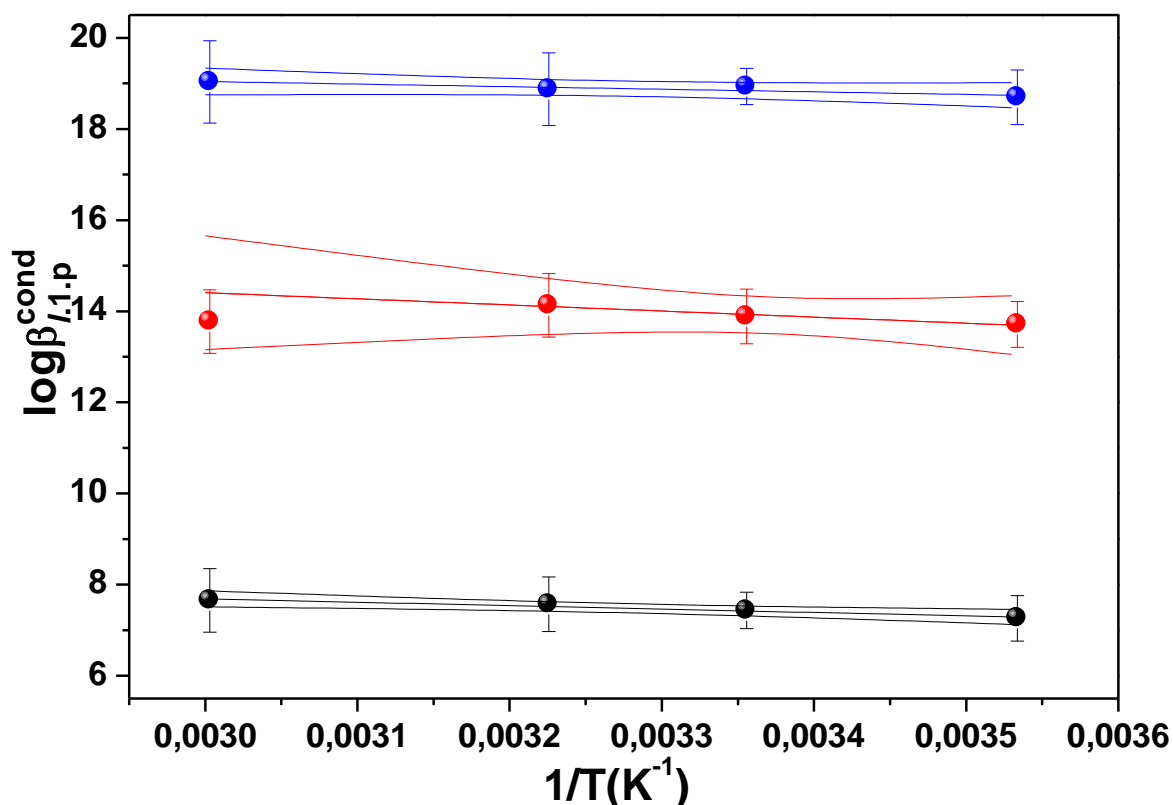


Figure I-21 : Variation des constantes de formation des complexes d'ordre 1 (en noir), 2 (en rouge) et 3 (en bleu) et leur ajustement par la loi de Van't Hoff ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$ et $\text{pH} = 1,8$).

Les valeurs de la variation d'enthalpie ainsi obtenues sont répertoriées dans le tableau I-xii. A partir de ces valeurs et des constantes de formation individuelles déterminées dans le paragraphe I-4-2-5 (tableau I.ix), les valeurs de la variation d'entropie de chaque espèce ont été calculées par la relation I-56 pour $T = 298 \text{ K}$.

$$\Delta G = -RT \ln \beta = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I-56})$$

constante associée	ordre 1		ordre 2		ordre 3
	$\beta_{1,1,4}$	$\beta_{1,1,5}$	$\beta_{2,1,5}$	$\beta_{2,1,6}$	$\beta_{3,1,7}$
$\Delta G(\text{kJ.mol}^{-1})$	-51 ± 2	-40 ± 5	-96 ± 6	-87 ± 5	-129 ± 2
$\Delta H(\text{kJ.mol}^{-1})$	14 ± 4		14 ± 22		10 ± 8
$\Delta S(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	218 ± 24	184 ± 32	374 ± 86	342 ± 82	468 ± 34

Tableau I-xii : Grandeurs thermodynamiques associées à la formation des complexes Pa(V)-Cit à $\mu = 3 \text{ M}$ (NaClO_4).

Bien que les variations d'entropie individuelles pour les deux complexes (1:1) aient été calculées, compte tenu des incertitudes associées, il ne serait pas judicieux de comparer ces deux valeurs entre elles. La discussion qui suit ne traite que de l'évolution des grandeurs thermodynamiques avec l'ordre des complexes.

La grande stabilité des complexes est caractérisée par des valeurs d'énergie libre largement négatives. En revanche, celles des variations d'enthalpies sont positives. Ceci indique que la quantité d'énergie nécessaire pour rompre les liaisons $\text{H}_2\text{O-Pa(V)}$ et $\text{H}_2\text{O-Cit}$ est plus importante que l'énergie relâchée par la formation des liaisons Pa(V)-Cit, ce qui est défavorable à la formation des complexes. Les réactions de complexation sont donc essentiellement gouvernées par l'entropie. Il s'agit probablement de complexes de sphère interne ce qui conduit à une très grande déstructuration de l'organisation des molécules d'eau autour de Pa(V) mais également autour des ions citrate.

En considérant les réactions de formation des complexes (1:1), (1:2) et (1:3) successives, les valeurs des variations d'enthalpie sont respectivement 14, 0 et -4 kJ.mol^{-1} . Cette diminution de ΔH avec l'ordre du complexe est en accord avec celle observée dans une étude par extraction liquide-liquide en milieu NaClO_4 6,6 m du système Am(III)/Cit. Dans celle-ci, Mathur et al. [07MAT] ont déterminé $\Delta H_1 = 11,1 \pm 3,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta H_2 = 8 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Pour ces deux systèmes la contribution enthalpique devient de moins en moins défavorable à la réaction avec l'augmentation de l'ordre du complexe. Dans la présente étude, elle est même légèrement favorable pour l'ordre 3.

A contrario, la contribution entropique diminue avec l'ordre du complexe. Les valeurs sont comprises entre : 184 et 218 $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le complexe (1:1), 156 et 158 $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le complexe (1:2) et 97 et 126 $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le complexe (1:3). Ce constat est d'autant plus vrai pour la dernière espèce et semble indiquer que dès l'ordre deux, les molécules d'eau autour du Pa(V) forment une structure faiblement organisée. Ne restant que

très peu (ou pas) de H_2O dans la première sphère d'hydratation, il est vraisemblable que le gain d'entropie du complexe d'ordre 3 soit essentiellement dû à la rupture de la liaison $Pa=O$.

I.4.4 Discussion : comparaison avec la littérature.

L'ordre des complexes limites, relevé dans la littérature, diffère selon le degré d'oxydation des actinides en présence. Les complexes (1:3) n'ont été répertoriés qu'avec les actinides trivalents [62MOS, 74HUB] et tétravalents [08BONa, 09BON] alors que l'ordre limite des complexes hexavalents et pentavalent a été respectivement déterminé égal à 2 et 1 [05HUM]. Le nombre de ligands plus faible pour ces derniers s'explique en partie par les contraintes stériques dues à la présence des liaisons trans-dioxo $O=An=O$. Sur ce point, le comportement chimique du protactinium pentavalent semble plus proche de celui des $An(III)$ et $An(IV)$. Le complexe d'ordre 3, $Pa(V)-Cit_3$ relevé dans notre étude, ne peut être envisagé sans considérer la rupture de la liaison mono-oxo ($Pa=O$) possible.

Par ailleurs, comme avec le protactinium, les actinides, quel que soit leur degré d'oxydation, peuvent être complexés par toutes les formes anioniques de l'acide citrique [05HUM]. Dans notre étude, aucun complexe avec une forme totalement déprotonée du ligand n'a été relevé. Par conséquent, seuls les résultats concernant la complexation des actinides (limitée au complexe (1:1)) par les formes H_2Cit^- et $HCit^{2-}$ ont été retenus pour permettre une comparaison (tableau I-xiii). Malgré des milieux d'études différents en nature et en force ionique, une tendance de l'évolution des constantes de formation avec le degré d'oxydation des actinides peut être établie selon l'ordre suivant : $An(V) < An(VI) < An(III) < An(IV)$. Cette ordre ne suit pas l'ordre habituellement observé: $An(V) < An(III) < An(VI) < An(IV)$ mais a déjà été observé pour la complexation d'actinides avec le DTPA [10MENb] et l'EDTA [05HUM].

Quant au protactinium, les résultats obtenus dans ce travail semblent indiquer une très grande réactivité de $Pa(V)$ vis-à-vis des différentes formes complexantes de l'acide citrique. En effet, que ce soit avec l'espèce H_2Cit^- ou l'espèce $HCit^{2-}$, les valeurs des constantes de formation obtenues pour le protactinium sont proches de celles déterminées avec Pu^{4+} (tableau I-xiii). En milieu acide citrique, le protactinium semble bien plus réactif que les $An(III)$ dont le comportement chimique (dans ce milieu) est comparable à celui des $An(VI)$. Les actinides pentavalents, comme avec la plupart des complexant sont d'une réactivité bien moindre, ceci

s'explique par la conjugaison d'un encombrement stérique important et d'une charge effective faible.

	T (°C)	équilibre	milieu	$\log \beta^{\text{app}}$	Réf
trivalents	25	$\text{Am}^{3+} + \text{Hcit}^{2-} \Leftrightarrow \text{Am}(\text{Hcit})^+$	0,1 M (Li,H)ClO ₄	4,6 ± 0,5	[84BOU]
	25		0,1 M (Na,H)Cl	5,3 ± 0,5	[75OHY]
	25		1 M (Na,H)ClO ₄	4,5 ± 0,5	[72EBE]
	20-22	$\text{Pu}^{3+} + \text{Hcit}^{2-} \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{Hcit})^+$	0,1 M (Li,H)KCl	4,8 ± 0,3	[89POC]
tétravalents	25	$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{cit}^- \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{H}_2\text{cit})^{3+}$	1 M (Li,H)ClO ₄	5,6	[72MET]
	25		1 M HNO ₃	4,8 ± 0,5	[09BON]
	25	$\text{Pu}^{4+} + \text{Hcit}^{2-} \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{Hcit})^{2+}$	1 M (Li,H)ClO ₄	8,71	[72MET]
pentavalents	20	$\text{NpO}_2^+ + \text{Hcit}^{2-} \Leftrightarrow \text{NpO}_2(\text{Hcit})^-$	0,1 M (Na,H)Cl	2,7 ± 0,12	[71MOSb]
	25		0,1 M (K,H)Cl	2,4	[82INO]
	?		0,1 M (Na,H)Cl	2,5 ± 0,05	[85SEV]
hexavalents	25	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{cit}^- \Leftrightarrow \text{UO}_2(\text{H}_2\text{cit})$	0,1 M (Na,H)Cit	2,79	[75OHY]
	25	$\text{UO}_2^{2+} + \text{Hcit}^{2-} \Leftrightarrow \text{UO}_2(\text{Hcit})$	0,1 M (NaH ₂)Cit	4,2 ± 0,5	[75OHY]
	25		1 M (UO ₂)Cit	4,6 ± 1	[80VAN]
Pa(V)	25	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{cit}^- \Leftrightarrow \text{PaO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{cit})^+$	3 M (Na,H)ClO ₄	4,52 ± 0,28	Ce travail
	25	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + \text{Hcit}^{2-} \Leftrightarrow \text{PaO}(\text{OH})(\text{Hcit})$	3 M (Na,H)ClO ₄	7,11 ± 0,18	Ce travail

Tableau I-xiii : Constantes de formation des complexes (1:1) An-Cit des actinides à différents degrés d'oxydation.

I.5 Complexation de Pa(V) par le NTA

Introduction

L'acide nitrilo-triacétique (fig. I-22), noté NTA, fait partie de la famille des acides polyaminopolycarboxyliques. Il possède trois fonctions carboxyliques symétriques articulées autour d'une fonction amine. Les atomes donneurs N et O lui confèrent une très grande affinité envers les cations métalliques durs comme les ions actinides [08BONa, 06MAT, 71EBE].

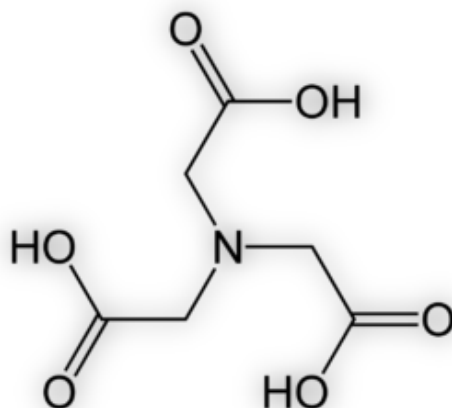


Figure I-22 : Acide nitrilotriacétique.

Ce ligand est l'un des plus petits et donc des plus simples de la famille des acides polyamino-polycarboxyliques. Les études portant sur la complexation des actinides par le NTA ont essentiellement pour objectif, une meilleure compréhension des interactions An–N et An–O dans les espèces An-complexones. Elles sont utilisées en modèle de base pour décrire les propriétés physico-chimiques des complexes An-EDTA et An-DTPA, l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) et l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique DTPA étant utilisés dans l'industrie du nucléaire (impliqués dans les procédés de séparation ou comme agents décorporants).

Néanmoins, en 1990, un rapport du ministère fédéral canadien : «Santé Canada-Health Canada » [90CAN], se basant sur un échantillonnage de 70 municipalités, a noté que la valeur moyenne de la concentration de NTA dans l'eau potable s'élevait à $2,82 \mu\text{g.L}^{-1}$, avec des valeurs allant de 0,2 à $30,482 \mu\text{g.L}^{-1}$. A partir de ces données, il a été calculé une ingestion journalière moyenne de $4,23 \mu\text{g}$ de NTA pour une personne qui consommerait 1,5 L d'eau potable. Le rapport signale que la principale source de NTA provient des eaux usées (utilisées comme séquestrant dans les lessives). Il peut être supposé une ingestion de façon équivalente en France et partout dans le monde. De par son fort pouvoir complexant aux pH physiologiques, le NTA pourrait également jouer un rôle sur la migration et la toxicologie des actinides à l'intérieur du corps humain.

Les études fondamentales portant sur des complexes An-NTA sont rares. Elles impliquent principalement des actinides trivalents [71MOSa, 71SHA, 06MAT] et tétravalents [71EBE, 89KIN, 08BONb]. Une seule étude concernant le plutonium pentavalent a été relevée [95ALM] et aucune concernant les interactions impliquant le protactinium.

L'objectif de cette étude est de compléter notre connaissance sur les systèmes An-NTA par l'apport de données thermodynamiques sur le système Pa(V)-NTA. Cette étude est structurée en 2 parties : une partie bibliographique sur l'acide nitrilotriacétique et une partie expérimentale sur la détermination des constantes thermodynamiques.

I.5.1 Constantes d'acidité de l'acide nitrilotriacétique.

A l'image de l'étude sur le système Pa(V)-Cit, afin de contrôler les coefficients d'activité des ions en solution, une force ionique de 3 M (Na,H)ClO₄ a été imposée. Il est indispensable de connaître la répartition des différentes formes de NTA dans ces conditions expérimentales, notamment celles associées aux équilibres acido-basiques du ligand (éq I-57).



avec $1 \leq i \leq 4$.

La plupart des données sur les constantes d'acidité du NTA ont été réalisées avant 1982 et ont fait l'objet d'une revue critique d'Anderegg [82AND]. Sur la trentaine de publications relevées, seulement 6 sont recommandées par l'auteur d'après les critères suivants : détails expérimentaux, validation de la procédure d'étalonnage (en échelle de concentration de protons libres : $-\log[\text{H}^+] = \text{pCH}$) et prise en compte du potentiel de jonction. Toutes ces études ont été réalisées à une force ionique de 0,1 M et 20°C, elles ne peuvent donc pas être utilisées dans notre travail ($\mu = 3 \text{ M}$) sans correction. Pour des forces ioniques plus élevées, certaines des constantes d'acidité répertoriées par l'auteur semblent correctes mais ne sont pas assez nombreuses pour être comparées les unes aux autres, ce qui pourrait permettre de les valider ou de les rejeter.

En revanche, dans une étude plus récente par potentiométrie, Thakur et al. [07THA] ont déterminé les valeurs des 3 premières constantes d'acidité pour différentes forces ioniques ($I = 0,304 ; 0,511 ; 1,03 ; 2,18 ; 3,44 ; 4,92 ; 6,60 \text{ m}$) en milieu (Na,H)ClO₄ (tableau I-xiv) et en respectant les critères établis par Anderegg [82AND].

I (m)	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
0,30	9,44 ± 0,06	2,75 ± 0,01	1,85 ± 0,07
0,51	9,35 ± 0,02	2,66 ± 0,09	1,84 ± 0,05
1,03	9,28 ± 0,08	2,61 ± 0,06	1,82 ± 0,06
2,18	9,12 ± 0,03	2,53 ± 0,08	1,94 ± 0,05
3,44	9,33 ± 0,04	2,64 ± 0,07	2,03 ± 0,05
4,92	9,41 ± 0,02	2,69 ± 0,08	2,01 ± 0,05
6,60	9,56 ± 0,06	2,71 ± 0,08	2,14 ± 0,05

Tableau I-xiv : Valeurs des 3 premières constante d'acidité extraites des travaux de Thakur et al. [06MAT, 07THA] en milieu (Na,H)ClO₄ à plusieurs valeurs de force ionique à 25°C.

A partir de ces valeurs (en unité molale), les auteurs ont calculé les paramètres TIS ($\Delta\varepsilon$), associés à chaque pKa_i par ajustement linéaire du tracé de pKa_i+ $\Delta z^2 \times D$ en fonction de la force ionique (éq. I-58). Ceci a été réalisé pour I compris entre 0,3 m et 6,6 m alors que la validité du modèle de TIS est limitée à 3,5 m. Par conséquent, nous avons recalculé les paramètres TIS grâce aux valeurs de Thakur et al. mais en respectant ce critère (I < 3,5 m). Aussi, afin de déterminer $\Delta\varepsilon_i$ plutôt que $\Delta\varepsilon$ ($\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_i + \varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) \cdot I$), le tracé de pKa_i+ $\Delta z^2 \times D - \varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) \cdot I$ en fonction de la force ionique a été réalisé (éq. I-58 ; fig. I-23 à I-25).

$$-\log K_{ai(m)} = -\log K_{ai}^0 + \Delta z_i^2 \cdot \frac{A \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} - \Delta\varepsilon_i \cdot I - \varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) \cdot I \quad (\text{I-58})$$

$$D = \frac{A \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} \quad (\text{I-59})$$

avec :

$$\varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) = 0,14 ; A = 0,5093 \text{ et } B \times a_i = 1,5$$

$$\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon(\text{Na}^+, \text{HNTA}^{2-}) - \varepsilon(\text{Na}^+, \text{NTA}^{3-})$$

$$\Delta\varepsilon_2 = \varepsilon(\text{Na}^+, \text{H}_2\text{NTA}^-) - \varepsilon(\text{Na}^+, \text{HNTA}^{2-})$$

$$\Delta\varepsilon_3 = -\varepsilon(\text{Na}^+, \text{H}_2\text{NTA}^-)$$

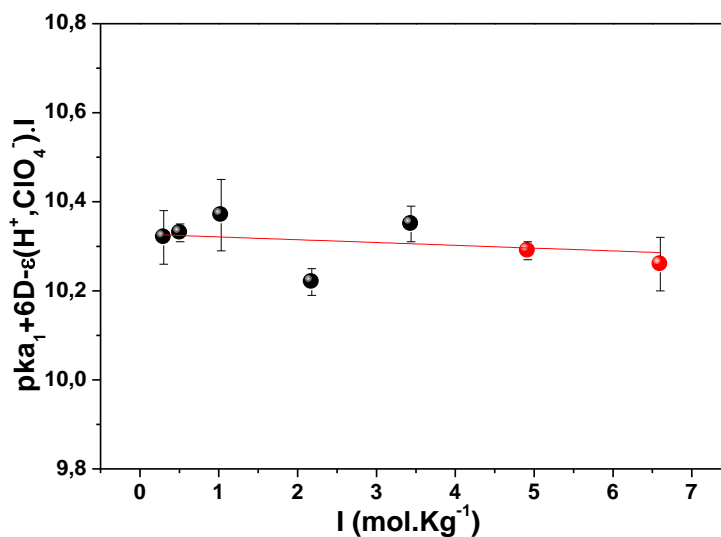


Figure I-23 : Variation de $[pK_{a_1} + 6 \times D - \epsilon(H^+, ClO_4^-).I]$ en fonction de la force ionique à 25°C.

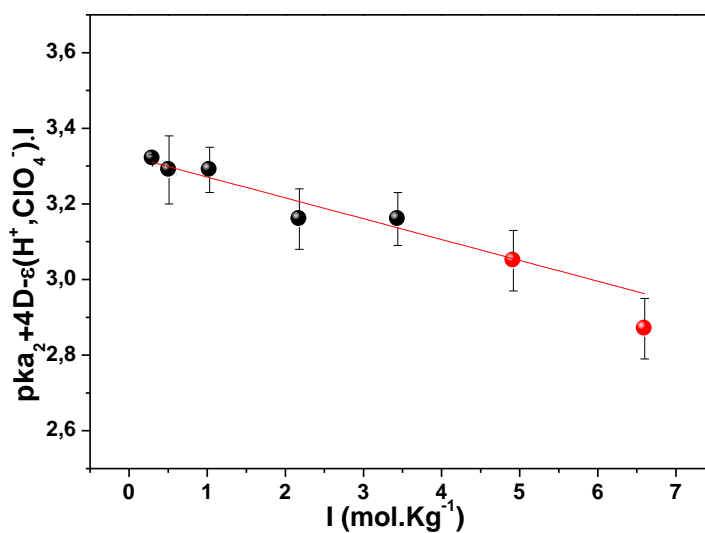


Figure I-24 : Variation de $[pK_{a_2} + 4 \times D + \epsilon(H^+, ClO_4^-).I]$ en fonction de la force ionique à 25°C.

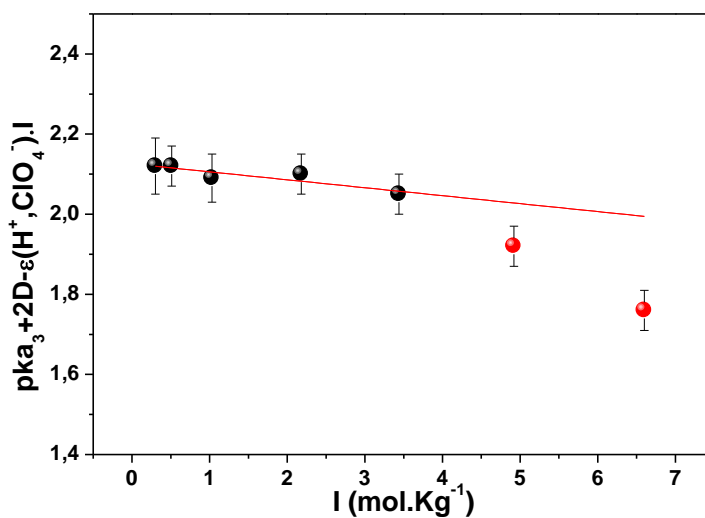


Figure I-25 : Variation de $[pK_{a_3} + 2 \times D - \epsilon(H^+, ClO_4^-).I]$ en fonction de la force ionique à 25°C.

Sur les figures I-23 à I-25, les points rouges correspondent aux valeurs des constantes d'acidité mesurées à des forces ioniques supérieures à 3,5 m. Elles n'ont pas été prises en compte lors de l'ajustement des points expérimentaux par les régressions linéaires pour les raisons évoquées précédemment (TIS valable lorsque $I < 3,5$ m). Il peut être constaté que la déviation de ces points par rapport à la TIS n'est pas très importante dans le cas de pK_{a1} (Fig. I-23 : tous les points sont alignés) et pK_{a2} (Fig. I-25 : seul le point obtenu à 6,6 m dévie). En revanche, l'écart devient plus significatif pour pK_{a3} . Les tracés de $[pK_{ai} - \Delta z^2 \times D - \varepsilon(H^+, ClO_4^-).I]$ en fonction de la force ionique représentés sur les figures I-23, I-24 et I-25 ont permis de déterminer les valeurs de $\Delta\varepsilon_i$ associées respectivement à pK_{a1} , pK_{a2} et pK_{a3} , ainsi que les pK_{ai} standard. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau I-xv. Les pK_{ai} correspondant à nos conditions expérimentales ont ensuite été recalculés en unités molales (éq. I-57) puis convertis en unités molaires (I-60).

$$-\log K_{ai(M)} = -\log(K_{ai(m)} \cdot P) \quad (I-60)$$

avec $P = 1,168$.

Concernant pK_{a4} , seules deux valeurs ($1,27 \pm 0,03$ et $1,42 \pm 0,12$) en milieu (Na,H)ClO₄ 3 M ont été déterminées par Lagrange et al. [75LAG]. Une valeur moyenne a été calculée et utilisée dans le reste de l'étude.

	pK_{ai}°	$\Delta\varepsilon_i$	Δz_i^2	pK_{ai} à 3,5 m (molale)	pK_{ai} à 3 M (molaire)
$NTA^{3-} + H^+ \Leftrightarrow HNTA^{2-}$	$10,33 \pm 0,05$	$-0,01 \pm 0,01$	-6	$9,28 \pm 0,16$	$9,35 \pm 0,16$
$HNTA^{2-} + H^+ \Leftrightarrow H_2NTA^-$	$3,33 \pm 0,02$	$-0,06 \pm 0,02$	-4	$2,61 \pm 0,07$	$2,67 \pm 0,07$
$H_2NTA^- + H^+ \Leftrightarrow H_3NTA$	$2,13 \pm 0,01$	$-0,02 \pm 0,01$	-2	$2,05 \pm 0,05$	$2,12 \pm 0,05$
$H_3NTA + H^+ \Leftrightarrow H_4NTA^+$	---	---	0	---	$*1,35 \pm 0,15$

Tableau I-xv : Valeurs thermodynamiques associées à chaque équilibre de protonation du NTA (calculs réalisés à partir des valeurs expérimentales de Thakur et al. [07THA] et *[75LAG]).

Les interactions Na-NTA sont incluses dans les paramètres $\Delta\varepsilon_{i,j}$, l'équilibre d'association entre Na et NTA n'a donc pas été considéré. Les constantes d'acidité (3 M) consignées dans le tableau I-xv ont été utilisées pour tracer la répartition des différentes espèces de l'acide nitrilotriacétique en fonction de pCH ($\log[H^+]$) (Fig. I-28).

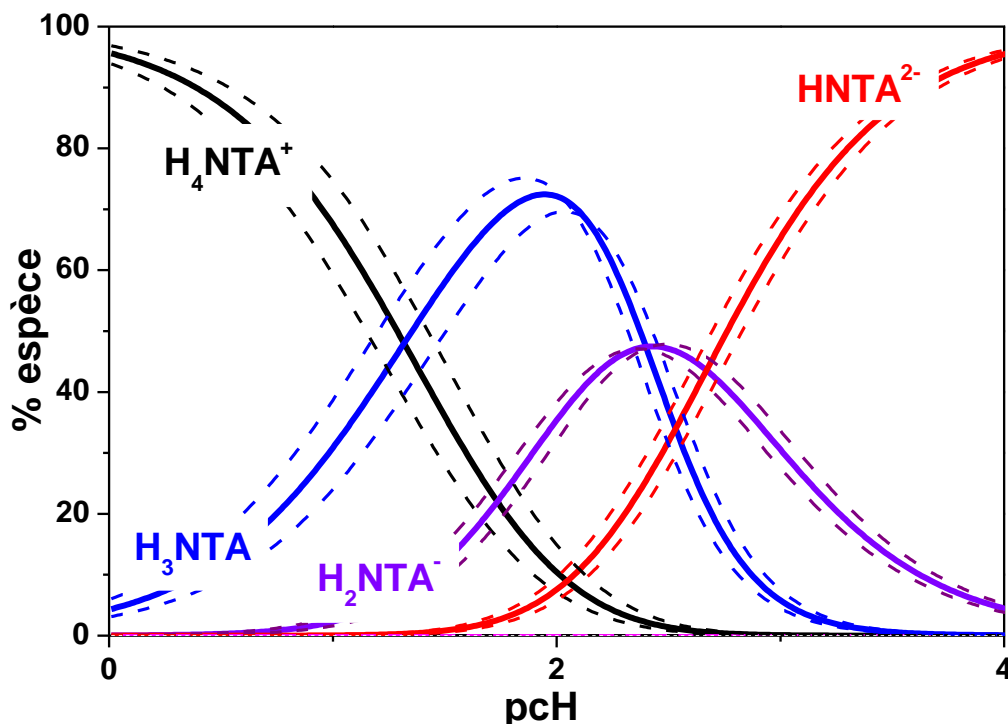


Figure I-26 : Diagramme de répartition des espèces de l'acide nitriloacétique dans une solution de force ionique 3,0 M (Na,H)ClO₄, à 25°C.

Le diagramme de répartition montre que dans les conditions expérimentales de la présente étude ($0,6 < \text{pH} < 2,5$), l'espèce H_4NTA^+ domine jusqu'à $\text{pH} 1,2$ puis la forme H_3NTA devient majoritaire jusqu'à $\text{pH} 2,2$.

La variation de H_3NTA en fonction de pH n'étant pas monotone, l'analyse des données expérimentales ne sera pas effectuée en considérant cette espèce. Afin de limiter les erreurs dans les calculs, il lui sera préféré H_4NTA^+ .

I.5.2 Etude thermodynamique

I.5.2.1 Courbe d'extraction et ordre limite du complexe

La figure I-27 illustre la variation du coefficient de distribution (D) de Pa(V) avec la concentration totale d'acide nitrilotriacétique (C_{NTA}). La valeur de D_0 obtenue en absence de ligand est représentée arbitrairement à $C_{\text{NTA}} = 10^{-8}$ M. Comme avec l'acide citrique, un plateau s'étendant de $C_{\text{NTA}} = 10^{-8}$ M jusqu'à $C_{\text{NTA}} = 2 \cdot 10^{-2}$ M, suivi d'une décroissance continue de D avec l'augmentation de la concentration totale de NTA, est observée. Cette allure indique l'absence de ligand dans les espèces extraites ($\langle l_0 \rangle = 0$). Par conséquent, le

nombre moyen de ligands par atome de Pa, dans le complexe majoritaire de la phase aqueuse, peut être déduit de la variation du logarithme de D en fonction de la concentration totale de NTA (éq. I-14).

Remarque : comme avec l'acide citrique (§. I.4.2.2), l'obtention de l'équilibre thermodynamique a été vérifiée en étudiant la réversibilité de distribution du protactinium entre les deux phases (Annexe C1-2).

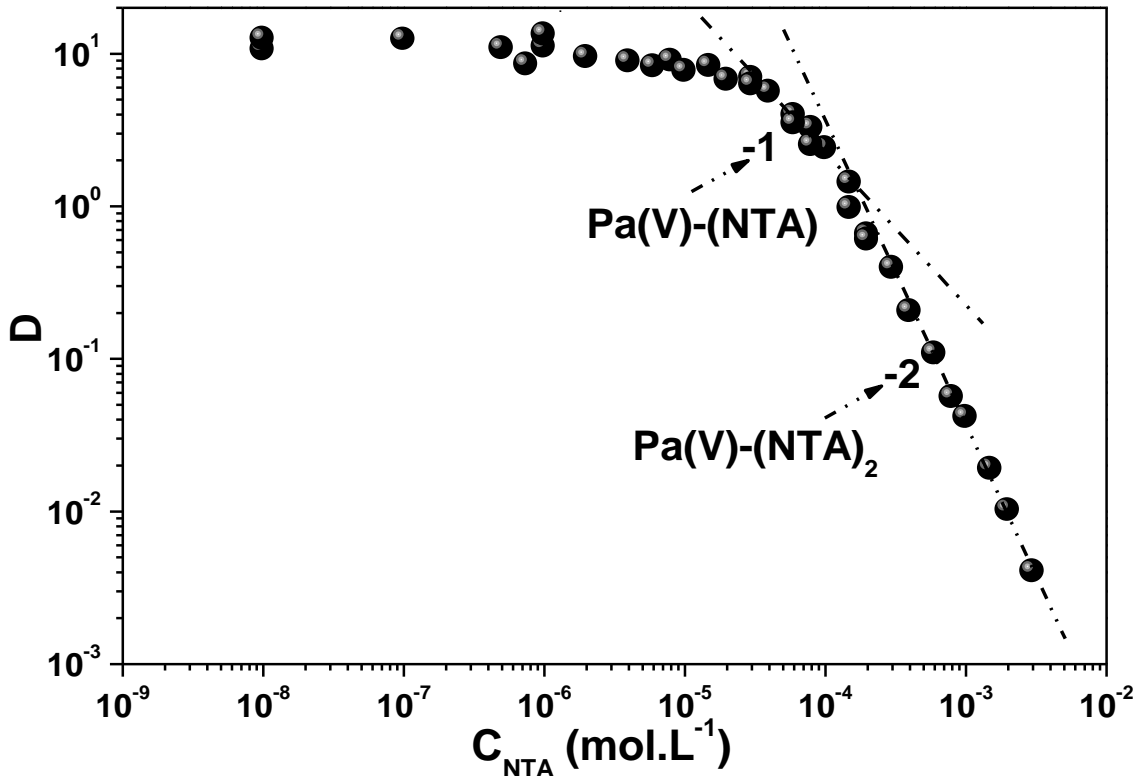


Figure I- 27 : Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale de NTA ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄ ; pCH = 1,5 ; T = 25°C et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2}$ M).

Sur la figure I-27, une pente de -1 succède au plateau et indique la prédominance d'un complexe (1:1) pour 2.10^{-5} M < $C_{\text{NTA}} < 2.10^{-4}$ M. Aux concentrations supérieures de NTA, l'obtention d'une pente (-2) traduit la formation d'un complexe d'ordre 2 qui apparaît être l'ordre maximal des complexes Pa-NTA. Le même ordre limite a été relevé avec les actinides trivalents [71SHA, 71MOSa, 06MAT] et tétravalents [71EBE, 09BON] alors que celui relevé pour les actinides de degré d'oxydation (VI) ou/et (V) est égal à 1 [90RIZ, 95ALM].

I.5.2.2 Influence du pH

Pour réaliser cette étude, la force ionique de la phase aqueuse a été fixée à 3 M (Na,H)ClO₄, la concentration de TTA en phase organique à 5.10⁻² M et la température à 25°C. Les variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration totale de NTA (C_{NTA}) ont été mesurées dans ces conditions aux 5 valeurs de pH (0,60 ; 1,00 ; 1,50 ; 2,00 et 2,50). Les valeurs D ont été représentées en fonction de [H₄NTA⁺] sur la figure I-28. Les valeurs de [H₄NTA⁺] ont été calculées à partir du paramètre $\alpha_{\text{H}_4\text{NTA}^+}$ (éq. I-61 et I-62).

$$[\text{H}_4\text{NTA}^+] = \frac{C_{\text{NTA}}}{\alpha_{\text{H}_4\text{NTA}^+}} \quad (\text{I-61})$$

Le facteur $\alpha_{\text{H}_4\text{NTA}^+}$, étant l'inverse de la fraction molaire de l'espèce H₄NTA⁺, est obtenu selon l'équation :

$$\alpha_{\text{H}_4\text{NTA}^+} = 1 + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3} \cdot K_{a_4}[\text{H}^+]^{-4} + K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4} \cdot [\text{H}^+]^{-3} + K_{a_3}K_{a_4} \cdot [\text{H}^+]^{-2} + K_{a_4}[\text{H}^+]^{-1} \quad (\text{I-62})$$

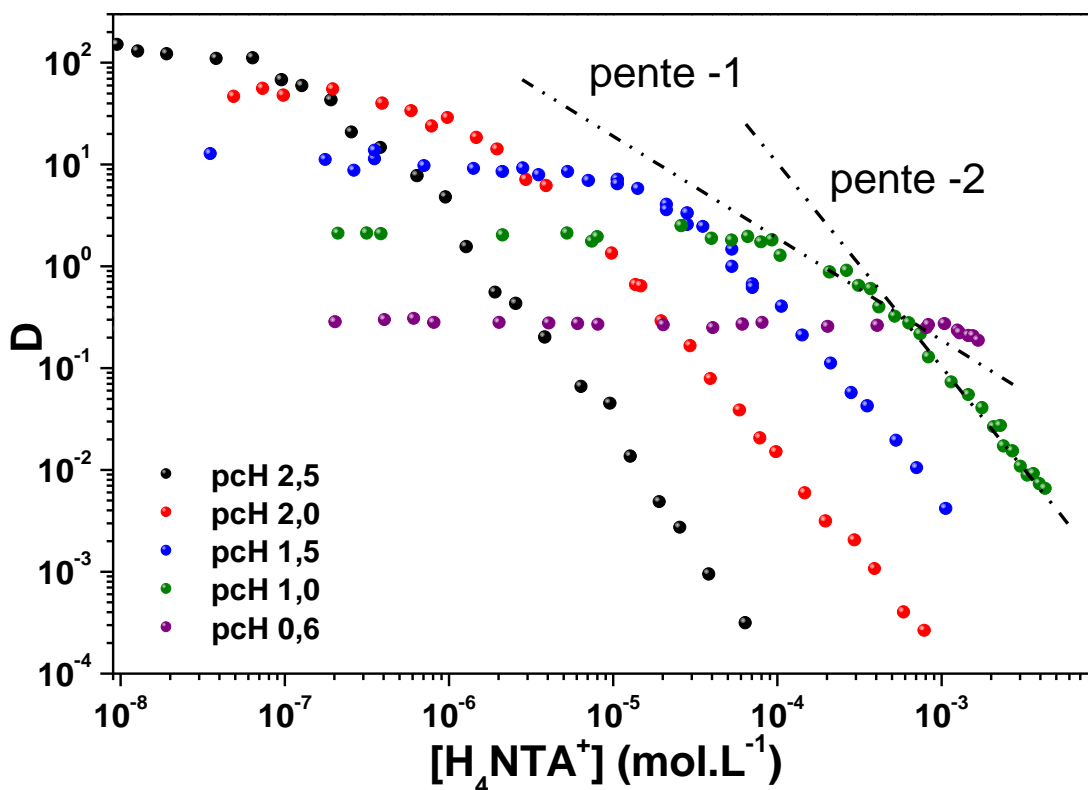


Figure I-28 : Variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de [H₄NTA⁺] à plusieurs acidités (C_{Pa(V)} ≤ 10⁻¹⁰ M ; μ = 3 M (Na,H)ClO₄; T = 25°C et C_{TTA} = 5.10⁻² M).

Quel que soit le pcH, l'allure caractéristique des courbes d'extraction est conservée. En l'absence de complexant, la valeur du coefficient de distribution de Pa(V) augmente avec le pcH. Les plateaux sont suivis de segments linéaires de pentes : -1 pour $\text{pcH} = 0,6$, -1 et -2 pour $0,60 \leq \text{pcH} \leq 2,50$. Les valeurs de D diminuent d'autant plus rapidement avec $[\text{H}_4\text{NTA}^+]$ que le pcH est élevé. Au regard du diagramme de répartition de NTA (fig. I-26), cette observation peut être corrélée à l'augmentation de la proportion d'espèces déprotonées. L'espèce cationique H_4NTA^+ n'est donc vraisemblablement pas celle impliquée dans les complexes Pa(V)-NTA.

I.5.2.3 Caractérisation des espèces Pa(V)-NTA présentes en solution

a/ Variation de D avec l'acidité libre

Afin de déterminer la charge globale des complexes formés en adoptant le formalisme de Rydberg [54RYD], nous avons représenté sur la figure I-29 les variations de $\log D$ en fonction de $\log[\text{H}^+]$ à partir des données de la figure I-28.

La méthodologie appliquée est identique à celle utilisée avec l'acide citrique : pour une concentration fixe de H_4NTA^+ et un ordre donné, les pentes des parties linéaires de la représentation de $\log D = f(\log[\text{H}^+])$ peuvent être corrélées à la charge globale de chaque complexe. Dans ces conditions, les complexes d'ordre (1:1) sont écrits $\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})\text{H}_{-\bar{y}}$ et les complexes d'ordre 2, $\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})_2\text{H}_{-\bar{y}}$. Etant donné que la concentration maintenue fixe n'est pas celle de l'espèce neutre H_3Cit mais celle de l'espèce de chargée +1, H_4Cit^+ ($(\text{H}_3\text{Cit})\text{H}_{+1}$), les pentes sont égales à $\bar{y} + 1 \cdot l - N$ (\bar{y} étant le nombre moyen d'hydroxyles ou de protons au sens de Rydberg, N le degré d'oxydation de Pa(V) et l le nombre de ligand). La charge du complexe est calculée par la relation $N - \bar{y}$.

Cette analyse a été réalisée pour 4 concentrations de l'espèce H_4NTA^+ (10^{-3} M ; $6 \cdot 10^{-4}$ M ; $6 \cdot 10^{-5}$ M et 0 M). Les variations de $\log D$ en fonction de $\log[\text{H}^+]$ ont été représentées sur la figure I-29 où les points bleus symbolisent les complexes (1:1), les points rouges les complexes (1:2) et les points noirs les espèces hydrolysées de Pa(V) ($\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$) et $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$).

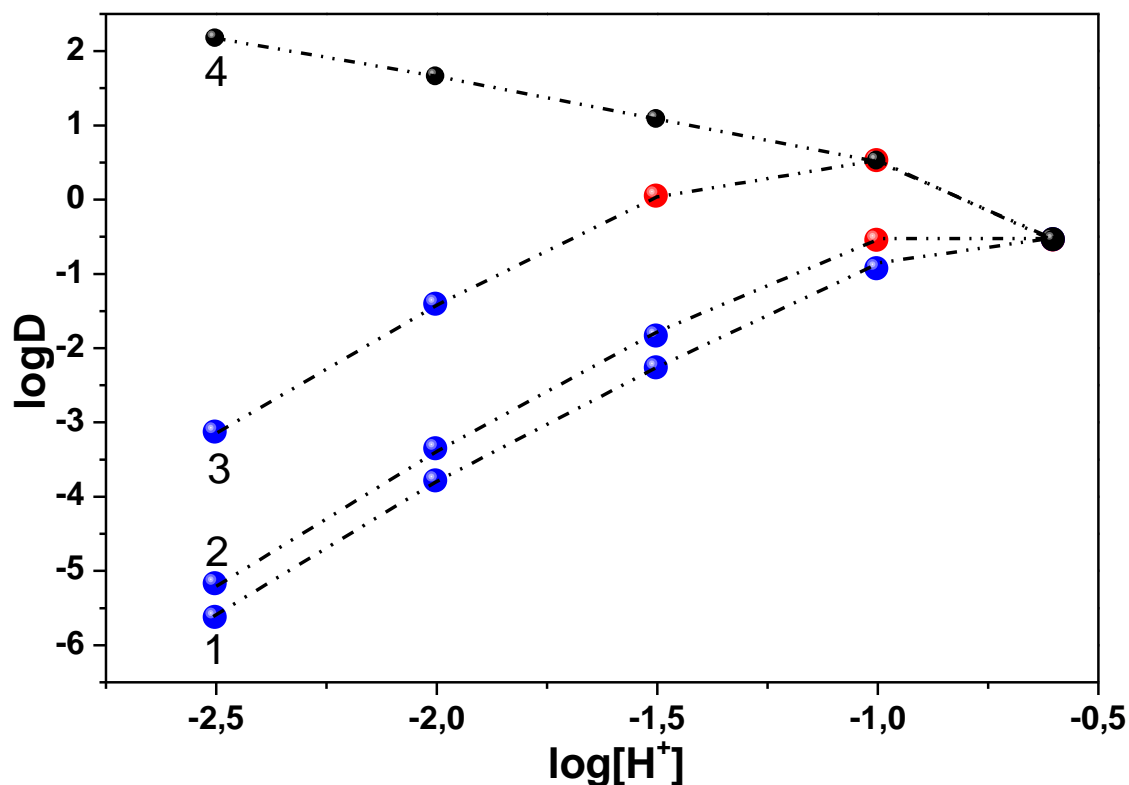


Figure I-29 : Variations de $\log D$ en fonction de $\log [H^+]$ de Pa(V) ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M) en présence de différentes concentrations de H_4NTA^+ : 1- 10^{-3} M ; 2- $6 \cdot 10^{-4}$ M ; 3- $6 \cdot 10^{-5}$ M ; 4- 0 M. ($\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄ ; T = 25°C et $C_{TTA} = 5 \cdot 10^{-2}$ M).

Les concentrations de l'espèce H_4NTA^+ ($(H_3NTA)H_{+1}$) choisies pour réaliser la figure ci-dessus ont été sélectionnées pour couvrir, au mieux, l'ensemble des complexes présents en solution dans nos conditions expérimentales.

Lorsque le Pa(V) non complexé est majoritaire, selon les points (noirs) sélectionnés pour effectuer les régressions linéaires, la pente varie de $-1,08 \pm 0,1$ pour les pcH les plus élevés ($\leq 1,5$) à $-2,13 \pm 0,1$ lorsque l'acidité est plus grande. Ceci indique que l'espèce $PaO(OH)^{2+}$ est prépondérante aux acidités élevées puis s'hydrolyse pour former $PaO(OH)_2^+$ lorsque le pcH augmente. Cette observation est en accord avec le diagramme de répartition de Pa(V) (fig. I-1) et semble indiquer la validité de nos données expérimentales.

Il a été difficile de trouver une concentration de l'espèce H_4NTA^+ pour laquelle le complexe (1:1) est majoritaire à plusieurs valeurs de pcH. Par conséquent, la régression linéaire pour déterminer la charge du complexe n'a pu être réalisée que sur deux points (rouges). Il semblerait qu'il s'agisse d'une espèce neutre (pente = 0,96), correspondant à la formation de

$\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})\text{H}_{-5}$. Si l'on considère que dans nos conditions expérimentales, les espèces $\text{Pa}(\text{V})$ -ligand ne peuvent pas contenir plus d'un hydroxyle, les complexes les plus probables sont $\text{PaO}(\text{OH})(\text{HNTA})$ et $\text{PaO}(\text{NTA})$.

Quel que soit le pcH , le complexe d'ordre 2 est très rapidement formé et plusieurs régressions linéaires ont pu être réalisées. Pour toutes les concentration $[\text{H}_4\text{NTA}^+]$ considérées, les valeurs des pentes sont proches de 3, ce qui indique la prédominance d'un complexe de charge -1, $\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})_2\text{H}_{-6}$ pouvant correspondre aux complexes : $\text{PaO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{NTA})_2^-$ et $\text{PaO}(\text{HNTA})_2^-$

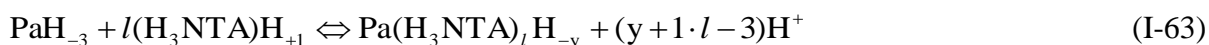
La discussion sur la formulation sera présentée au paragraphe I.4.2.6 après la détermination des constantes. Les complexes caractérisés sont notés selon le formalisme de Rydberg dans le tableau II-xvi.

ordre du complexe	Domaine d'existence (pcH d'étude)	Espèce (Rydberg)	Espèce envisagée
0	$0,3 \leq \text{pcH} \leq 1,5$	PaH_{-3}	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$
	$1,5 \leq \text{pcH} \leq 2,5$	PaH_{-2}	$\text{PaO}(\text{OH})_2^+$
1	$0,6 \leq \text{pcH} \leq 2,5$	$\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})\text{H}_{-5}$	$\text{PaO}(\text{OH})(\text{HNTA})$
2	$0,6 \leq \text{pcH} \leq 2,5$	$\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})_2\text{H}_{-6}$	$\text{PaO}(\text{HNTA})_2^-$

Tableau I-xvi : Tableau récapitulatif des espèces $\text{Pa}(\text{V})$ -NTA envisagées.

b/ Variations des constantes de formation conditionnelles avec pcH

En conservant les notations du paragraphe précédent, les équilibres de formation des complexes $\text{Pa}(\text{V})$ -NTA s'écrivent :



Avec l (nombre de ligands) variant de 1 à 2, y étant le nombre d'hydroxyles (défini selon Rydberg). Les constantes de formation de chacun des complexes ainsi définis, s'écrivent :

$$\beta_{1,4,y} = \frac{[\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})\text{H}_{-y}][\text{H}^+]^{(y+1-3)}}{[\text{PaH}_{-3}][(\text{H}_3\text{NTA})\text{H}_{+1}]} = \beta_{1,4,y}^{\text{cond}} \times [\text{H}^+]^{(y-2)} \quad (\text{I-64})$$

$$\beta_{2,4,y} = \frac{[\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})_2\text{H}_{-y}][\text{H}^+]^{(y+2-3)}}{[\text{PaH}_{-3}][(\text{H}_3\text{NTA})\text{H}_{+1}]^2} = \beta_{2,4,y}^{\text{cond}} \times [\text{H}^+]^{(y-1)} \quad (\text{I-65})$$

$\beta_{1,4,y}^{\text{cond}}$ et $\beta_{2,4,y}^{\text{cond}}$ se déduisent de l'équation suivante :

$$\beta_{l,4,y}^{\text{cond}} = \beta_l^{\text{cond}} \cdot (\alpha_{\text{H}_4\text{NTA}^+})^l \quad (\text{I-66})$$

le facteur $\alpha_{\text{H}_4\text{NTA}^+}$, étant l'inverse de la fraction molaire de l'espèce H_4NTA^+ (éq. I-61).

Les β_l^{cond} sont les constantes conditionnelles extraites des données expérimentales. Les valeurs de celles-ci ne sont valables que strictement dans les conditions de l'expérience. Ces constantes sont associées à l'équilibre suivant :



Dans cette partie, les constantes conditionnelles sont obtenues par l'ajustement des variations de $D_0/D-1$ avec C_{NTA} par un polynôme d'ordre 2 (fig. I-30) :

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_2} (\beta_1^{\text{cond}} C_{\text{NTA}} + \beta_2^{\text{cond}} (C_{\text{NTA}})^2) \quad (\text{I-68})$$

Le facteur $[\text{H}^+]/([\text{H}^+] + K_2)$ permet de tenir compte de l'hydrolyse de $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ caractérisée par une valeur K_2 égale à $(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$ (tableau I-i) dans nos conditions expérimentales. Les points expérimentaux sont ajustés par une régression linéaire lorsque le complexe limite est d'ordre 1 (annexe C1-3). Les incertitudes sont données à 2σ pour avoir un intervalle de confiance à 95 % selon une distribution Gaussienne.

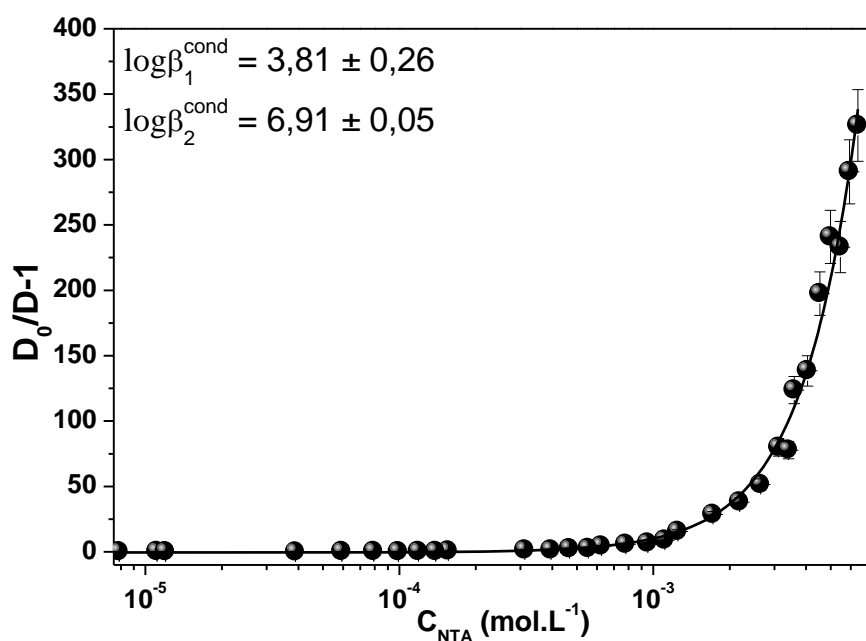


Figure I-30 : Variation de $D_0/D-1$ de Pa(V) en fonction de la concentration totale de NTA ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄ ; pcH = 1,0 ; T = 25 °C et $C_{\text{TTA}} = 5 \cdot 10^{-2}$ M).

Ce travail d'exploitation a été réalisé sur l'ensemble des résultats expérimentaux (annexe C1-3) pour obtenir le jeu de constantes conditionnelles (β_i^{cond}) regroupés dans le tableau I-xvii. Pour chaque valeur de pcH, les constantes ont été calculées avec les valeurs de $\alpha_{\text{H}_4\text{NTA}^+}$ également répertoriées.

pcH	$\log \beta_1^{\text{cond}}$	$\log \beta_2^{\text{cond}}$	$\log \alpha_{\text{H}_4\text{NTA}^+}$	$\log \beta_{1,4,y}^{\text{cond}}$	$\log \beta_{2,4,y}^{\text{cond}}$
0,60	$2,32 \pm 0,17$	---	$0,07 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,19$	---
1,00	$3,81 \pm 0,26$	$6,91 \pm 0,05$	$0,17 \pm 0,04$	$3,87 \pm 0,30$	$7,25 \pm 0,13$
1,50	$4,74 \pm 0,40$	$8,65 \pm 0,07$	$0,44 \pm 0,09$	$5,19 \pm 0,53$	$9,52 \pm 0,15$
2,00	$5,49 \pm 0,38$	$9,75 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,15$	$6,47 \pm 0,53$	$11,71 \pm 0,33$
2,50	$6,16 \pm 0,38$	$10,80 \pm 0,47$	$1,86 \pm 0,21$	$8,02 \pm 0,59$	$14,52 \pm 0,80$

Tableau I-xvii : Valeurs des constantes de formation conditionnelles pour le système Pa(V)-NTA ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; $0,30 < \text{pcH} < 2,60$ et $T = 25^\circ\text{C}$).

Quel que soit l'ordre du complexe, les valeurs des constantes de formation augmentent avec le pcH. Ceci peut être corrélé avec l'augmentation de la proportion (avec le pcH) du ligand sous sa forme complexante, probablement HNTA^{2-} ou NTA^{3-} (fig. I-26). Les variations des constantes conditionnelles (éq. I-64 et I-65) en fonction de l'acidité sont illustrées sur la figure I-31. Selon les équations I-64 et I-65, décrivant l'équilibre I-63, la pente de la variation de $\log \beta_{l,4,y}^{\text{cond}}$ avec le pcH est égale à $(y-2)$ dans le cas du complexe (1:1) et $(y-1)$ dans le cas du complexe d'ordre 2. Les pentes des tracés obtenues pour les complexes (1:1) et (1:2) permettent donc d'accéder à « y ». Puis, de calculer la charge de chaque complexe, qui est égale à $N-y$.

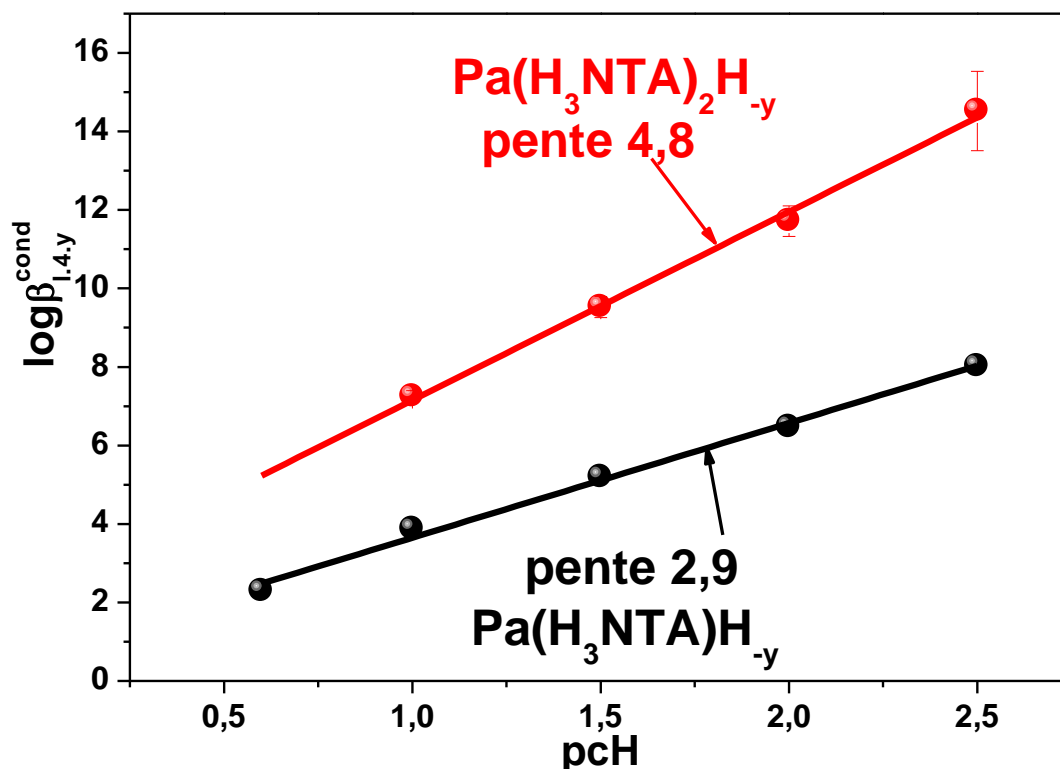


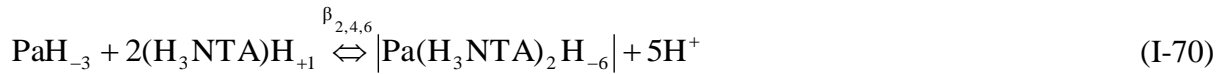
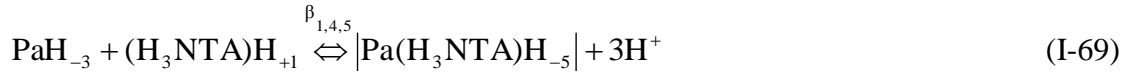
Figure I-31 : Variations des constantes de formation conditionnelles des complexes (1:1) en noir, (1:2) en rouge ($\mu = 3 \text{ M (Na,H)ClO}_4$ et $T = 25^\circ\text{C}$).

Pour le complexe (1:1), illustré en noir sur la figure I-31, la régression linéaire de la variation de $\log \beta_{1,4,y}^{\text{cond}}$ en fonction de pcH donne une pente égale à $2,9 \pm 0,1$, conduisant à une charge globale de $0,1 \pm 0,1$. Compte tenu des incertitudes, il peut être supposé que le complexe majoritaire est neutre. Selon le formalisme de Rydberg, ce complexe s'écrit $\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})\text{H}_{-5}$, correspondant soit à $\text{PaO}(\text{OH})(\text{HNTA})$, soit à $\text{PaO}(\text{NTA})$. Ce résultat est en accord avec le paragraphe précédent.

Concernant le complexe (1:2), représenté en rouge sur la figure I-31, l'ajustement linéaire de la variation de $\log \beta_{2,4,y}^{\text{cond}}$ en fonction de pcH sur l'ensemble des points donne une pente égale à $4,8 \pm 0,2$, ce qui se traduit par une charge globale de $-0,8 \pm 0,2$. Cela tend à montrer la coexistence de complexe de charges 0 et -1 avec une prédominance du complexe anionique. En accord avec le paragraphe précédent, seul le complexe de charge -1 ($\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})_2\text{H}_{-6}$) est retenu. De plus, une pente 5,0, indiquant une charge globale de -1, est obtenue lorsque le point à pcH 1,0 n'est pas pris en compte. Ceci montre que le complexe $\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})_2\text{H}_{-5}$ est minoritaire sur le domaine d'acidité exploré.

I.5.2.4 Constantes de complexation

Dans ce paragraphe, il s'agit de déterminer les constantes de formation des espèces $\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})\text{H}_{-5}$ ($\text{PaO}(\text{OH})(\text{HNTA})$ ou/et $\text{PaO}(\text{NTA})$) et $\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})_2\text{H}_{-6}$ ($\text{PaO}(\text{HNTA})_2^-$, $\text{PaO}(\text{OH})(\text{HNTA})(\text{H}_2\text{NTA})^-$ ou/et $\text{Pa}(\text{NTA})_2^-$). Comme avec le système $\text{Pa}(\text{V})\text{-Cit}$, dans un premier temps, les notations de Rydberg sont conservées.



Les constantes de formation apparentes associées à ces deux équilibres s'écrivent :

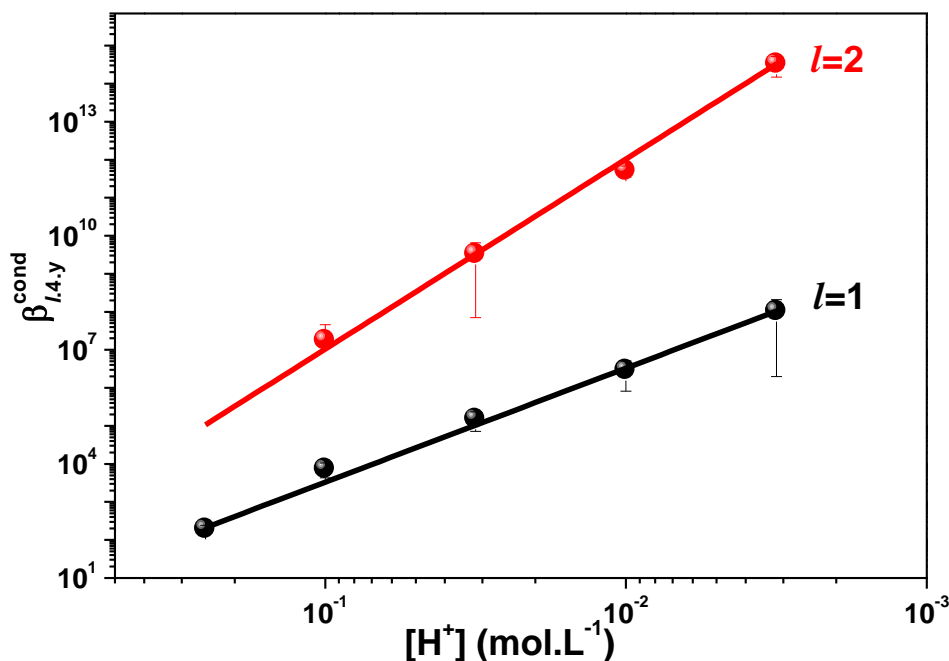
$$\beta_{1,4,5} = \frac{[\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})\text{H}_{-5}]}{[\text{PaH}_{-3}][(\text{H}_3\text{NTA})\text{H}_{+1}][\text{H}^+]^{-3}} = \beta_{1,4,5}^{\text{cond}} \times [\text{H}^+]^3 \quad (\text{I-71})$$

$$\beta_{2,4,6} = \frac{[\text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})_2\text{H}_{-6}]}{[\text{PaH}_{-3}][(\text{H}_3\text{NTA})\text{H}_{+1}]^2[\text{H}^+]^{-5}} = \beta_{2,4,6}^{\text{cond}} \times [\text{H}^+]^5 \quad (\text{I-72})$$

Un ajustement des variations de $\beta_{1,4,5}^{\text{cond}}$ et $\beta_{2,4,6}^{\text{cond}}$ représentées en fonction de la concentration de protons libres par les relations (I-73) et (I-74) a été effectué afin d'obtenir les valeurs moyennes de $\beta_{1,4,5}$ et $\beta_{2,4,6}$ ainsi que les incertitudes qui leur sont associées (fig. I-32).

$$\beta_{1,4,5}^{\text{cond}} = \beta_{1,4,5} [\text{H}^+]^{-3} \quad (\text{I-73})$$

$$\beta_{2,4,6}^{\text{cond}} = \beta_{2,4,6} [\text{H}^+]^{-5} \quad (\text{I-74})$$


 Figure I-32 : Ajustement des constantes conditionnelles $\beta_{1,4,5}^{\text{cond}}$ et $\beta_{2,4,6}^{\text{cond}}$

Les valeurs des constantes ainsi déterminées sont regroupées dans le tableau I-xviii. Par ailleurs, les constantes associées aux équilibres de formation faisant intervenir les formes complexantes de NTA : HNNTA^{2-} et NTA^{3-} , ont été calculées selon la relation I-75 et incluses dans ce même tableau.

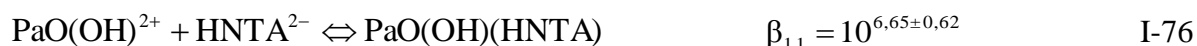
$$\beta_{l,4,y} = \beta_{l,i,y} \times \left(\prod_{j=i+1}^4 K_{aj}^{-1} \right)^l \quad (\text{I-75})$$

complexe	N°	équilibre	$\log \beta_{l,i,y}$
(1:1)	1.	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_4\text{NTA}^+ \xrightleftharpoons{\beta_{1,4,5}} \text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})\text{H}_{-5} + 3\text{H}^+$	$0,51 \pm 0,35$
	2.	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + \text{HNNTA}^{2-} + \xrightleftharpoons{\beta_{1,1,5}} \text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})\text{H}_{-5} $	$6,65 \pm 0,62$
	3.	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ + \text{NTA}^{3-} + \xrightleftharpoons{\beta_{1,0,5}} \text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})\text{H}_{-5} $	$16,00 \pm 0,73$
(1:2)	4.	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_4\text{NTA}^+ \xrightleftharpoons{\beta_{2,4,6}} \text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})_2\text{H}_{-6} + 3\text{H}^+$	$2,01 \pm 0,31$
	5.	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ + 2\text{HNNTA}^{2-} + \xrightleftharpoons{\beta_{2,1,6}} \text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})_2\text{H}_{-6} $	$14,29 \pm 0,85$
	6.	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + 3\text{H}^+ + 2\text{NTA}^{3-} + \xrightleftharpoons{\beta_{2,0,6}} \text{Pa}(\text{H}_3\text{NTA})_2\text{H}_{-6} $	$33,00 \pm 1,07$

Tableau I-xviii : Constantes de formation des complexes Pa(V)-NTA ($\mu = 3 \text{ M } (\text{Na,H})\text{ClO}_4$ et $T = 25^\circ\text{C}$).

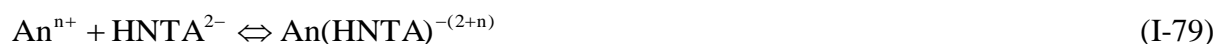
D'un point de vue thermodynamique, les équilibres 1, 2 et 3 sont strictement identiques entre eux. Toutefois, en général, pour la formation de l'espèce PaO(OH)(HNTA) , l'équilibre N° 2 est utilisé. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de préciser la valeur de « y » et la constante de formation associée à cette équilibre peut se noter $\beta_{1,1}$. De façon équivalente, les constantes de formation associées à la formation des espèces PaO(NTA) , PaO(HNTA)_2^- et Pa(NTA)_2^- peuvent respectivement se noter $\beta_{1,0}$ (éq. N°3), $\beta_{2,1}$ (éq. N°5) et $\beta_{2,0}$ (éq. N°6), ces notations seront conservées pour la discussion qui suit.

Quel que soit l'ordre du complexe Pa(V)-NTA , la forme complexante de ligand peut être HNTA^{2-} ou NTA^{3-} . Les valeurs des pK_{a_i} associés aux 3 premières réactions de déprotonation sont relativement proches et faibles ($\text{pK}_{a_2} = 2,67$; $\text{pK}_{a_3} = 2,12$ et $\text{pK}_{a_4} = 1,35$). Dans nos conditions expérimentales ($0,6 \leq \text{pcH} \leq 2,5$), la déprotonation de $\text{H-H}_3\text{NTA}$, $\text{H-H}_2\text{NTA}^-$ et H-HNTA^{2-} est favorisée, ceci est d'autant plus vrai lorsque le NTA est lié un métal. En revanche, le dernier proton mobile est fortement lié ($\text{pK}_{a_4} = 9,35$). Par exemple, en absence de métal, il faut un pcH d'environ 8,6 pour obtenir seulement 10 % de la forme NTA^{3-} . Il est donc tout à fait vraisemblable que HNTA^{2-} , soit la forme complexante. En se basant sur cette hypothèse les complexes PaO(OH)(HNTA) et PaO(HNTA)_2^- apparaissent comme les plus probables. Nous proposons donc les équilibres de formation I-76 et I-77.



I.5.2.5 Discussion : comparaison avec les autres actinides

Les constantes de formation $\beta_{1,0}$, $\beta_{1,1}$ et $\beta_{2,0}$ correspondent respectivement aux équilibres I-78, I-79 et I-80 :



avec n représentant la charge de l'ion métallique moléculaire impliqué dans le complexe (par exemple $n = 2$ pour PaO(OH)^{2+} et UO_2^{2+}).

	actinides	$\log \beta_{1,0}$	$\log \beta_{1,1}$	$\log \beta_{2,0}$	pCH	milieu	réf
Trivalents	Pu ³⁺	13,33	---	22,39	1,0 - 2,70	1 M (H,NH ₄)ClO ₄	[71MOSa]
	Am ³⁺	13,6	---	22,74	1,0 - 2,7	1 M (H,NH ₄)ClO ₄	[71MOSa]
		11,55	---	19,52	1 - 11,0	0,1 M (H,NH ₄)ClO ₄	[71SHA]
	Cm ³⁺	13,66	---	22,8	1 - 2,70	1 M (H,NH ₄)ClO ₄	[71MOSa]
11,52		---	19,57	1,0 - 11	0,1 M (H,NH ₄)ClO ₄	[71SHA]	
Tétravalents	Th ⁴⁺	12,4	---	---	2,4 - 9,5	0,1 M (Na,H)ClO ₄	[58COU]
		14,6 ± 0,3	---	26,3 ± 0,8	0	1 M HNO ₃	[09BON]
	U ⁴⁺	15,6 ± 0,8	---	28,6 ± 0,8	0,1 et 0,4	0,4 et 0,8 M HNO ₃	[09BON]
	Np ⁴⁺	16,4 ± 0,3	---	30,6 ± 0,5	0,52 et 0,3	0,3 et 0,5 M HNO ₃	[09BON]
		17,28	---	32,06	0 - 1,5	1,0 M (Na,H)ClO ₄	[71EBE]
	Pu ⁴⁺	17,4 ± 0,2	---	32,8 ± 0,5	0,52 et 0,3	0,3 et 0,5 M HNO ₃	[09BON]
12,86		---	---	1,1	0,1 M (Na,H)ClO ₄	[90NIT]	
		15,52	---	---	0	5,0 M (Na,H)ClO ₄	[09THA]
Pentavalents	PaO(OH) ²⁺	---	6,65 ± 0,62	---	1,0 - 2,5		Ce travail
		5,88	---	6,76	> 9,5	1,0 M (Na,H)ClO ₄	[72STO]
	NpO ₂ ⁺	6,71-6,79	---	---	4,0 - 7,0	0,1 M (Na,H)ClO ₄	[95ALM]
		5,95	---	---	2,37 - 6,79	0,5 M (Na,H)ClO ₄	
		5,97	---	---	2,37 - 6,79	1,0 M (Na,H)ClO ₄	[90NIT]
		6,18	---	---	2,37 - 6,79	3,0 M (Na,H)ClO ₄	
	PuO ₂ ⁺	6,8	1,77	---	??	0,1 M (Na,H)ClO ₄	[70EBE]
		6,91	---	---	??	0,1 M (Na,H)ClO ₄	[70EBE]
		7,51	3,89	---	> 5,0	0,5 M (Na,H)ClO ₄	[90RIZ]
Hexavalents	UO ₂ ²⁺	9,84	2,72	---	1,0 - 6,0	1,0 M (Na,H)ClO ₄	[90NIT]
		9,56 - 9,41	---	---	4,0 - 5,0	0,1 M (Na,H)ClO ₄	[61STA]

Tableau I-xix : Constantes de formation apparentes des complexes An-NTA issues de la littérature ($20 \leq T \leq 25^\circ\text{C}$) et celles issues de ce travail.

Dans le tableau I-xix, il est constaté que les complexes (1:1) et (1:2) ont été établis dans quasiment toutes les études sur la complexation des actinides trivalents et tétravalents par le NTA (hormis [58COU]). En revanche, concernant les actinides pentavalents et hexavalents, seule l'étude de Stober (système NpO₂⁺-NTA) mentionne le complexe d'ordre 2 contre un ordre limite de 1 pour les toutes autres références. Cette différence peut probablement être expliquée par le fait que dans le travail cité, les expériences sont réalisées en milieu bien plus basique (pCH > 9,5) que les autres études (pCH < 7,0). Dans ces conditions expérimentales, la forme NTA³⁻ est majoritaire ce qui favorise les interactions métal-ligand. Quoiqu'il en soit, dans des solutions acides à neutres il semblerait que l'ordre des complexes An-NTA soit

limité à 1 avec les actinides pentavalents et hexavalents contre un ordre 2 pour les An(III) et An(IV). De ce point de vue, le comportement chimique de Pa(V) est plus proche des An(III) et An(IV) que de celui de An(V) et An(VI). Cela est probablement dû à des contraintes stériques moins importantes dans le cas de Pa(V) (liaison mono-oxo, Pa=O) que dans le cas des An(V) et An(VI) (liaison transdioxo, O=An(V,VI)=O).

Par ailleurs, si l'on compare les complexes (1:1) totalement déprotonés, comme avec le DTPA [10MEN], l'EDTA [05HUM] et l'acide citrique, la valeur des constantes de formation des complexes An-NTA suit l'ordre : An(V) < An(VI) < An(III) < An(IV). Il est compliqué de replacer le protactinium dans ce classement car pour les An(III) et An(IV) aucune valeur de $\log\beta_{1,1}$ n'est déterminée. Seules les valeurs relatives à la formation de $\text{NpO}_2(\text{HNTA})^-$, $\text{PuO}_2(\text{HNTA})^-$ et $\text{UO}_2(\text{HNTA})$ respectivement égales à 1,77, 3,89 et 2,72 sont répertoriées. Même si la force ionique de notre étude ($\mu = 3 \text{ M}$) est différente de celles mises en jeu dans les 3 études citées [70EBE, 90NIT, 90RIZ] ($0,1 \leq \mu \leq 0,5 \text{ M}$), la valeur de $\log\beta_{1,1}$ obtenue pour la formation du complexe protoné ($\text{PaO}(\text{OH})(\text{HNTA})$) est supérieure à celle de $\text{NpO}_2(\text{HNTA})^-$, $\text{PuO}_2(\text{HNTA})^-$ et $\text{UO}_2(\text{HNTA})$ et suppose une plus grande réactivité de Pa(V) que An(V) et An(VI). Cette observation peut également être expliquée par un effet stérique de Pa=O moindre que ceux engendrés par le motif transdioxo des An(V) et An(VI).

Conclusion-Résumé

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la complexation du protactinium(V) par deux polyacides organiques : l'acide citrique ($\text{COH}(\text{COOH})(\text{CH}_3\text{COOH})_2$) et l'acide nitrilotriacétique ($\text{N}(\text{CH}_3\text{COOH})_3$). Une étude systématique par extraction liquide-liquide avec l'élément à l'échelle des traces ($C_{\text{Pa(V)}} < 10^{-10} \text{ M}$) a permis de déterminer :

- L'ordre limite des complexes
- La charge moyenne des complexes prédominants
- Les constantes de formation conditionnelles associées aux équilibres $[\text{Pa(V)} + l \text{ ligands} \leftrightarrow \text{Pa(V)}-(\text{ligand})_l]$.

Grâce à l'utilisation du formalisme de Rydberg, les constantes de formation apparentes des complexes les plus probables ont ensuite été calculées en utilisant les constantes d'acidité des ligands à la force ionique et à la température d'intérêt. Les constantes de stabilité ainsi déterminées sont regroupées dans le tableau I-xx. Les diagrammes de répartition en présence des acides citrique et nitrilotriacétique sont illustrés sur les figures I-33 et I-34.

Ce travail pourra être poursuivi en augmentant le pcH afin de déterminer les constantes de formation associées aux complexes déprotonés et par des études sur la structure des différents complexes, notamment grâce à des calculs DFT et des expériences d'absorption des rayons X.

Ordre	pcH	équilibres	$\log\beta^{\text{app}}$
(1:1)	$0,3 \leq \text{pcH} \leq 1,4$	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{cit}^- \leftrightarrow \text{PaO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{cit})^+$	$4,52 \pm 0,28$
	$1,8 \leq \text{pcH} \leq 2,6$	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + \text{Hcit}^{2-} \leftrightarrow \text{PaO}(\text{OH})(\text{Hcit})$	$7,1 \pm 0,8$
	$0,6 \leq \text{pcH} \leq 2,5$	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + \text{HNNTA}^{2-} \leftrightarrow \text{PaO}(\text{OH})(\text{HNNTA})$	$6,65 \pm 0,62$
(1:2)	$0,3 \leq \text{pcH} \leq 1,4$	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{cit}^- + \text{HCit}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{PaO}(\text{H}_2\text{cit})(\text{HCit}) + \text{H}_2\text{O}$	$14,4 \pm 0,6$
	$2,0 \leq \text{pcH} \leq 2,6$	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + 2\text{HCit}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{PaO}(\text{HCit})_2 + \text{H}_2\text{O}$	$15,4 \pm 0,3$
	$0,6 \leq \text{pcH} \leq 2,5$	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + 2\text{HNNTA}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{PaO}(\text{HNNTA})_2 + \text{H}_2\text{O}$	$14,29 \pm 0,9$
(1:3)	$1,8 \leq \text{pcH} \leq 2,6$	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + 3\text{HCit}^{2-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pa}(\text{OH})(\text{HCit})_3 + \text{H}_2\text{O}$	$22,5 \pm 0,5$

Tableau I-xx : Tableau récapitulatif des constantes de formation des complexes Pa(V)-Cit (surligné en jaune) et Pa(V)-NTA (surligné en vert) déterminées dans cette étude.

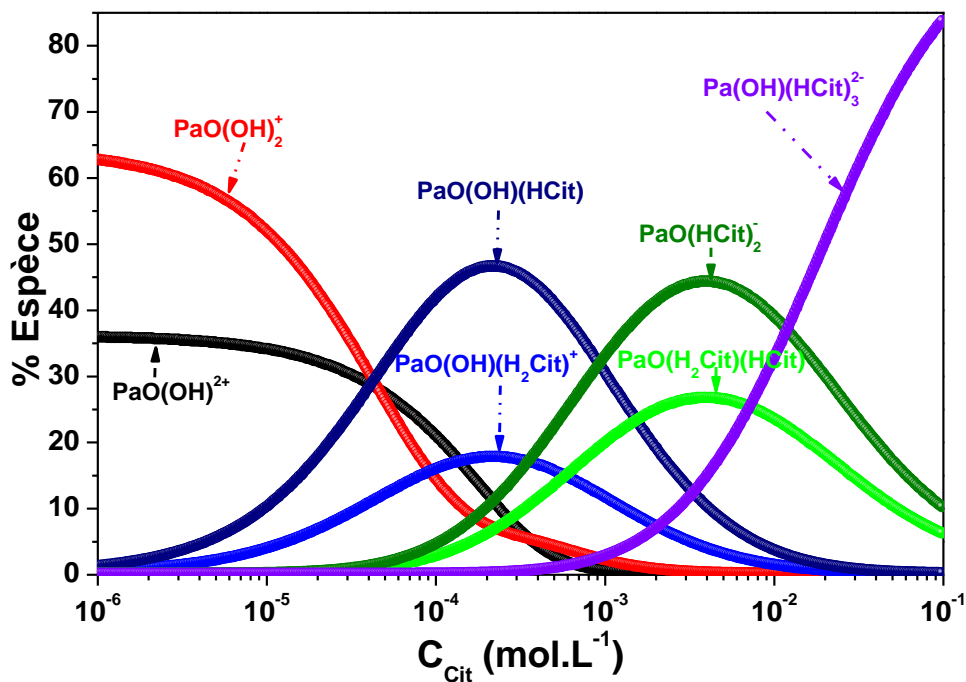


Figure I-33 : Diagramme de répartition de Pa(V) ($C_{\text{Pa(V)}} = 10^{-12}$ M en présence d'acide citrique ($\mu = 3,0$ M (Na,H)ClO₄ ; T = 25°C et pcH = 2,2)

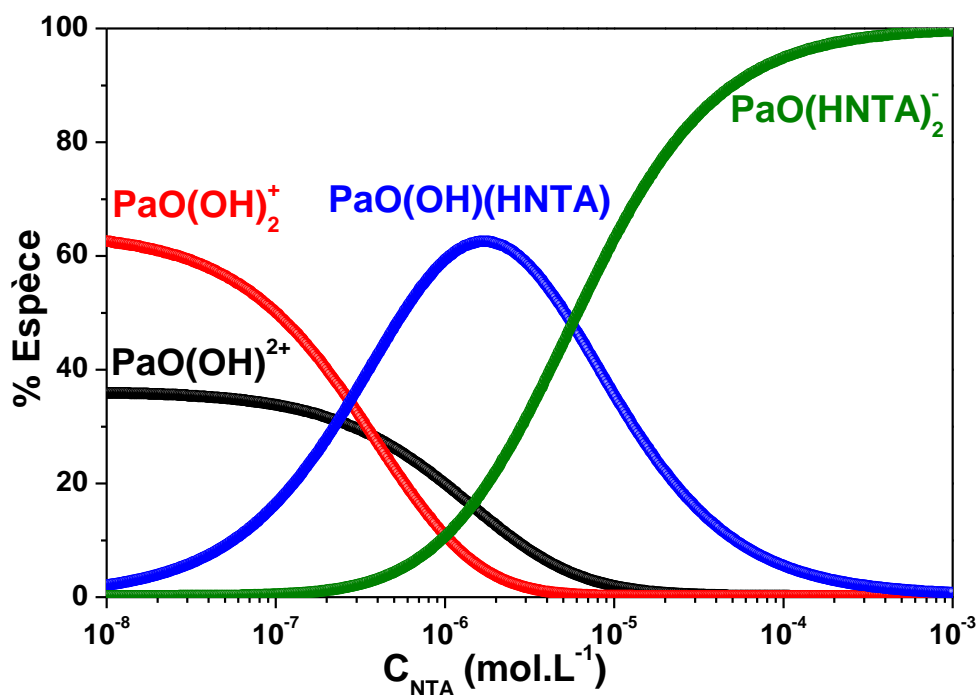


Figure I-34 : Diagramme de répartition de Pa(V) ($C_{\text{Pa(V)}} = 10^{-12}$ M en présence d'acide nitrilotriacétique ($\mu = 3,0$ M (Na,H)ClO₄ ; T = 25°C et pcH = 2,2)

CHAPITRE II :
Complexation des actinides
trivalents par le DTPA

Introduction

Le devenir des actinides mineurs constitue l'un des principaux défis de l'industrie du nucléaire pour les années à venir. Deux solutions sont actuellement envisagées : le stockage géologique, comme dans le laboratoire souterrain de l'ANDRA (France) [05AND] et la transmutation, envisageable dans les générateurs de génération IV [12AGA] et les réacteurs ADS (Accelerator Driven System). La seconde option consiste à convertir par irradiation neutronique les actinides trivalents en éléments stables ou de courte durée de vie. Pour ce faire, il est nécessaire de les séparer des autres produits de fission et notamment des lanthanides trivalents (Ln(III)) dont certains isotopes présentent une section efficace de capture neutronique non négligeable. Cette étape est particulièrement difficile car les An(III) et les Ln(III) sont considérés comme analogues chimiques, ce qui signifie une affinité équivalente avec la plupart des ligands. Toutefois, quelques procédés par extraction liquide-liquide développés depuis les années 60 aux Etats-Unis (procédé TALSPEAK) [64WEA], puis plus récemment en France avec le procédé DIAMEX-SANEX [09HER], permettent leur séparation. Ces deux méthodes mettent en jeu une phase organique dans laquelle les Ln(III) sont extraits par un chélate apolaire et une phase aqueuse composée d'un acide organique qui maintient le pH de la solution et d'un acide polyaminopolycarboxylique dont l'affinité est plus forte pour les An(III) que pour les Ln(III).

L'azote étant considéré comme une base légèrement moins dure que l'oxygène, selon la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases [63PEA]), et les orbitales des actinides étant plus délocalisées que celles des lanthanides, il est supposé que la différence d'affinité s'explique en grande partie par des interactions covalentes (N-métal) plus élevées dans le cas des An(III) [07CHO, 12BRI]. Ainsi, les acides polyaminopolycarboxyliques retiennent (désextraction) les An(III) dans la phase aqueuse alors que les Ln(III) sont extraits dans la phase organique. Dans le procédé TALSPEAK, il s'agit de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) alors que dans le procédé DIAMEX-SANEX, l'acide hydroxyéthylènediaminetriacétique (HEDTA) est utilisé.

Le procédé TALSPEAK (Trivalent Actinide – Lanthanide Separation by Phosphorus reagent Extraction from Aqueous Komplexes) a été mis en œuvre au milieu des années 60 [64WEA, 10RUD] afin de séparer les actinides trivalents des lanthanides trivalents. Il propose une alternative « plus verte » par rapport au procédé TRAMEX [64WEA] qui met en jeu une

quantité importante de sel de lithium (dont la gestion ultérieure est délicate) alors que dans le procédé TALSPEAK seuls des composés organiques sont utilisés, ce qui permet d'envisager l'élimination des résidus par calcination.

Dans ce dernier, la phase aqueuse est constituée d'acide lactique 1 M qui fixe le pH, la nature et la force ionique du milieu et de DTPA 0,05 M. La formation sélective des complexes An(III)/DTPA dont les affinités sont fortes avec les solvants polaires, permet le maintien des actinides dans la phase aqueuse. Parallèlement, les Ln(III) sont extraits par l'acide di(éthyl-2hexyl)phosphorique (HDEHP) dilué dans la phase organique (DIPB : di-iso-propylbenzène).

Dans leurs travaux, Weaver et Kappelmann [64WEA] ont testé différents paramètres afin de mettre en place un procédé qui permette à la fois : une bonne dissolution des sels d'actinides ou de lanthanides (acides : lactique, citrique, glyconique et formique) et d'obtenir un bon facteur de séparation (pH et complexants).

L'optimisation des paramètres nécessite la compréhension des phénomènes qui régissent les interactions entre les différents ions et molécules impliqués dans le système. Depuis le début des années 2000, l'approche par des calculs de modélisation est explorée par Nilsson et Nash [07NIL, 09NIL]. Mais à $\text{pH} > 3,0$, les valeurs des coefficients de distribution D_M théoriques diffèrent des valeurs expérimentales : leur variation en fonction du pH est en effet opposée. Ceci révèle un manque de connaissances fondamentales pour la compréhension des processus qui gouvernent la formation des différentes espèces et rend la modélisation du procédé difficile.

Dans ce travail de thèse, l'étude est focalisée sur la compréhension des interactions entre le DTPA et les actinides trivalents.

II.1 Acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA)

L'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) est un acide organique qui comporte 5 fonctions carboxyliques et 3 fonctions amines (figure II-1). Ces 8 atomes donneurs sont des sites potentiels de coordination ce qui confère à la molécule un fort pouvoir chélatant. Les huit fonctions sont par ailleurs impliquées dans des équilibres acido-basiques, dont les constantes associées font l'objet du paragraphe suivant.

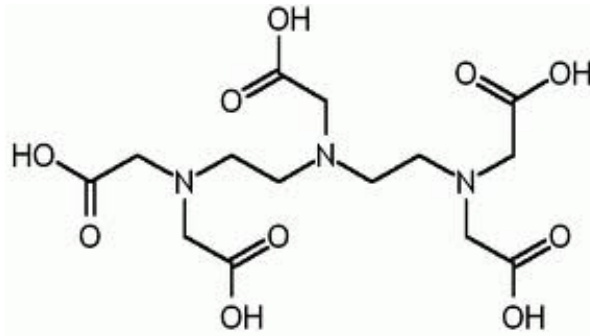


Figure II-1 : Acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA)

II.1.1 Constantes d'acidité

La détermination des constantes de formation des complexes $An(III)/DTPA$ nécessite une parfaite connaissance de la spéciation du ligand dans nos conditions expérimentales. Le DTPA peut exister sous 3 formes cationiques (H_8DTPA^{3+} , H_7DTPA^{2+} et H_6DTPA^+), une forme neutre (H_5DTPA) et 5 formes anioniques (H_4DTPA^- , H_3DTPA^{2-} , ..., $DTPA^{5-}$). Les équilibres acido-basiques correspondant s'écrivent de façon générale :



avec $1 \leq i < 8$.

Dans cette étude, la force ionique a été fixée à 0,1 M par un mélange (Na,H)Cl. Les données sur les constantes d'acidité de DTPA en milieu chlorure sont peu nombreuses. Anderreg a réalisé une revue critique sur l'ensemble des données obtenues avant 2005 [05AND]. Il répertorie quelque études effectuées en milieu chlorure mais jamais dans nos conditions expérimentales ($\mu = 0,1$ M et $T = 25^\circ C$) [67AND, 80MIO, 83MIC, 84DUF]. Elles ne pourront donc pas être utilisées dans le travail qui suit. Mais pour $\mu \leq 0,1$ M, l'influence de la nature de l'électrolyte support sur les valeurs des pK_{a_i} peut être négligée. Par conséquent, nous avons utilisé les valeurs déterminées, en milieu (H,K)NO₃ 0,1 M à 20°C, par Moeller et Thompson [62MOE] qui font souvent figure de références [65BAY, 69DEL, 71BRA] (tableau II-i).

Dans le travail cité, les valeurs des constantes d'acidité K_{a_1} , K_{a_2} et K_{a_3} étant les plus sensibles à l'effet de la température, les auteurs ont également calculé les variations d'enthalpie (ΔH) associées à ces 3 premières réactions de protonation (transition de l'espèce $DTPA^{5-}$ à H_3DTPA^{2-}). Les valeurs pour ces constantes ont donc été recalculées pour $T = 10, 25$ et $50^\circ C$ en utilisant la relation :

$$-\log K_{ai}^{T,0,1M} = -\log K_{ai}^{293K,0,1M} + \frac{-\Delta H_{Ka_i}^{0,1M}}{R \ln 10} \cdot \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{II- 2})$$

En revanche, aucune valeur de ΔH n'est connue pour les autres constantes de protonation (λ I = 0,1 M). Ainsi, ces dernières ont été considérées égales pour toutes les températures. Afin de rendre compte de cette approximation, une incertitude arbitraire de 0,05 est ajoutée aux valeurs de pK_{a4} et pK_5 .

Concernant les constantes associées à la formation d'espèces cationiques de DTPA ($6 \leq i \leq 8$), très peu de données sont disponibles dans la littérature. La valeur de pK_{a8} est supposée faible et pourra donc être négligée dans nos conditions expérimentales ($1,4 < pcH < 2,8$). En revanche, pK_{a6} et pK_{a7} doivent être pris en compte. La valeur de pK_{a6} indiquée dans le tableau II-i est la moyenne des seules constantes déterminées en milieu 0,1 M par Mentasti et al. [74MEN] et Letkeman et al. [79LET] alors que celle de pK_{a7} provient uniquement de la deuxième référence. Etant donné la difficulté de déterminer ces constantes et le peu de données disponibles, une incertitude arbitraire de 0,10 (en plus des 0,05 pour la variation de température) est associée à ces valeurs.

Enfin, les éventuelles interactions entre les formes anioniques du DTPA ($0 \leq i < 5$) et les ions Na^+ n'ont pas été prises en compte en raison du manque de données disponibles dans la littérature.

Remarque : Lorsque la force ionique des solutions ne dépasse pas 0,1 M, le facteur de conversion molale-molaire (p) est suffisamment proche de 1 pour considérer $K_{ai(m)} = K_{ai(M)}$ (voir annexe A).

		pK_{a7}	pK_{a6}	pK_{a5}	pK_{a4}	pK_{a3}	pK_{a2}	pK_{a1}
	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	---	---	---	---	$6,23 \pm 2,93^a$	$20,33 \pm 2,93^a$	$22,76 \pm 1,76^a$
T(°C)	10	$1,45 \pm 0,15^b$	$1,6 \pm 0,15^c$	$1,8 \pm 0,05^a$	$2,55 \pm 0,05^a$	$4,37 \pm 0,03^d$	$8,73 \pm 0,03^d$	$10,72 \pm 0,02^d$
	20			$1,8 \pm 0,05^a$	$2,55 \pm 0,05^a$	$4,33^a$	$8,6^a$	$10,58^a$
	25	$1,45 \pm 0,15^b$	$1,6 \pm 0,15^c$	$1,8 \pm 0,05^a$	$2,55 \pm 0,05^a$	$4,31 \pm 0,02^d$	$8,54 \pm 0,02^d$	$10,51 \pm 0,01^d$
	50	$1,45 \pm 0,15^b$	$1,6 \pm 0,15^c$	$1,8 \pm 0,05^a$	$2,55 \pm 0,05^a$	$4,23 \pm 0,09^d$	$8,26 \pm 0,09^d$	$10,2 \pm 0,06^d$

Tableau II-i : Constantes d'acidité du DTPA extraites du travail de: Moeller et Thompson [62MOE] en (a), Letkman et al. en (b), la moyenne de Letkman et al. [79LET] et Mentasti et al. [74MEN] en (c) et corrigées en température grâce aux valeurs de la variation d'enthalpie déterminées par Moeller and Thompson (d).

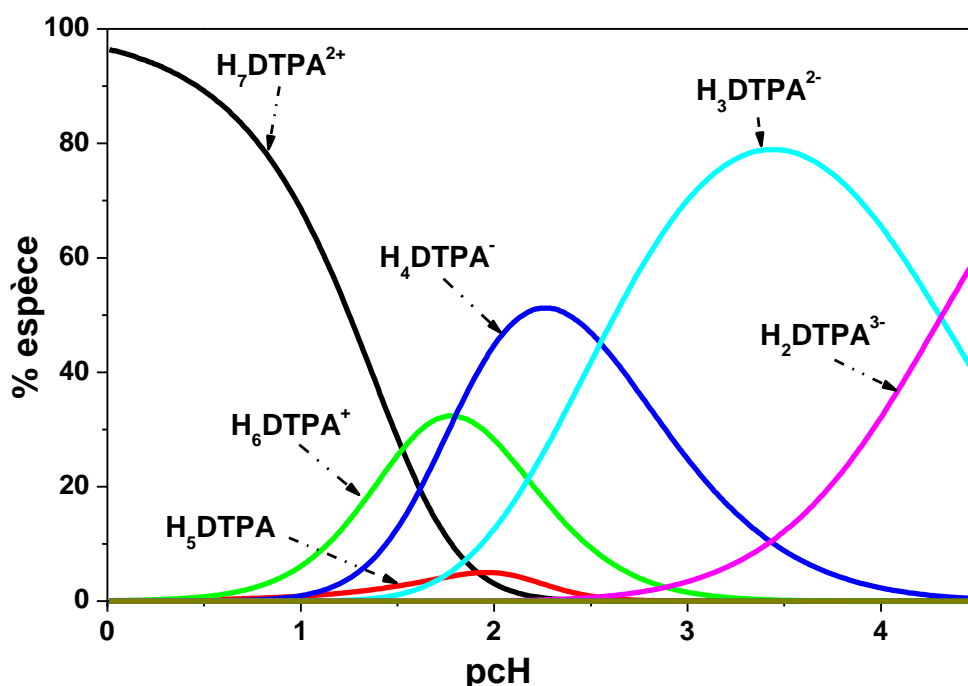


Figure II-2 : Diagramme de répartition des formes du ligand DTPA en fonction du pCh à force ionique 0,1 M et à T = 25°C.

II.1.2 An(III)/DTPA

La spéciation des lanthanides trivalents, analogues chimiques des An(III), en présence de DTPA est relativement bien connue, notamment grâce au travail de Moeller et Thompson [62MOE]. Les auteurs ont pu établir la coexistence d'un complexe protoné LnHDTPA^- et d'un complexe non protoné LnDTPA^{2-} avec la totalité des Ln(III) étudiés (Ce et Pm). Aussi, les valeurs des constantes associées à la formation de ces deux complexes (éq. II-3 et II-4) ont été déterminées sur l'ensemble de la série des Ln(III), montrant des valeurs comprises entre 19,5 et 22,8 (unité logarithmique) pour les complexes LnDTPA^{2-} et de 23,1 à 25,1 (unité logarithmique) pour les espèces LnHDTPA^- . Ces valeurs augmentent avec la diminution du rayon ionique de La à Tb, puis diminuent Tb à Lu.



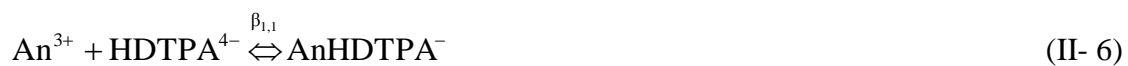
Les premiers travaux fondamentaux visant à déterminer les constantes de formation des complexes An(III)-DTPA ont été réalisés par Baybarz dans les années 60 [65BAY, 69DEL]. Ce système a ensuite suscité l'intérêt de quelques auteurs jusqu'au début des années 70,

notamment en Allemagne [70BAY, 71BRA] et en Russie [68LEB, 71MOSa, 72PISa, 72PISb]. Depuis, malgré une dispersion importante sur les valeurs des constantes de formation des complexes, seulement deux études systématiques ont été publiées par Choppin et ses collaborateurs [89RIZ, 07CHO]. Comme il sera illustré un peu plus bas, beaucoup d'incohérences restent encore inexplicées.

Avant, notons que dans le travail qui suit, les valeurs des constantes de formation des complexes AmDTPA^{2-} [72PISa] et CmDTPA^{2-} [72PISb] établies par Piskonov et Rykov ne seront pas considérées car trop de données expérimentales sont manquantes. De plus, celles-ci ont été déterminées à force ionique 0,5 M et ré-estimées pour $\mu = 0,1$ M par la loi de Davies, inadaptée à ces conditions. La valeur de la constante de formation du complexe PuDTPA^{2-} déterminée par Brown et al. ne pourra pas être comparée à nos données car les auteurs ont travaillé à une force ionique égale à 1M (Na,H)Cl [12BRO].

En revanche, tous les autres travaux effectués dans les années 70 ont été réalisés à la même force ionique ($\mu = 0,1$ M) (hormis ceux de Moskvine [71MOSa]) et peuvent être directement comparés.

Tous les auteurs s'accordent à propos de la coexistence des complexes AnDTPA^{2-} et AnHDTPA^- formés selon les équilibres II-5 et II-6.



Toutefois, malgré des conditions expérimentales similaires ($\text{pH} < 3,0$), Baybarz et al. [65BAY, 69DEL] et Moskvine [71MOSa] considèrent que la proportion de l'espèce protonée est largement minoritaire, contrairement aux autres auteurs [68LEB, 70BAY, 71BRA]. De ce fait, le traitement des données diverge d'une étude à l'autre et conduit à des valeurs qui peuvent être différentes de plus d'un ordre de grandeur. Par exemple, Lebedev et al [68LEB] déterminent $\log \beta_{0,0} = 22,74$ pour la formation du complexe AmDTPA^{2-} alors que Delle Site et al. [69DEL] obtiennent une valeur de 24,03 pour cette même espèce. Pourtant, les deux études utilisent le même jeu de constantes d'acidité de DTPA. Aucune étude n'a tenté d'établir explicitement le domaine de prédominance de ces deux complexes.

L'influence de la température n'a fait l'objet que de deux études de Choppin et ses collaborateurs [89RIZ, 07CHO]. Ils ont déterminé par micro-calorimétrie une variation

d'enthalpie de $39,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le complexe AmDTPA^{2-} (éq. II-5) en milieu NaClO_4 0,5 M et des valeurs de 6,8 et $7,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ associées respectivement à la formation de AmDTPA^{2-} et à CmDTPA^{2-} (par extraction liquide-liquide ; éq. II-5) en milieu 6,6 m.

Par ailleurs, il n'a été relevé que deux études sur la variation de la valeur de la constante de formation des complexes An(III)-DTPA le long de la série des actinides trivalents. Or, les conclusions provenant de chaque travail sont opposées. Brandau [71BRA] a constaté une augmentation continue avec la diminution du rayon ionique, ce qui montre la prédominance des interactions coulombiennes, alors que Baybarz [65BAY] a observé l'augmentation de $\log \beta_{0,0}$ de l'américium au curium, puis une diminution du curium au californium.

Les points de contradiction ou d'incertitudes, évoqués ici, illustrent bien le manque de connaissances sur la complexation des An(III) par le DTPA, nécessaires pour une compréhension des phénomènes qui régissent les interactions métal-ligands. De plus, contrairement aux complexes Ln(III)-DTPA [98BEN, 90AIM, 07CHO], il n'existe que très peu de données structurales sur ce système. Seules les structures de Am(III)/DTPA et Pu(III)/DTPA ont été étudiées de façon succincte – l'essentielle de l'étude étant sur le système Nd(III)/DTPA – par des calculs de chimie quantique (DFT) [12BRI].

Le travail qui suit a pour objectif de fournir un jeu de données thermodynamiques et structurales fiables. Pour ce faire, les méthodologies adoptées ainsi que les conditions expérimentales seront détaillées.

Dans une première partie, il sera présenté une étude thermodynamique. Elle débutera avec une étude par spectrofluorimétrie laser (SLRT) du système Cm(III)-DTPA à plusieurs pcH. Le but est d'établir clairement la présence ou non des complexes protonés CmHDTPA^- et déprotoné CmDTPA^{2-} , ainsi que leur domaine de prédominance et les constantes thermodynamiques associées à la formation de ces espèces. Cette étude sera ensuite étendue à Am^{3+} et Cf^{3+} grâce à l'utilisation d'une électrophorèse capillaire couplée à un spectromètre de masse (EC-ICP-MS). On regardera notamment l'évolution de la valeur des constantes de formation des complexes An(III)-DTPA le long de la série des An(III) .

La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la structure des complexes Cm(III)-DTPA . Dans celle-ci, réalisée par des calculs de chimie quantique (DFT), il s'agira notamment, de déterminer les sites de protonation les plus probables et l'impact induit par la présence d'un proton mobile sur la structure du complexe. Le nombre de molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation sera également déterminé.

II.2 Protocoles expérimentaux

II.2.1 Mesures d'acidité

Les mesures de l'acidité ont été réalisées par un montage classique : pH-mètre (781 Metrohm) et une électrode de verre combinée avec une électrode de référence Ag/AgCl au KCl saturé. La calibration en pH ($-\log a_{\text{H}^+}$) a été effectuée à l'aide d'un jeu de 3 tampons standards NIST/IUPAC (pH 1,679 ; 4,005 et 7,000). Les mesures étant réalisées en milieu (Na,H)Cl 0,1 M, force ionique proche des solutions tampons, il a été considéré que les potentiels des jonctions des interfaces « KCl saturé/ solutions tampons » et « KCl saturé/solutions d'études » sont suffisamment proches, pour être considérées identiques (annexe B). L'acidité de chaque solution a été mesurée en activité ($\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$), puis convertie en concentration de protons ($\text{pcH} = -\log[\text{H}^+]$) en utilisant le coefficient d'activité ($\gamma_{\text{H}^+} = 0,839 \pm 0,006$) déterminé par Capone et al. [87CAP].

II.2.2 Spectrofluorimétrie Laser (SLRT)

Remarque : le principe de la technique est décrit en détails dans l'annexe B2.

Solutions

- Une solution mère de NaCl 0,1 M a été préparée par dissolution de NaCl (ALDRICH, 99,5 %), dans de l'eau désionisée de résistivité de 18 M Ω .cm (MILLIPORE).
- Pour chaque pcH, une partie de la solution mère est prélevée pour être ajustée en acidité par un ajout de HCl 0,1 M. Des solutions de (Na,H)Cl 0,1 M à 5 pcH différents (1,42 ; 1,92 ; 2,18 ; 2,62 et 2,72) sont ainsi obtenues.
- Les solutions mères de DTPA (10^{-3} mol.L $^{-1}$) sont préparées par dissolution d'une quantité appropriée du sel de H₅DTPA (Merck, > 99 %) dans (Na,H)Cl 0,1 M d'acidité souhaitée. Le pcH est ensuite ré-ajusté, si nécessaire, par ajout de soude 1 M.
- Les solutions en concentration de DTPA intermédiaires sont préparées par dilution des solutions mères de DTPA dans les solutions de (Na,H)Cl 0,1 M de même pcH. L'acidité est vérifiée après chaque étape.
- Les solutions de curium sont préparées par dilution d'une solution stock de $^{248}\text{Cm}^{3+}$ (1.10^{-7} M) en milieu HCl 0,1 M dans 1,5 mL de la solution de (Na,H)Cl d'acidité souhaitée. La

dilution est réalisée directement dans la cuve en quartz. Le pcH est ensuite ajusté par ajout de NaOH 0,1 M.

- L'augmentation de la concentration totale de DTPA se fait par ajouts précis de la solution mère (ou intermédiaire) de DTPA directement dans la cuve. Les concentrations de DTPA et de curium sont recalculées après chaque ajout. Le pcH est vérifié à la fin de chaque série de mesure.

Acquisitions

L'excitation laser est générée à 400,2 nm par un « quadrupled (266 nm) Nd-YAG laser brillant (Quantel) équipé d'un oscillateur paramétrique optique (OPOTEK) délivrant un faisceau laser pulsé à 10 Hz, d'énergie 1,5 mJ. Un système, mis en place au CEA de Saclay (CEA, DEN, DANS, France), permet de conduire le faisceau laser vers une cuve en quartz de 1 cm (Hellma) placée à l'intérieur d'une boîte à gants, adaptée pour les mesures SLRT de Cm(III) [05VER]. Dans ce système, le faisceau est mis en forme par une lentille cylindrique et focalisé par une lentille sphérique fixée sur une paroi de la boîte à gants. Le faisceau traverse la cuve une première fois avant de rencontrer un miroir sphérique de renvoi permettant un second passage du laser dans celle-ci. La fluorescence est collectée à 90° de l'axe du faisceau incident vers une autre lentille sphérique fixée sur une paroi de la boîte à gants. Deux miroirs plans conduisent ensuite le signal vers une lentille convergente qui focalise le faisceau sur la fente d'entrée d'un spectromètre (Acton 2358i).

La durée des impulsions laser est de l'ordre de 5 ns. Le spectre laser est enregistré par une caméra CCD (Princeton). La résolution du spectre est estimée à 0,2 nm. Le spectre de fluorescence est déterminé avec un délai (1µs) et une largeur de fenêtre (300 µs) constants. La courbe de décroissance utilisée pour déterminer le temps de vie de fluorescence est enregistrée avec une largeur de fenêtre constante (30 µs) et des délais successivement croissants. La cuve est placée dans un porte cuve réfrigéré par un système réfrigérant. La température à l'intérieur de la cuve, mesurée par un thermocouple, est stable 10 min après chaque ajout d'électrolyte.

II.2.3 Electrophorèse capillaire couplée à un spectromètre de masse (EC-ICP-MS)

Remarque : le principe de la technique est décrit en détails dans l'annexe B3

Solutions

- Toutes les solutions ont été préparées avec du NaCl (PROLABO. Normapur, 99,5 %), dans de l'eau désionisée de résistivité de 18 MΩ.cm (MILLIPORE).
- Deux solutions mère de DTPA 10^{-2} M ont été préparées par la dissolution d'une quantité appropriée de sel de H₅DTPA (MERCK, > 99 %) et de NaCl dans l'eau désionisée afin d'obtenir des solutions à force ionique 0,1 M (Na,H)Cl à 4 pcH différents (1,42 ; 1,92 ; 2,92 et 3,42). Les solutions sont ensuite filtrées sur des filtres 0,45 µm-Nylon (Nalg, Rochester, NY), puis, les pcH vérifiés et ré-ajustés (si besoin).
- 4 solutions de (Na,H)Cl 0,1 M à pcH 1,42; 1,92 ; 2,92 et 3,42 sans DTPA ont été préparées de façon similaire. Ces solutions ont été utilisées pour effectuer les dilutions successives qui ont permis de préparer les différents électrolytes supports dont la concentration de DTPA varie de 10^{-10} à 10^{-2} M. Les pcH ont été vérifiés après chaque dilution.
- Les isotopes ²⁴⁸Cm et ²⁴³Am sont stockés dans une solution de HNO₃ 1 M. Pour la préparation de chaque solution mère des deux isotopes, il a été prélevé un aliquote de la solution stock qui a été évaporée à sec. Le résidu a ensuite subi deux cycles de redissolution dans HCl 0,1 M et évaporation à sec avant d'être finalement repris par la solution de (Na,H)Cl 0,1 M au pcH d'intérêt. La concentration d'actinide est d'environ $5 \cdot 10^{-7}$ M.
- Le ²⁴⁹Cf est stocké dans HCl 0,1 M, donc une seule évaporation est effectuée avant de reprendre le résidu par la solution de (Na,H)Cl au pcH d'intérêt pour obtenir une concentration d'actinide égale à environ $5 \cdot 10^{-7}$ M
- Chaque échantillon (120µL) a été préparé en mélangeant 1 µL des 3 solutions mères d'actinides, avec 117 µL de l'électrolyte support (pcH et concentration de DTPA d'intérêts) et 0,2 µL de marqueur neutre, le diméthylformamide (DMF : BDH, AnalaR ≥ 99,5 %).

Mise en œuvre de l'EC

Le couplage EC-ICP-MS utilisé dans cette étude est développé au CEA-DAM-DIF depuis une dizaine d'années [07AMB] pour effectuer des études de spéciation impliquant les lanthanides ou les actinides. La validité du protocole expérimental a pu être démontrée sur plusieurs systèmes métal/ligand [08PHI, 09TOPb, 09TOPc, 10TOP, 10PET, 10MENa].

Les électrolytes utilisés pour la séparation et les échantillons sont identiques en force ionique, en nature et en concentration de ligands.

Avant chaque séparation, le capillaire est rincé avec l'électrolyte d'intérêt en imposant une pression hydrodynamique de 20 psi pendant 10 min, puis de 40 psi pendant 2 min avant chaque séparation.

Les échantillons contiennent les actinides et un marqueur neutre (DMF). Un volume de 120 µL de solution est préparé afin de permettre l'injection.

L'injection de l'échantillon dans le capillaire a été réalisée avec une pression hydrodynamique de 1 psi pendant 4 secondes.

Lors de la séparation, une pression hydrodynamique de 0,8 psi est gardée constante. Afin de contrôler la température, un liquide caloporteur circule autour du capillaire. Par ailleurs, la forte tension imposée provoque un échauffement à l'intérieur du capillaire par effet joule. Afin de limiter cet effet, la valeur de la ddp (E) est fixée à 10 kV (domaine de la loi d'ohm (linéarité de $f(V)=i$) annexe B3-4). Les deux extrémités du capillaire doivent être strictement à la même hauteur.

Les paramètres optimaux pour la nébulisation sont les suivants [10BRU] :

- débit du pousse-seringue : 6 µl.min⁻¹
- liquide de compensation : mélange de 2% acide nitrique et 16% d'éthanol
- extrémité du capillaire : 1,5 mm en retrait de la sortie du nébuliseur.

Le temps de migration électroosmotique, t_{eo} , correspond au temps de passage du DMF devant le détecteur UV-visible (distance parcourue = ℓ) qui enregistre l'absorbance à $\lambda = 214$ nm. Le temps de migration des espèces (t_i) étudiées correspond au temps au bout duquel elles sont détectées par l'ICP-MS (distance parcourue = L). Leur mobilité électrophorétique est calculée par la relation I-7 :

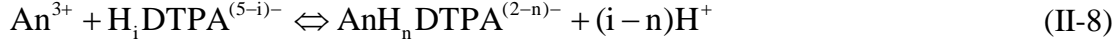
$$\mu_{eo} = \frac{\ell \cdot L}{V} \left(\frac{1}{t_{eo}} - \frac{1}{t_i} \right) \quad (\text{II-7})$$

II.3 Etude thermodynamique

II.3.1 Notations

Les expériences ont été réalisées à des valeurs de pCH inférieures à 3,0. Dans ces conditions, l'hydrolyse des actinides trivalents est négligeable. En effet, en utilisant les constantes

d'hydrolyse déterminée par Guillaumont et al. [69DES, 69GUI] en milieu 0,1 M (Li,H)ClO₄, à pH 3,0, les pourcentages des actinides sous la forme An(OH)²⁺ valent respectivement 0,12 %, 0,09 % et 0,24 % pour Am(III), Cm(III) et Cf(III) (échelle des traces). Par suite, quelle que soit l'espèce formée, les équilibres qui décrivent la complexation des An³⁺ par l'une des formes libres du DTPA (H_iDTPA⁽⁵⁻ⁱ⁾⁻) s'écrivent :



avec la constante d'équilibre associée :

$$\beta_{i,n} = \frac{[\text{AnH}_n\text{DTPA}^{(2-n)-}][\text{H}^+]^{i-n}}{[\text{An}^{3+}][\text{H}_i\text{DTPA}^{(5-i)-}]} \quad (\text{II-9})$$

où n désigne le nombre de protons mobiles impliqués dans les complexes, i correspond au nombre de protons de la forme (libre) majoritaire du DTPA en solution, ici i = 4 (Fig. II-2).

$\beta_{i,n}$ est appelée la constante de formation apparente de l'espèce AnH_nDTPA⁽²⁻ⁿ⁾⁻.

Cette constante n'est pas accessible directement par l'expérience, à la différence de la constante conditionnelle, β^{cond} , qui est associée à l'équilibre suivant :



Il est possible de passer de l'une à l'autre par la relation II-11.

Expérimentalement, c'est le rapport de [AnH_nDTPA]/[An(III)] qui est déterminé en fonction de C_{DTPA}.

$$\beta_{i,n} = \alpha_{\text{H}_i\text{DTPA}^{(5-i)-}} \times \beta^{\text{cond}} \times [\text{H}^+]^{i-n} = \beta_{i,n}^{\text{cond}} \times [\text{H}^+]^{i-n} \quad (\text{II-11})$$

Dans l'équation II-11, $\beta_{i,n}^{\text{cond}}$ est une constante « pseudo-conditionnelle », exprimée en fonction de la concentration d'une seule forme de DTPA (H_iDTPA⁽⁵⁻ⁱ⁾⁻), qui peut être calculée grâce au coefficient $\alpha_{\text{H}_i\text{DTPA}^{(5-i)-}}$ (relations (II-12) et (II-13)) et les pK_a, fournis dans le tableau II-i.

$$\alpha_{\text{H}_i\text{DTPA}^{(5-i)-}} = \frac{C_{\text{DTPA}}}{[\text{H}_i\text{DTPA}^{(5-i)-}]} \quad (\text{II-12})$$

$$\alpha_{\text{H}_i\text{DTPA}^{(5-i)-}} = 1 + \sum_{j=1}^i (10^{-\sum_{m=j}^i \text{pK}_{a_m}} \times [\text{H}^+]^{j-(i+1)}) + \sum_{j=i+1}^7 (10^{\sum_{m=i+1}^j \text{pK}_{a_m}} \times [\text{H}^+]^{j-i}) \quad (\text{II-13})$$

avec C_{DTPA} la concentration totale de DTPA (mol.L^{-1}).

II.3.2 Etude du système Cm(III)-DTPA par SLRT

Les mesures et les interprétations décrites dans ce paragraphe ont été effectuées en étroite collaboration avec Thomas Vercouter (CEA Saclay).

II.3.2.1 Spectre de fluorescence du Curium et effet du milieu

Les spectres normalisés du curium(III) présentés sur la figure II-3 ont été enregistrés à 25 °C en milieu 0,1 M (Na,H)Cl et pcH 2,72 en l'absence de ligands (en noir) et en excès de DTPA (en rouge).

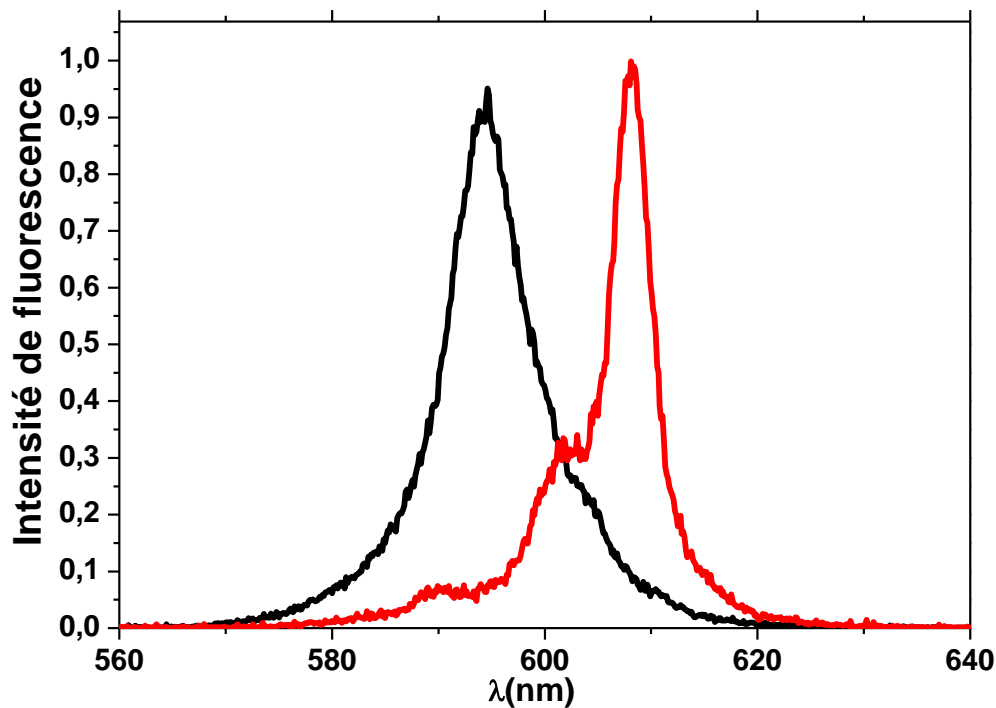


Figure II-3 : Spectres de fluorescence de Cm^{3+} aquo en noir et du complexe Cm(III)-DTPA en rouge, enregistrés en milieu NaCl 0,1 M ($[\text{Cm(III)}] = 7 \cdot 10^{-10}$ M).

En absence de DTPA, la bande d'émission caractéristique de Cm(III) est observée à 594 nm alors que le spectre enregistré en excès de ligand, attribué à l'espèce Cm(III)-DTPA, est décalée vers les longueurs d'ondes plus élevées. Ce phénomène a déjà été observé avec de nombreux agents complexants [05VER, 89BEIT].

Les composantes les plus intenses des spectres de fluorescence de Cm(III) sont attribuées aux transitions électroniques entre les niveaux excités ${}^7D_{7/2}$ et ${}^6P_{7/2}$ vers le niveau fondamental ${}^8S_{7/2}$ [06LUM, 89BEI]. Elles ne respectent pas les règles de sélection classiques à cause des nombreux couplages spin-orbite caractéristiques des éléments 5f. Ces transitions impliquent un changement de spin qui d'après la définition donnée en annexe B2, caractérise la phosphorescence. Mais, le temps de vie de luminescence étant plus court que ceux caractérisant la phosphorescence, le terme de fluorescence a été conservé.

Par ailleurs, des études menées en milieu CaCl_2 [95FAN], LiCl [06ARI] et NaCl [94FAN] n'ont pas permis de montrer de quenching des ions chlorure. L'impact de ces anions sur le spectre de fluorescence du Cm(III) n'est constaté que pour des concentrations supérieures à environ 2,2 m. Comme avec les autres complexants, la formation des complexes AnCl^{2-} n'entraîne pas de diminution de l'intensité du spectre de fluorescence mais se traduit par un effet bathochrome. Dans la présente étude, la concentration en ions chlorure est bien inférieure à 2,2 m ($[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ M}$) donc l'influence peu être négligée. Ainsi, bien que l'enregistrement ait été effectué en milieu chlorure, il est supposé que ces ions n'ont pas d'effet sur le spectre de fluorescence, la bande d'émission à 594 nm est donc attribuée à l'ion aquo Cm^{3+} .

En revanche, le nombre de molécules d'eau présentent en sphère interne du curium a une influence directe sur le temps de vie de fluorescence. Dans notre étude, le temps de vie de fluorescence (τ_{obs}) a été mesuré égal à $62 \pm 3 \mu\text{s}$ en absence de ligands et égal $240 \mu\text{s}$ en excès de DTPA, ce qui est en accord avec ceux relevés dans la littérature : $64,6 \pm 0,7$ [94KIM], 65 ± 2 [80BEI], 68 ± 3 [88BEI], 65 ± 2 [92WIM] pour le curium aquo et $257 \mu\text{s}$ pour le complexe Cm(III)-DTPA [94KIM]. Ce phénomène, déjà constaté avec les lanthanides trivalents (Eu^{3+}) par Horrocks et Sudnick [79HOR], a été expliqué par la dissipation (non-radiative) d'énergie, induite par la vibration de la liaison O-H des molécules d'eau de la première sphère d'hydratation. Ainsi, ils ont pu établir une relation linéaire, entre l'inverse du temps de vie observable (de fluorescence) de Eu^{3+} et le nombre d'hydratation de l'ion. En se basant sur ce travail, Kimura et Choppin ont également formulé une relation empirique qui relie le temps de vie observable ($\tau_{\text{obs}}/\text{ms}$) et le nombre de molécules d'eau de la première sphère d'hydratation pour les ions Eu^{3+} et Cm^{3+} (II-14) [94KIM].

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,65}{\tau_{\text{osb}}} - 0,88 \quad (\text{II- 14})$$

Grâce à cette formule, le nombre de molécules d'eau impliquées dans la première sphère d'hydratation a été calculé respectivement égal à $9,6 \pm 0,7$ et $1,8 \pm 0,7$ pour l'ion aquo et pour l'espèce Cm(III)-DTPA. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Kimura [94KIM] qui a déterminé $9,5 \pm 0,5$ et $1,65 \pm 0,5$ pour respectivement les espèces Cm^{3+} et Cm(III)-DTPA. Soulignons tout de même que ces valeurs sont accompagnées d'une large incertitude.

II.3.2.2 Influence du pCH sur la complexation de Cm^{3+} par le DTPA

Description qualitative et ordre du complexe

Pour chaque pCH (1,42 ; 1,92 ; 2,18 ; 2,62 et 2,72), les spectres de fluorescence de Cm(III) ont été enregistrés à 25°C et à force ionique constante (0,1 M (Na,H)Cl), en faisant varier la concentration totale de DTPA. La figure II-4 présente les spectres enregistrés pour pCH 1,42 et 2,72.

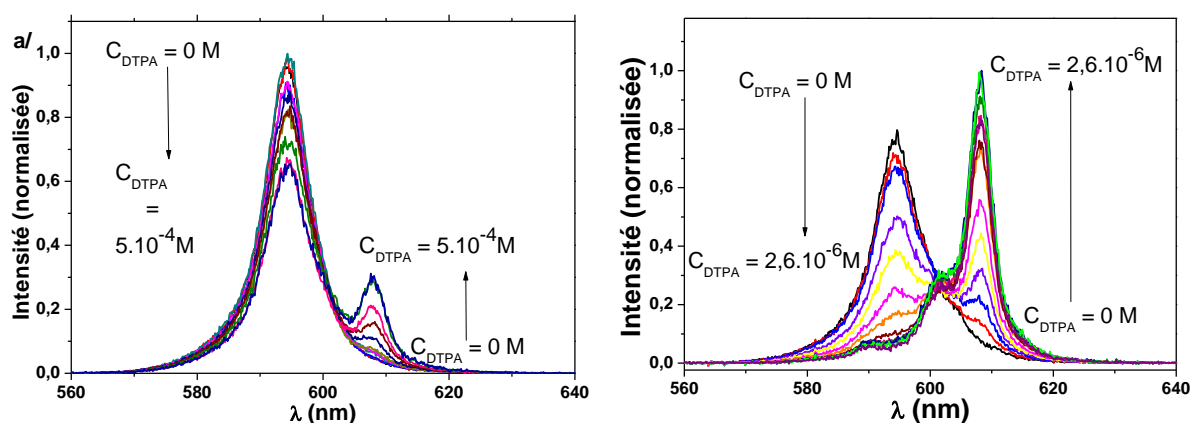


Figure II-4 : Spectres de fluorescence de Cm(III) ($C_{\text{Cm(III)}} \approx 7 \cdot 10^{-10}$ M), mesurés avec : $\lambda_{\text{exc}} = 398,2$ nm en milieu (Na,H)Cl 0,1 M, $T = 25$ °C, à $0 \text{ M} < C_{\text{DTPA}} < 5 \cdot 10^{-4}$ M et pCH = 1,42 (a) ou 2,72 (b).

L'augmentation de la concentration totale de DTPA se traduit par la diminution de l'intensité du pic d'émission à 594 nm (caractéristique de l'ion aquo Cm^{3+}). Parallèlement, l'intensité du pic à 608 nm augmente, ce qui fait apparaître un point isobestique à 597 nm indiquant la formation d'un seul complexe Cm(III)-DTPA d'ordre 1. Cet ordre a également été confirmé par une approche différente en annexe C2-2 (ajustement linéaire de la représentation du rapport $[\text{Cm(III)-DTPA}]/[\text{Cm(III)}]$ en fonction de C_{DTPA}).

Quel que soit le pCH, le temps de vie de fluorescence reste inchangé et semble indiquer que l'acidité n'a pas d'impact sur la nature des interactions du complexe.

A pcH 2,72, le pic associé à l'ion aquo décroît à partir $C_{DTPA} = 2,11.10^{-9}$ M et le spectre caractéristique des complexes Cm(III)-DTPA est obtenu dès $C_{DTPA} = 1,44.10^{-6}$ M alors qu'à pcH 1,42, le début de la complexation de Cm(III) n'est observé qu'à partir $C_{DTPA} = 1,32.10^{-5}$ M. Cette observation illustre l'augmentation du pouvoir complexant de DTPA envers le curium avec le pcH.

Par ailleurs, quel que soit le pcH, le temps de vie de fluorescence du complexe Cm(III)-DTPA est identique ($\tau_{obs} \approx 240 \mu s$). Ceci indique que l'environnement chimique de l'atome central est identique.

Détermination du nombre de protons acides impliqués dans les complexes

Dans nos conditions expérimentales, l'espèce libre majoritaire de DTPA est H_4DTPA^- . Nous avons utilisé les équilibres II-10 et II-11 en posant $i = 4$ afin de minimiser les erreurs dues à la propagation des incertitudes sur les valeurs des pK_{a_i} (relation II-15 et II-16).

$$\beta_{4,n} = \alpha_{H_4DTPA^-} \times \beta^{cond} \times [H^+]^{4-n} = \beta_{4,n}^{cond} \times [H^+]^{4-n} \quad (II-15)$$

$$\alpha_{H_4DTPA^-} = 1 + 10^{-pKa1-pKa2-pKa3-pKa4} [H^+]^{-4} + 10^{-pKa2-pKa3-pKa4} [H^+]^{-3} + 10^{-pKa3-pKa4} [H^+]^{-2} + 10^{-pKa4} [H^+]^{-1} + 10^{pKa5} [H^+] + 10^{pKa5+pKa6} [H^+]^2 + 10^{pKa5+pKa6+pKa7} [H^+]^3 \quad (II-16)$$

L'objectif est ici d'exploiter l'équation II-15, c'est-à-dire de représenter les variations de $\log\beta_{4,n}^{cond}$ en fonction de pcH pour accéder à $(i-n)$. Pour ce faire, il est tout d'abord nécessaire de déterminer les constantes conditionnelles (β^{cond}).

Les espèces $Cm^{3+}_{(aq)}$ et Cm(III)-DTPA présentent des pics d'émission distincts à 594 nm et 608 nm (Fig. II-3), il est alors possible de déterminer β^{cond} par le suivi de l'intensité de fluorescence expérimentale ($F(\lambda)$) à ces deux longueurs d'onde. En effet, à une longueur d'onde λ , $F(\lambda)$ représente la somme des intensités de fluorescence de Cm^{3+} ($F_{Cm^{3+}}(\lambda)$) et Cm(III)-DTPA ($F_{Cm(III)-DTPA}(\lambda)$) pondérées par leur concentration. En normalisant $F(\lambda)$ par la concentration totale de Cm(III), il est alors possible d'écrire :

$$\frac{F(\lambda)}{C_{Cm(III)}} = x_{Cm^{3+}} \times F_{Cm^{3+}}(\lambda) + x_{Cm(III)-DTPA} \times F_{Cm(III)-DTPA}(\lambda) \quad (II-17)$$

avec $x_{\text{Cm}^{3+}}$ et $x_{\text{Cm(III)-DTPA}}$, les fractions molaire respectives des espèces Cm^{3+} et Cm(III)-DTPA .

En introduisant l'expression de β^{cond} associée à l'équilibre (II-10), l'expression de $F(\lambda)$ se met sous la forme :

$$F(\lambda) = \frac{F_{\text{Cm}^{3+}}(\lambda) + F_{\text{Cm-DTPA}}(\lambda) \times \beta^{\text{cond}} \times C_{\text{DTPA}}}{1 + \beta^{\text{cond}} \times C_{\text{DTPA}}} \quad (\text{II-18})$$

Par la suite, les variations de l'intensité totale de fluorescence en fonction de C_{DTPA} , présentées sur la figure II-5, ont été ajustées par la fonction $F(\lambda)$ aux longueurs d'onde $\lambda = 594 \text{ nm}$ et $\lambda = 608 \text{ nm}$, pour chaque valeur de pcH mise en jeu. Les valeurs moyennes de β^{cond} , du paramètre $\alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-}$ et des constantes pseudo-conditionnelles $\beta_{4,n}^{\text{cond}}$ sont présentées dans le tableau II-ii et leur variation avec le pcH illustrée figure II-6.

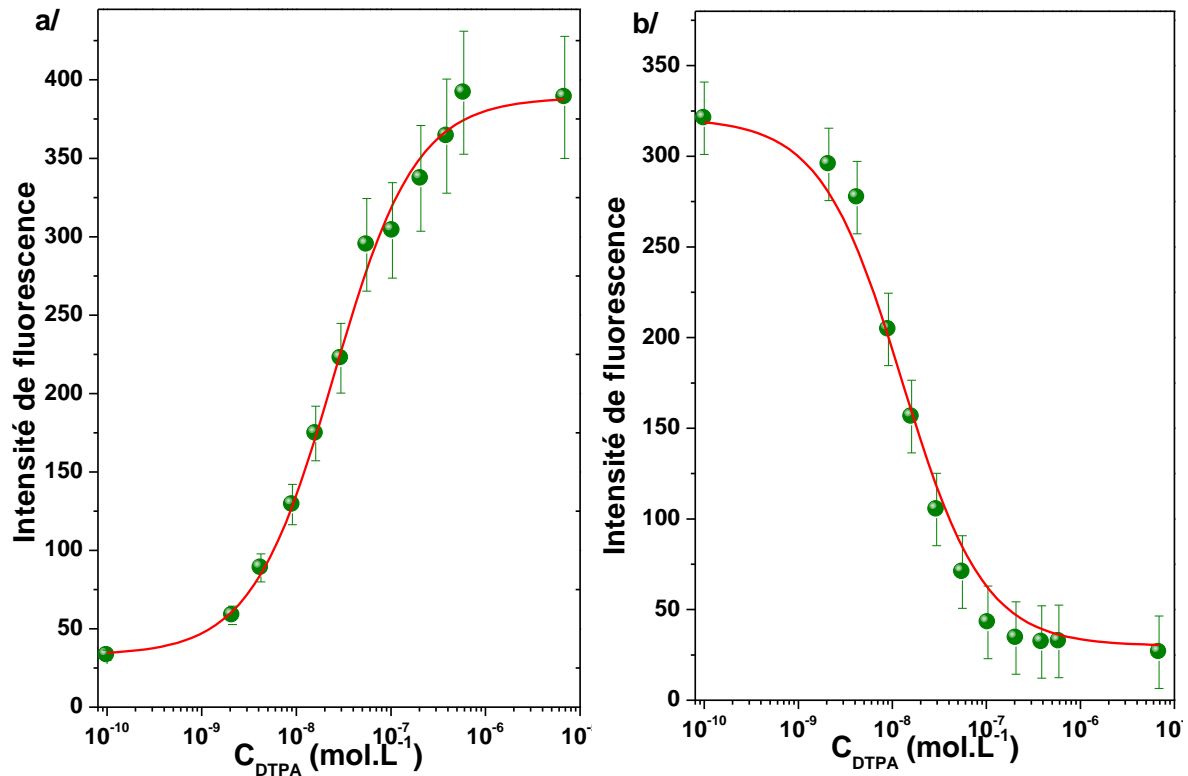


Figure II-5 : Variations de l'intensité de fluorescence de Cm(III) à : $\lambda = 608 \text{ nm}$ (a) et $\lambda = 594 \text{ nm}$ (b) en fonction de la concentration totale de DTPA. Les points expérimentaux sont représentés en vert et l'ajustement par la relation II-18 en rouge. ($\lambda_{\text{exc}} = 398,2 \text{ nm}$, pcH = 2.72; 0,1 M (Na,H)Cl et 25 °C)

pcH	$\log \beta^{\text{cond}}$	$\log \alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-}$	$\log(\beta_{4,n}^{\text{cond}})$
1,42	$3,00 \pm 0,15$	1,04	$4,0 \pm 0,2$
1,92	$5,25 \pm 0,15$	0,39	$5,6 \pm 0,2$
2,18	$6,04 \pm 0,15$	0,30	$6,3 \pm 0,2$
2,62	$7,30 \pm 0,30$	0,37	$7,7 \pm 0,3$
2,72	$7,73 \pm 0,30$	0,47	$8,2 \pm 0,3$

Tableau II-ii : Constantes conditionnelles de formation de Cm(III)-DTPA obtenues par SRLT à différents pcH ($\mu = 0,1 \text{ M}$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

$\log(\beta_{4,n}^{\text{cond}})$ augmente très rapidement avec le pcH, cette variation est illustrée sur la figure II-6.

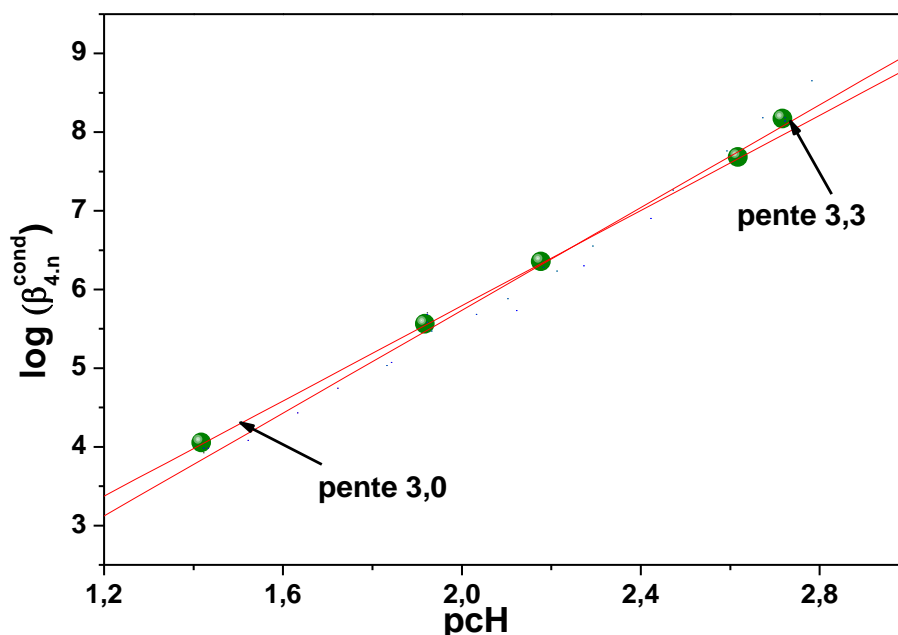


Figure II-6 : Variation de la constante de formation conditionnelle de $\log(\beta_{4,n}^{\text{cond}})$ des complexes Cm(III)-DTPA en fonction du pcH ($\mu = 0,1 \text{ M}$ (Na,H)Cl; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

A l'image des complexes Pa(V)-Cit, les valeurs des constantes de formation des complexes Cm(III)-DTPA tracées en fonction du pcH ne peuvent être ajustées par une seule régression linéaire, malgré un coefficient de corrélation élevé ($R^2 > 0,98$). En effet, la pente, égale à $4-n$ ($= 3,1 \pm 0,2$), ne conduit pas un nombre entier de protons (n) impliqués dans le complexe $\text{CmH}_n\text{DTPA}^{-(2-n)}$. En revanche, lorsque l'ajustement est effectué avec seulement les 3 premiers points ($1,42 \leq \text{pcH} \leq 2,18$), la pente est égale à 3, conduisant à $n = 1$, ce qui indique que l'espèce majoritaire est CmHDTPA^- dans ce domaine de pcH. En revanche, lorsque l'ajustement est réalisé avec uniquement les 3 derniers points ($\text{pcH} \geq 2,1$) le coefficient

directeur de la droite augmente (pente = $3,3 \pm 0,1$), ce qui signifie que le nombre moyen de protons ($n = 0,7$) impliqués dans les complexes diminue avec l'augmentation de pcH. Ces observations permettent de mettre en évidence la coexistence des complexes CmHDTPA^- et CmDTPA^{2-} sur la gamme de pcH explorée. Les deux complexes doivent donc être pris en compte pour le calcul des constantes de formation apparentes

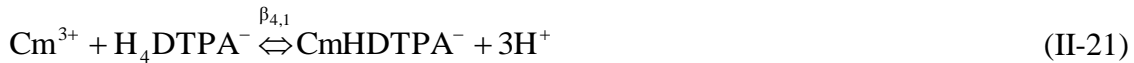
Remarque : Bien que les séries de mesures aient été faites à des pcH différents, aucune modification du spectre de fluorescence caractéristique du complexe n'a été observée. Les spectres des deux espèces, CmHDTPA^- et CmDTPA^{2-} , sont identiques.

II.3.2.3 Détermination des constantes de formation des complexes Cm(III)-DTPA

Pour déterminer les constantes de formation individuelles $\beta_{4,1}$ et $\beta_{4,0}$, nous avons considéré que l'équilibre caractérisé par la constante $\beta_{4,n}^{\text{cond}}$:



est la résultante des deux réactions II-20 et II-21.



Par suite, nous obtenons la relation :

$$\beta_{4,n}^{\text{cond}} = \frac{\beta_{4,1}}{[\text{H}^+]^3} + \frac{\beta_{4,0}}{[\text{H}^+]^4} \quad (\text{II-22})$$

La figure II-7 présente les variations de $\beta_{4,n}^{\text{cond}}$ en fonction de la concentration de $[\text{H}^+]$, d'après les valeurs du tableau II-ii.

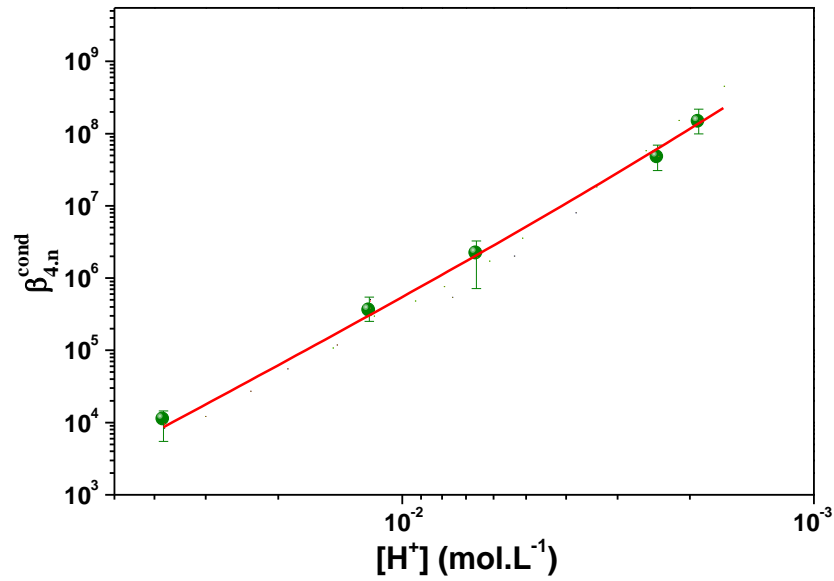


Figure II-7 : Variation de $\beta_{4,n}^{\text{cond}}$ en fonction de la concentration de protons libres (en milieu 0,1 M (Na,H)Cl à 25 °C)

L'ajustement de l'évolution observée avec l'équation II-22 conduit à :

- $\log \beta_{4,0} = -2,9 \pm 0,18$
- $\log \beta_{4,1} = -0,35 \pm 0,23$

Le jeu de constantes ainsi obtenu permet de proposer le diagramme de spéciation de Cm(III) en présence de DTPA illustré figure II-8.

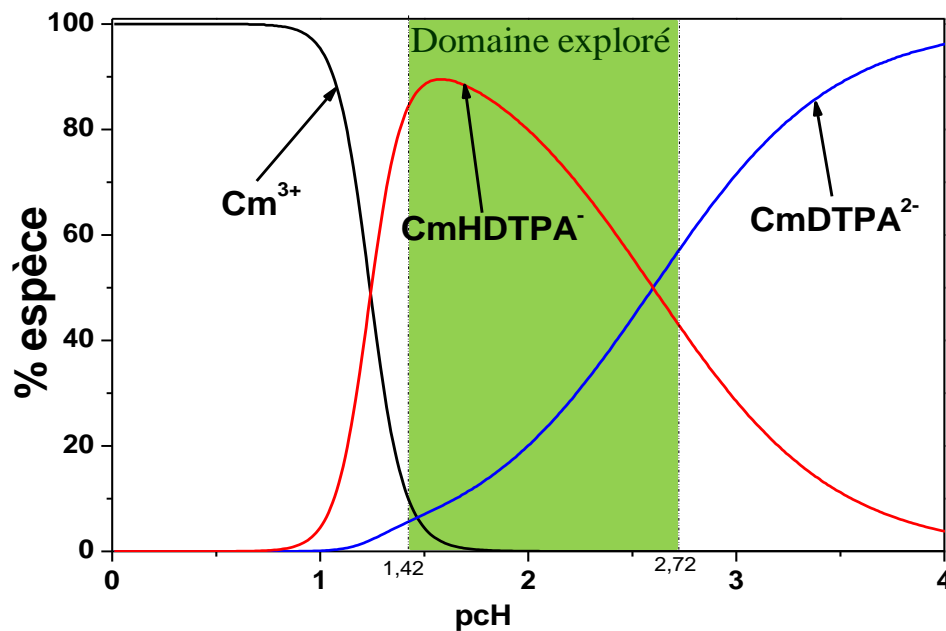


Figure II-8 : Répartition des espèces du curium trivalent à l'échelle des traces ($C_{\text{Cm(III)}} = 10^{-9}$ M) en présence de DTPA à $1 \cdot 10^{-2}$ M (en milieu 0.1 M (Na,H)Cl à 25 °C).

Il apparaît ainsi que le complexe protoné CmHDTPA^- prédomine dans la zone de pH 1,2 – 2,6 et l'espèce non protonée CmDTPA^{2-} devient majoritaire pour $\text{pH} > 2,6$. Néanmoins, les deux espèces coexistent dans la zone $1,5 \leq \text{pH} \leq 3,5$. Pour les expériences réalisées à $\text{pH} = 1,42 ; 1,92$ et $2,13$, le complexe protoné est largement majoritaire, c'est pourquoi l'ajustement linéaire des constantes de formation des complexes Cm(III)-DTPA (fig. II-6) représentées en fonction de pH permet d'obtenir une pente entière (égale à 3). En effet, dans cette gamme d'acidité, l'influence du complexe CmDTPA^{2-} sur la valeur de $\beta_{4,n}^{\text{cond}}$ est faible. En revanche, bien que le complexe CmDTPA^{2-} prédomine à partir de pH 2,6, dans les expériences à $\text{pH} = 2,62$ et $2,72$, la proportion de l'espèce CmHDTPA^- ne peut jamais être négligée. Par conséquent, la valeur de $\beta_{4,n}^{\text{cond}}$ résulte du mélange des deux espèces, ce qui explique pourquoi la pente de $\log \beta_{4,n}^{\text{cond}} = f(\text{pH})$ est égale à 3,3 (Fig. II-6).

II.3.2.4 Détermination des grandeurs thermodynamiques

L'objectif est de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS , ΔG) relatifs à la formation des complexes CmHDTPA^- et CmDTPA^{2-} . A cet effet, la constante conditionnelle β^{cond} a été déterminée à 10°C et 50°C , de façon similaire à la méthodologie précédemment utilisée à 25°C (éq. II-18). Toutefois, compte tenu du diagramme de répartition de la figure II-8, l'étude de l'influence de la température a été réalisée uniquement pour les valeurs extrêmes de pH , soit 1,42 et 2,72, ce qui correspond respectivement à environ 90 % de l'espèce CmHDTPA^- et 60 % du complexes CmDTPA^{2-} .

Les valeurs de β^{cond} issues de l'ajustement des variations de l'intensité de fluorescence $F(\lambda)$ (éq. II-18) sont regroupées dans le tableau II-iii. Pour permettre une comparaison des grandeurs thermodynamiques avec les données de la littérature, les constantes ont été transcrites en constantes pseudo-conditionnelles $\beta_{0,n}^{\text{cond}}$ correspondant à l'équilibre :



en utilisant l'équation :

$$\beta_{0,n}^{\text{cond}} = \beta^{\text{cond}} \cdot \alpha_{\text{DTPA}^{5-}} \quad (\text{II-24})$$

avec

$$\alpha_{\text{DTPA}^{5-}} = 1 + 10^{\text{pKa}7} [\text{H}^+] + 10^{\text{pKa}7+\text{pKa}6} [\text{H}^+]^2 + \dots + 10^{\text{pKa}7+\text{pKa}6+\text{pKa}5+\text{pKa}4+\text{pKa}3+\text{pKa}2+\text{pKa}1} [\text{H}^+]^7 \quad (\text{II-25})$$

Dans l'équation de $\alpha_{\text{DTPA}^{5-}}$, l'effet de la température sur les valeurs des $\text{pK}a_i$ a été pris en compte.

Les valeurs de $\beta_{0,n}^{\text{cond}}$ ainsi obtenues sont regroupées dans le tableau II-iii et leur variation en fonction de $1/T$ est représentée sur la figure II-9 pour les deux valeurs de pcH mises en jeu.

pcH	T (°C)	$\log\beta^{\text{cond}}$	$\log\alpha_{\text{DTPA}^{5-}}$	$\log(\beta_{0,n}^{\text{cond}})$
1,5	10,0	$2,9 \pm 0,2$	$21,7 \pm 0,4$	$24,6 \pm 0,6$
	25,0	$3,0 \pm 0,2$	$21,3 \pm 0,2$	$24,3 \pm 0,4$
	50,0	$3,2 \pm 0,2$	$20,6 \pm 0,5$	$23,8 \pm 0,7$
2,64	10,0	$7,1 \pm 0,2$	$16,2 \pm 0,4$	$23,3 \pm 0,6$
2,72	25,0	$7,7 \pm 0,3$	$15,4 \pm 0,2$	$23,1 \pm 0,5$
2,72	50,0	$7,6 \pm 0,3$	$14,78 \pm 0,3$	$22,4 \pm 0,6$

Tableau II-iii : Constantes de formation des complexes Cm-DTPA pour différentes valeurs de pcH et températures.

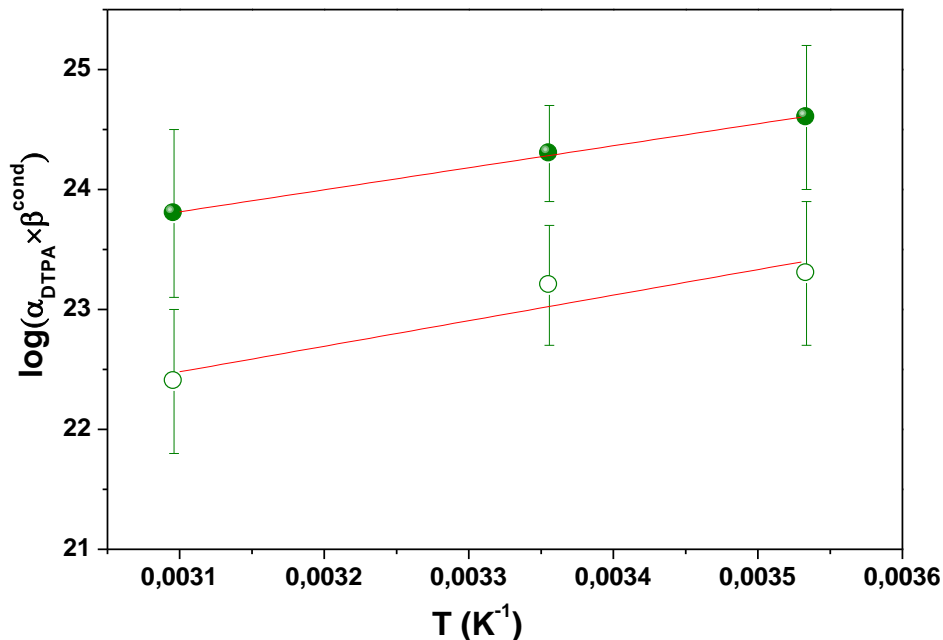


Figure II-9 : Variations des constantes de formation de Cm(III)-DTPA en fonction de $1/T$: à pcH 1,42 (cercles pleins) et pcH 2,72 (cercles creux), et leur ajustement par la loi de Van't Hoff (rouge).

L'ajustement de ces variations par la loi de Van't Hoff (éq. II-26) a été utilisé pour déterminer les variations d'enthalpie associées à l'équilibre II-23 (Fig. II-9).

$$\log \beta_{0,n}^{\text{cond}} = -\frac{\Delta H(T^0)}{RT \ln 10} + \frac{\Delta S(T^0)}{R \ln 10} \quad (\text{II-26})$$

Les variations d'enthalpie (ΔH) obtenues à pcH 1,42 et 2,72 valent respectivement -36 ± 3 et -40 ± 13 kJ.mol⁻¹.

Bien que la proportion de chaque espèce soit différente pour les deux valeurs de pcH, les valeurs de ΔH ne sont pas significativement différentes. Aussi, compte tenu des incertitudes, une valeur moyenne $\Delta H = 38 \pm 13$ kJ.mol⁻¹ a été retenue pour les deux complexes.

La variation d'entropie associée à l'équilibre de formation des complexes CmHDTPA et CmDTPA²⁻ a alors été calculée à 25°C à partir de l'équation :

$$\Delta G = -RT \ln \beta = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{II-27})$$

L'ensemble des paramètres thermodynamiques est regroupé dans le tableau II-iv.

complexe	$\Delta G(\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta H(\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	méthode	$\mu(\text{M})$
CmHDTPA ⁻	-146 ± 2		389 ± 40	SLRT	0,1
CmDTPA ²⁻	-131 ± 2	-38 ± 13	368 ± 40	SLRT	0,1
AmDTPA ²⁻	$-120,6 \pm 0,3^a$	$-39,5 \pm 1^a$	272 ± 40^a	calorimétrie ^a	$0,5(\text{NaClO}_4)^a$

Tableau II-iv : Paramètres thermodynamiques relatifs à la complexation de An(III) par le DTPA en milieu (Na,H)Cl 0,1 M et (Na,H)ClO₄, 0,5 M

a: Rizkalla et al. [89RIZ]

La valeur de la variation d'enthalpie déterminée dans cette étude est en accord avec celle obtenue par Rizkalla et al [89RIZ] mais une comparaison rigoureuse est délicate en raison de conditions expérimentales différentes (0,5 M NaClO₄).

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques traduisent une formation exothermique de complexes très stables. L'énergie libérée lors de la création des liaisons entre An³⁺ et HDTPA⁴⁻ ou DTPA⁵⁻ est supérieure à celle nécessaire à la rupture des liaisons H₂O-An(III) et H₂O-DTPA ce qui conduit à une variation d'enthalpie favorable à la réaction. Les valeurs fortement positives de la variation d'entropie traduisent une forte déstructuration des sphères d'hydratation des réactifs (ligand et cation). Cette forte augmentation du désordre,

caractéristique des complexes de sphère interne, n'est pas compensée par l'ordre engendré par les contraintes structurales du chélate formé.

II.3.3 Evolution des constantes de formation le long de la série des actinides trivalents : étude par EC-ICP-MS

Les deux études [65BAY, 71BRA] réalisées sur l'évolution de la valeur des constantes de formation des complexes An(III)-DTPA le long de la série des actinides trivalents sont contradictoires et ne permettent pas de tirer de conclusion fiable (voir paragraphe II-3-3). Dans notre étude, les avantages de l'électrophorèse capillaire, technique de haute résolution (plusieurs centaines de milliers de plateaux théoriques), ont été mis à profit pour tenter d'établir une tendance claire. Les mobilités électrophorétiques des trois actinides ^{243}Am , ^{248}Cm et ^{249}Cf , pour chaque concentration de DTPA, ont été mesurées simultanément.

II.3.3.1 Description des électrophérogrammes

Des électrophérogrammes ont été enregistrés en faisant varier la concentration de DTPA de 10^{-10} à 10^{-2} M, à force ionique 0,1 M (Na,H)Cl, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ pour 2 valeurs de pcH (1,42 et 1,92). Les mesures des mobilités électrophorétiques globales de An(III), μ_g , effectuées à pcH 1,42 et plusieurs concentrations de DTPA sont illustrées sur la figure (II- 10).

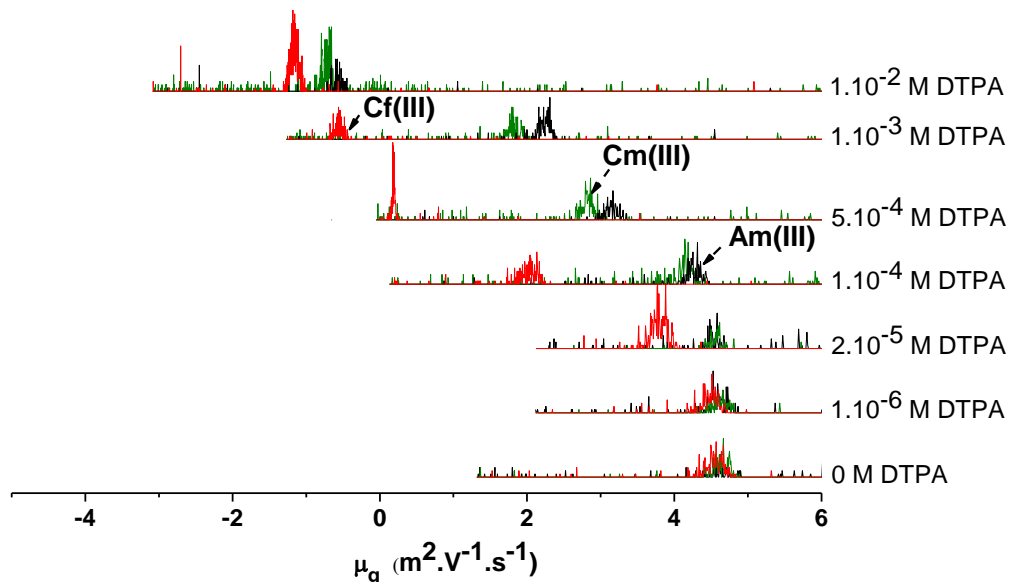


Figure II-10 : Electrophérogrammes de Am(III) (noir), Cm(III) (vert) et Cf(III) (rouge)
($\mu = 0,1$ M (Na,H)Cl, $T = 25^\circ\text{C}$ et pcH = 1,42)

Quelle que soit la concentration de DTPA, les électrophérogrammes ne présentent qu'un seul pic, ce qui indique que les espèces mises en jeu dans l'étude sont labiles, elles ne peuvent donc pas être séparées (voir annexe B3).

Le déplacement des pics électrophorétiques d'une valeur positive vers des valeurs négatives à mesure que la concentration totale de DTPA augmente illustre la transition progressive d'une espèce cationique à une espèce anionique. Le pic de migration du californium commence à se déplacer pour une concentration plus faible de DTPA que celui du curium qui lui-même se déplace pour une concentration légèrement plus faible de DTPA que l'américium. Ce constat permet d'établir un classement de l'interaction actinide-DTPA selon l'ordre $Cf^{3+} >> Cm^{3+} > Am^{3+}$.

II.3.3.2 Mobilités électrophorétiques limites

En milieu non complexant : An(III)

Les mobilités électrophorétiques (μ_g) des 3 actinides enregistrées à pH 1,42 et 1,92 en l'absence de ligands ont été respectivement déterminées égales à :

- 4,68 et $4,62 \pm 0,05 \text{ m}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ pour Am(III)
- 4,67 et $4,61 \pm 0,05 \text{ m}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ pour Cm(III)
- 4,58 et $4,51 \pm 0,05 \text{ m}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ pour Cf(III)

Un bon accord entre les deux séries d'expériences est observé. Pour chaque cation, les valeurs de μ_g mesurées aux deux pH sont identiques, ce qui indique qu'il n'y a pas d'interférences liées à des phénomènes d'hydrolyse.

Dans les conditions mises en œuvre ((Na,H)Cl 0,1M), le pourcentage de chloro-complexes a été estimé à 3,7 %. Cette valeur a été calculée à partir des données de l'OCDE [05HUM] (pour le complexe $CmCl^{2+}$), en considérant que les constantes de formation des complexes $AnCl^{2+}$ sont identiques pour les trois actinides et en tenant compte de l'effet du milieu par la loi de Davies ($\log \beta_{AnCl^{2+}} = -1,43$). Considérant ce pourcentage de chloro-complexes les mobilités électrophorétiques de Am^{3+} , Cm^{3+} et Cf^{3+} ont été respectivement calculées égales à $4,71 \pm 0,03$, $4,70 \pm 0,03$ et $4,60 \pm 0,03 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ par la formule d'Anderko [97AND]. Ces valeurs seront utilisées (plutôt que celles directement mesurées) dans les calculs des constantes de formation des complexes An(III)-DTPA.

Remarque :

On peut noter que les valeurs des mobilités de Am^{3+} et Cm^{3+} sont similaires et supérieures à celles de Cf^{3+} . Cette observation peut être corrélée au rayon d'hydratation des deux premières sphères d'hydratation : ce rayon est plus grand dans le cas du californium (4,72 Å) que pour les deux autres actinides (4,65 Å) [97ALL]. Cette remarque montre bien la résolution pouvant être atteinte par l'électrophorèse capillaire, capable de déceler un écart de rayon d'hydratation inférieur à 0,1 Å.

En excès de ligand : An(III)-DTPA

Les mobilités électrophorétiques des 3 actinides ont été enregistrées à 4 pcH (1,42 ; 1,92 ; 2,92 et 3,92) en milieu (Na,H)Cl 0,1 M et DTPA 10^{-2} M. Les mobilités ainsi obtenues sont celles des complexes An(III)-DTPA sauf pour les expériences à pcH 1,42. Dans ce cas, les valeurs de μ_g des complexes An(III)-DTPA ont été déterminées à l'aide d'un ajustement sigmoïdal des variations du μ_g dans le système Cf(III)-DTPA, le seul actinide totalement complexé dans ces conditions expérimentales. Les résultats sont consignés dans le tableau qui suit.

pcH	1,42	1,92	2,92	3,42
$\mu_{\text{Cf(III)-DTPA}} \times 10^4 \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1})$	$-1,30 \pm 0,1^*$	$-1,64 \pm 0,03$	$-2,35 \pm 0,03$	$-2,61 \pm 0,07$
$\mu_{\text{Cm(III)-DTPA}} \times 10^4 \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1})$	$-1,30 \pm 0,1^*$	$-1,62 \pm 0,03$	$-2,35 \pm 0,04$	$-2,62 \pm 0,08$
$\mu_{\text{Am(III)-DTPA}} \times 10^4 \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1})$	$-1,30 \pm 0,1^*$	$-1,63 \pm 0,03$	$-2,35 \pm 0,05$	$-2,61 \pm 0,09$

Tableau II-v : Mobilités électrophorétiques des complexes An-DTPA mesurées à plusieurs pcH ($\mu = 0,1$ M, $T = 25^\circ\text{C}$) *valeurs déterminées par extrapolation avec un ajustement sigmoïdal des mobilités expérimentales de Cf^{3+}

Dans le tableau II-v, il apparaît clairement que les valeurs des mobilités électrophorétiques des complexes An(III)-DTPA diminuent avec l'augmentation du pcH. Cela indique une diminution de la charge globale du complexe avec la concentration de protons. Cette observation est en accord avec les interprétations déduites des mesures par SLRT sur le curium. La coexistence des espèces AnHDTPA^- et AnDTPA^{2-} est une nouvelle fois illustrée, mais cette fois, par une mesure physique directe grâce au montage EC-ICP-MS.

Par ailleurs, quel que soit le pcH, des valeurs semblables de μ_g sont obtenues avec les trois actinides : les rayons ioniques moyens et les charges globales des 3 complexes An(III)-DTPA sont donc identiques. Cette observation étant valable quel que soit le pcH, il peut être supposé

que le rapport $[\text{AnDTPA}^{2-}]/[\text{AnHDTPA}^-]$ reste identique pour les trois éléments malgré la variation de pcH. Ceci signifie que la constante d'acidité (K_H) des complexes An(III)-DTPA (éq. II-28) est très proche pour les 3 actinides.



La valeur de K_H a été calculée égale à $10^{2,6 \pm 0,4}$ grâce aux valeurs de $\beta_{4,0}$ et $\beta_{4,1}$ obtenues en SLRT et à la relation II-29.

$$K_H = \frac{\beta_{4,1}}{\beta_{4,0}} \quad (\text{II-29})$$

II.3.3.3 Détermination des constantes de complexation

Dans les paragraphes précédents, il a été indiqué que pour les systèmes étudiés, les espèces mises en jeu sont labiles. Elles ne peuvent donc pas être séparées sous le champ électrique E imposé (10 kV) (voir annexe B3). Ainsi, pour chaque actinide, les mesures permettent d'accéder aux mobilités électrophorétiques globales (μ_g), résultantes de la somme des mobilités électrophorétiques individuelles pondérées par la fraction molaire de chaque espèce selon l'équation :

$$\mu_g = x_{\text{AnDTPA}^{2-}} \times \mu_{\text{AnDTPA}^{2-}} + x_{\text{AnHDTPA}^-} \times \mu_{\text{AnHDTPA}^-} + x_{\text{An(III)}} \times \mu_{\text{An(III)}} \quad (\text{II-30})$$

$\mu_{\text{An(III)}}$, $\mu_{\text{AnDTPA}^{2-}}$, μ_{AnHDTPA^-} sont les mobilités respectives de An^{3+} , AnDTPA^{2-} et AnHDTPA^- et $x_{\text{An(III)}}$, $x_{\text{AnDTPA}^{2-}}$ et x_{AnHDTPA^-} les fractions molaires de An^{3+} , AnDTPA^{2-} et AnHDTPA^- .

Dans cette étude, les conditions expérimentales ($1,42 \leq \text{pcH} \leq 3,42$) ne permettent pas d'obtenir les mobilités électrophorétiques individuelles des espèces AnHDTPA^- et AnDTPA^{2-} . A pcH donné, la mobilité obtenue lorsque les actinides sont complexés par le DTPA est :

$$\mu_{\text{An(III)-DTPA}} = x_{\text{AnDTPA}^{2-}} \times \mu_{\text{AnDTPA}^{2-}} + x_{\text{AnHDTPA}^-} \times \mu_{\text{AnHDTPA}^-} \quad (\text{II-31})$$

En introduisant l'expression de la constante conditionnelle β^{cond} (éq. II-10), il vient :

$$\mu_g = \frac{\mu_{\text{An}^{3+}} + \beta^{\text{cond}} \cdot C_{\text{DTPA}} \cdot \mu_{\text{An(III)/DTPA}}}{1 + \beta^{\text{cond}} \cdot C_{\text{DTPA}}} \quad (\text{II-32})$$

Ainsi, l'ajustement par cette équation des mobilités électrophorétiques globales (expérimentales) représentées en fonction de C_{DTPA} , permet d'obtenir les constantes de formation conditionnelles des complexes An(III)-DTPA. Ce travail illustré sur la figure II-11 pour pcH 1,92 a également été effectué à pcH 1,42 (Annexe C2).

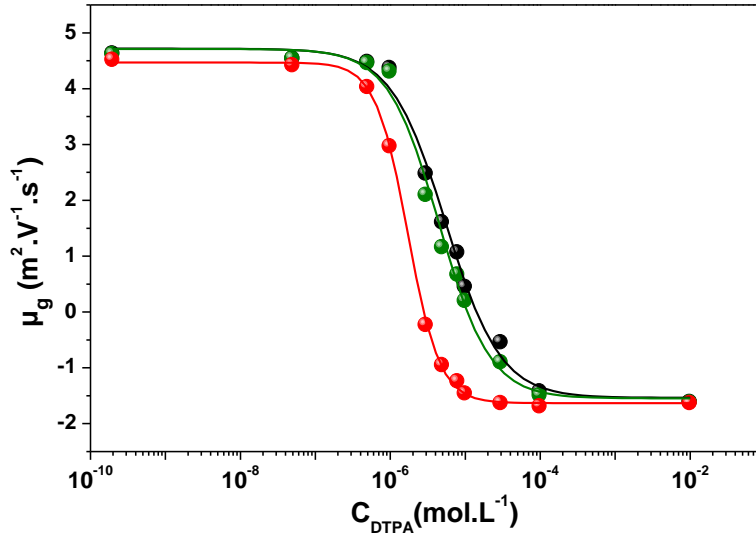


Figure II-11 : Variation de la mobilité électrophorétique globale de : Am(III) en noir, Cm(III) en vert et Cf(III) en rouge, en fonction de la concentration totale en DTPA ($\mu = 0,1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pcH} = 1,92$).

A pcH = 1,42, nous avons obtenu :

- $\log\beta^{\text{cond}} = 2,86 \pm 0,07$ pour Am(III)-DTPA,
- $\log\beta^{\text{cond}} = 2,92 \pm 0,15$ pour Cm(III)-DTPA,
- $\log\beta^{\text{cond}} = 3,88 \pm 0,14$ pour Cf(III)-DTPA.

A cette acidité, en se basant sur les résultats SLRT (fig. II-8), 94 % des complexes sont protonés, les constantes de formation apparentes ont donc été déterminées (éq. II-4) par la relation II-33 en négligeant la quantité de complexes déprotonés (AnDTPA^{2-}).

$$\beta_{1,1} = \beta^{\text{cond}} \cdot \alpha_{\text{DTPA}^{5-}} \cdot [\text{H}^+]^{-1} \quad (\text{II-33})$$

Ainsi, les constantes de formations apparentes des complexes protonés ont été calculées égales à :

- $\log\beta_{1,1} = 25,5 \pm 0,3$ pour AmHDTPA^-
- $\log\beta_{1,1} = 25,6 \pm 0,4$ pour CmHDTPA^-
- $\log\beta_{1,1} = 26,6 \pm 0,3$ pour CfHDTPA^-

A **pcH 1,92**, il a été obtenu :

- $\log\beta^{\text{cond}} = 5,23 \pm 0,48$ pour Am(III)-DTPA,
- $\log\beta^{\text{cond}} = 5,32 \pm 0,30$ pour Cm(III)-DTPA,
- $\log\beta^{\text{cond}} = 5,85 \pm 0,19$ pour Cf(III)-DTPA.

Cette fois la proportion de complexes déprotonés (17 %) ne peut pas être négligée et les valeurs des constantes de formation apparentes ont été calculées en utilisant la relation II-34 et en considérant $K_H = 10^{2,6 \pm 0,4}$ (éq. II-29) pour les trois actinides.

$$\log(\beta^{\text{cond}} \times \alpha_{\text{DTPA}^{5-}}) = \beta_{0,0} + \frac{\beta_{0,0} \times K_H}{[H^+]} \quad (\text{II-34})$$

Ainsi, les constantes de stabilité de chaque complexe sont les suivants :

- $\log\beta_{0,0} = 23,1 \pm 0,7$ et $\log\beta_{0,1} = 25,7 \pm 0,7$ pour Am(III),
- $\log\beta_{0,0} = 23,2 \pm 0,6$ et $\log\beta_{0,1} = 25,8 \pm 0,6$ pour Cm(III) et
- $\log\beta_{0,0} = 23,7 \pm 0,4$ et $\log\beta_{0,1} = 26,3 \pm 0,4$ pour Cf(III).

Afin de comparer ces résultats à ceux obtenus par SLRT, les constantes $\beta_{4,0}$ et $\beta_{4,1}$ relatives à la formation respective des complexes CmDTPA^{2-} et CmHDTPA^- à partir de l'espèce prédominante H_4DTPA^- (obtenues dans le paragraphe II.3.2.3), ont été converties en $\beta_{0,0}$ et $\beta_{0,1}$ par la relation :

$$\beta_{0,n} = \beta_{4,n} K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} \quad (\text{II-35})$$

Permettant d'obtenir :

- $\log\beta_{0,0} = 23,0 \pm 0,3$
- $\log\beta_{0,1} = 25,6 \pm 0,3$

Les constantes de formation conditionnelles des complexes Cm(III)-DTPA obtenues par SLRT et EC-ICP-MS, dans les mêmes conditions (pcH 1,42 et 1,92, $\mu = 0,1$ M (Na,H)Cl et 25°C), diffèrent de moins de 0,1 unité logarithmique, ce qui conforte la validité des résultats expérimentaux.

De plus, l'adéquation des constantes de formation obtenues à différents pcH et par deux techniques différentes semblent valider la démarche adoptée pour traiter les données.

II.3.4 Discussion

Les constantes de formation apparentes des complexes An(III)-DTPA déterminées dans ce travail ont été répertoriées dans le tableau II-vi avec les valeurs issues de la littérature (obtenues à fore ionique 0,1 M).

method	pH	Actinide	$\log \beta_{0,0}$	$\log \beta_{0,1}$	$\log K_H$	milieu	ref
SLRT	1,42-2,72	Cm^{3+}	$23,0 \pm 0,3$	$25,6 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,4$	(Na,H)Cl	Ce travail
EC-ICP-MS	1,42; 2,72	Am^{3+}	$23,1 \pm 0,7$	$25,7 \pm 0,7$	$2,6 \pm 0,4$	(Na,H)Cl	Ce travail
		Cm^{3+}	$23,2 \pm 0,7$	$25,8 \pm 0,7$	$2,6 \pm 0,4$		
		Cf^{3+}	$23,7 \pm 0,4$	$26,3 \pm 0,4$	$2,6 \pm 0,4$		
Electromigration sur papier	1,02-2,42	Am^{3+}	22,74	24,88	2,14	(K,H)NO ₃	[68LEB]
		Cm^{3+}	22,83	24,93	2,1		
Résine échangeuse d'ions	1,72-2,92	Am^{3+}	23,07	$24,64 \pm 0,03$	1,6	(NH ₄ ,H)ClO ₄	[70BAY]
	1,82-2,82	Cm^{3+}	23,48	$25,01 \pm 0,25$	1,5		
Résine échangeuse d'ions	2,08-2,68	Am^{3+}	22,92	Non considérée	---	(NH ₄ ,H)ClO ₄	[65BAY]
		Cm^{3+}	22,99				
		Cf^{3+}	22,57				
Extraction liquide-liquide	1,72-2,42	Am^{3+}	23,32	26,04	2,72	(NH ₄ ,H)ClO ₄	[71BRA]
		Cm^{3+}	23,81	26,06	2,25		
		Cf^{3+}	24,95	26,47	1,52		

Tableau II-vi : Constantes de formation apparentes des complexes An(III)-DTPA ($\mu = 0,1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Toutes les valeurs provenant de la littérature (tableau II-vi) ont été calculées en utilisant les cinq premières constantes d'acidité (pK_{a1} à pK_{a5}) déterminées par Thompson et Moeller [62MOE] en milieu (K,H)NO₃ 0,1 M à 20 °C sans aucune correction.

Les pK_{a6} et pK_{a7} sont considérés dans aucune étude, ce qui entraîne une erreur de -1 unité logarithmique sur la valeur de $\alpha_{\text{DTPA}^{5-}}$ (éq. III-24) à pH 1,1 alors que cette erreur devient inférieure à 0,01 à pH 2,75. Ceci peut être à l'origine du faible écart constaté entre les résultats obtenus par Lebedev et al. [68LEB] ($1,02 < \text{pH} < 2,42$) et ceux de Bayat [70BAY] ($1,02 < \text{pH} < 2,42$).

Aussi, ces deux auteurs proposent des valeurs de K_H inférieures aux nôtres, cet écart peut également être dû au fait d'avoir négligé les pK_{a6} et pK_{a7} .

En réalité, hormis les valeurs extraites du travail de Brandau [71BRA] qui sont supérieures à toutes les autres, les faibles écarts constatés dans le tableau ci-dessus semblent pouvoir être expliqués par une différence dans le traitement des données auxiliaires relatives aux équations acido-basiques de DTPA plutôt que par de réelles différences de mesures physiques. Afin d'illustrer cette hypothèse, un retraitement des données extraites de la littérature, sur le système Cm(III)-DTPA, a été réalisé pour tracer $\log(\alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-} \times \beta^{\text{cond}})$ en fonction de pcH (fig. II-14) (voir paragraphe partie SLRT). Il apparaît clairement deux pentes de 3 et 4 respectivement attribuées, selon la relation II-12 (pente = 4-n), au complexes CmHDTPA^- et CmDTPA^{2-} ainsi qu'un très bon accord des valeurs provenant des différents travaux cités.

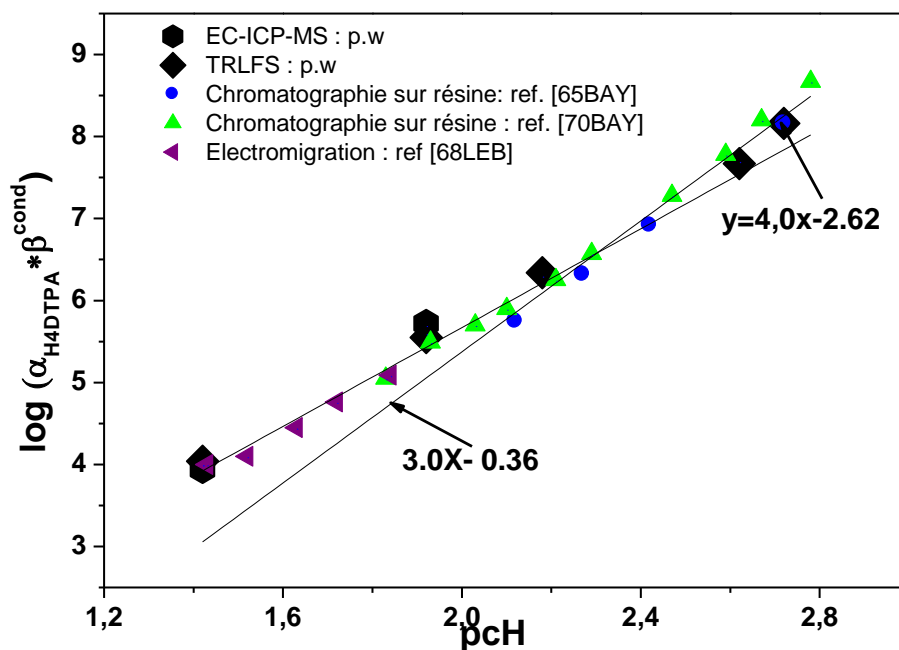


Figure II-12 : Variations de $\log(\beta^{\text{cond}} \times \alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-})$ en fonction du pcH (milieu 0.1 M à 25 °C avec différentes méthodes).

Evolution des constantes de formation le long de la série des actinides

Comme il a été dit précédemment, l'un des principaux avantages du couplage EC-ICP-MS est la possibilité de déterminer simultanément les constantes de formation des complexes Am(III)-DTPA, Cm(III)-DTPA et Cf(III)-DTPA.

Les variations de $\log \beta_{0,0}$ en fonction du numéro atomique sont illustrées sur la figure II-13. Les résultats obtenus dans ce travail montrent une augmentation de $\log \beta_{0,0}$ avec z, et donc avec la diminution du rayon ionique, comme pour les lanthanides. Ce constat opposé à celui

de Baybarz [65BAY], montre que les liaisons An(III)–DTPA sont principalement régies par les forces coulombiennes, comme cela avait été établi par Brandau [71BRA].

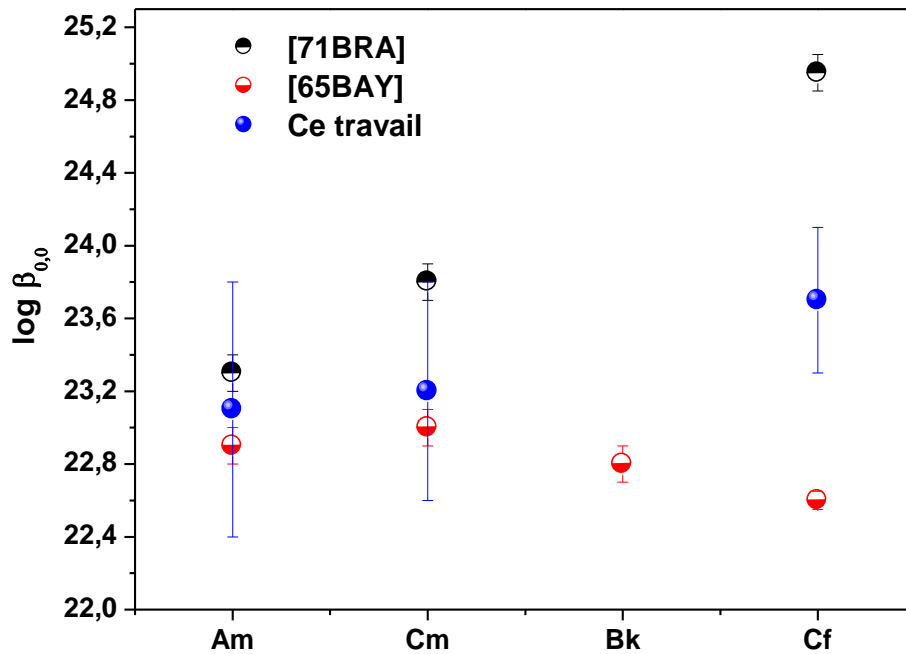


Figure II-13 : Evolution de la constante de formation des complexes AnDTPA²⁻ avec le numéro atomique.

II.4 Etude structurale

Remarque : Une étude structurale expérimentale par spectroscopie d'absorption des rayons X sur des échantillons de ²⁴⁸Cm-DTPA était initialement prévue. Suite à un problème administratif (9 mois de délai pour obtenir l'autorisation de purifier les isotopes concernés), ces expériences n'ont pas pu être réalisées pendant ce travail de thèse.

II.4.1 Théories utilisées pour effectuer les calculs.

L'optimisation de géométrie de Cm(III) avec DTPA⁵⁻ et HDTPA⁴⁻ a été réalisée avec le code de calcul Gaussian03 [04GAU]. Un milieu diélectrique continu entoure la cavité dans laquelle se trouve la structure afin de simuler l'effet de solvation. Pour cela, le formalisme (IEEFPCM) est utilisé et la cavité est construite par le modèle UAHF (inclus dans Gaussian03). Les effets relativistes des électrons de cœur du curium (décrit par 60 électrons),

sont pris en compte grâce au modèle RECP (relativistic effective core potentials) développés par des groupes de Stuttgart et Cologne. Celui-ci est couplé aux électrons de valence [14s13p10d8f] contractés en [10s9p5d4f] [03CAO]. Pour les autres atomes, la base classique 6-31G* a été utilisée. Les calculs ont été réalisés avec la fonctionnelle B3LYP [93BEC, 88LEE]

II.4.2 Résultats

L'étude structurale des complexes Cm(III)-DTPA a été réalisée par des calculs de mécanique quantique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : density functional theory). Ces calculs ont été effectués par Dominique Guillaumont (CEA Marcoule).

L'objectif de cette partie est de comparer la géométrie de coordination et la stabilité des complexes protonés et déprotonés, dans le cas du système Cm(III)-DTPA.

Aucune donnée structurale de complexe CmDTPA²⁻ n'étant disponible dans la littérature*, la structure des complexes LnDTPA²⁻ déterminée par diffraction X [00MON] a été utilisée comme base. L'ion Ln³⁺ a ensuite été substitué par Cm³⁺, puis une optimisation de géométrie a été effectuée pour obtenir la structure de référence sur la Figure II-14.

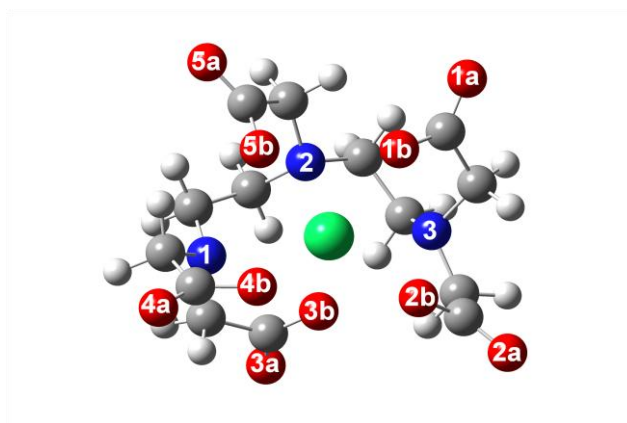


Figure II-14 : Structure du complexe CmDTPA²⁻ après optimisation de géométrie. Les atomes sont symbolisés par des sphères : rouges pour l'oxygène, verte pour Cm³⁺, grises pour le carbone, blanches pour les protons et bleus pour l'azote.

A partir de cette structure, un proton a été placé sur l'oxygène d'une fonction carboxylique ou l'azote d'une fonction amine (suivi par une optimisation de géométrie). Ensuite, la différence

* les calculs ont été réalisés avant la mise en ligne (août 2012) de la référence [12BRI], dans laquelle des structures sur les systèmes An(III)/DTPA sont proposées.

d'énergie (ΔE) entre la structure déprotonée (CmDTPA^{2-}) et la structure protonée (CmHDTPA^-) a été calculée. Cette démarche a été effectuée en plaçant le proton successivement sur les 3 atomes d'azote (soit en le plaçant entre le curium et l'azote, soit à l'opposé du curium) et sur les oxygènes des 5 fonctions carboxyliques (soit sur l'oxygène impliqué dans la liaison Cm-DTPA (position b), soit sur l'oxygène « libre » (position a)).

La plus stable de toutes les structures ($\Delta E = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$; structure 1 : figure II-15) est obtenue lorsque le proton est placé sur l'oxygène « libre » de l'une des 4 fonctions carboxyliques équivalentes (fonctions : 1, 2, 3 et 4). Ce résultat est en accord le constat fait dans dans le travail de Bridge et al. [12BRI] sur le système Nd(III)/DTPA. En revanche, lorsque le proton est placé sur un azote, la structure la plus stable ($\Delta E = 51 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est celle avec le proton placé entre un azote terminal et l'atome de curium. Cette observation peut probablement s'expliquer par la création de liaison hydrogène entre le proton acide et les oxygènes des fonctions carboxyliques voisines (structure 2 : fig. II-15). Quoiqu'il en soit, avec toutes les structures testées, celles dans lesquelles le proton est placé sur l'oxygène d'une fonction carboxylique sont toujours plus stables ($0 < \Delta E < 48 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que les structures avec le proton situé sur un azote ($51 < \Delta E < 106 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

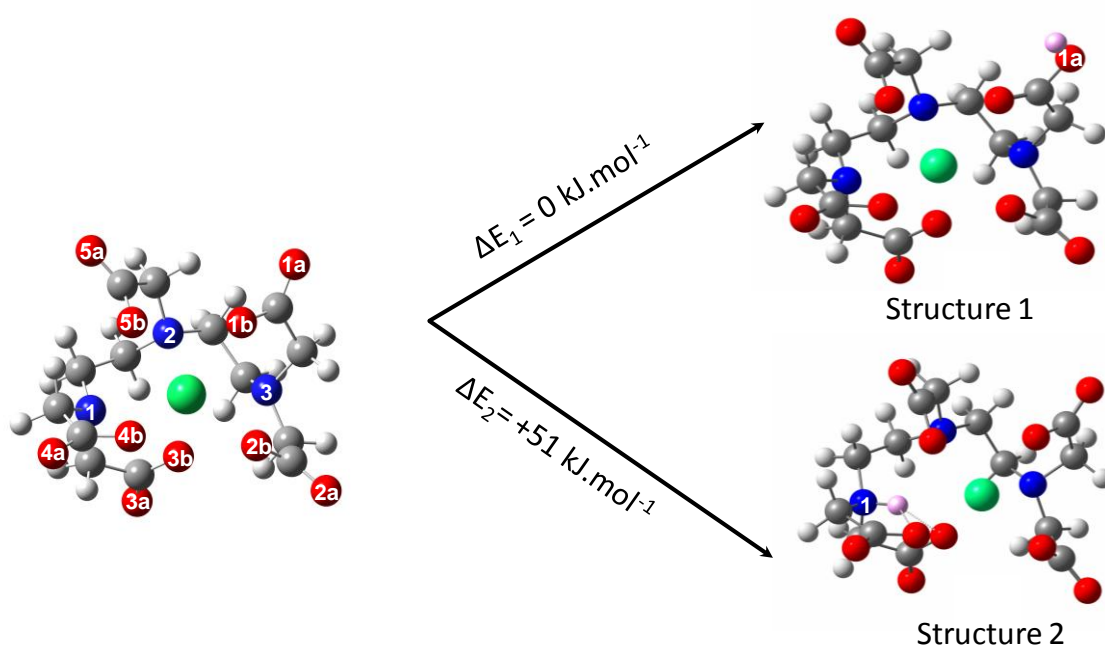


Figure II-15 : Variation d'énergie entre CmDTPA^{2-} et CmHDTPA^- pour les structures protonées les plus stables : 1/ lorsque le proton est placé sur un oxygène, 2/ lorsque le proton est placé sur l'azote. (le proton acide est représenté en rose)

Les distances interatomiques Cm–O et Cm–N, obtenues pour les 3 structures représentées sur la figure II-15, ont été répertoriées dans le tableau II- vii. Pour la structure 1, les longueurs de liaisons ne sont que très faiblement affectées par la présence du proton. La protonation de l’oxygène de la fonction carboxylique n’entraîne qu’une légère élongation de 0,16Å de la liaison Cm–O par rapport à la structure du complexe déprotoné. En revanche, la structure est beaucoup plus déformée lorsque le proton est situé sur l’azote 1 (structure 2) avec un étirement de 0,77 Å de la liaison N₁–Cm. Ces résultats sont en accord avec des calculs DFT réalisés sur le système Eu(III)-DTPA [11TIA].

Remarque : si l’on considère que le complexe Cm(III)-DTPA se protone sur l’oxygène non lié de la fonction carboxylique (structure 1), les distances interatomiques Cm-N et Cm-O de ce système sont quasiment identiques, ce qui peut expliquer la raison pour laquelle les spectres de fluorescence (partie SLRT) du complexes sont identiques quel que soit le rapport [CmDTPA²⁻]/[CmHDTPA⁻].

	CmDTPA ²⁻	Structure 1 (proton sur l’oxygène)	Structure 2 (proton sur l’azote)
Cm-N ₁	2,74 Å	2,70 Å	3,51 Å
Cm-N ₂	2,66 Å	2,68 Å	2,74 Å
Cm-N ₃	2,70 Å	2,77 Å	2,64 Å
Cm-O	2,42 – 2,41 – 2,41 – 2,39 – 2,42 Å	2,58 – 2,39 – 2,36 – 2,35 – 2,38 Å	2,37 – 2,37 – 2,32 – 2,42 – 2,40 Å

Tableau II-vii: Distances des liaisons Cm-O et Cm-N calculées pour les complexes Cm(DTPA)²⁻ et Cm(HDTPA)⁻ des structures 1 et 2.

Aussi, afin de se rapprocher du nombre de coordination rencontré dans des composés de curium (9 ou 10), des molécules d’eau ont été ajoutées en première sphère de coordination. Pour les complexes protonés, les optimisations de géométrie ont été conduites en considérant comme structure de départ 3 sites de protonation : sur des atomes d’oxygène impliqués et non impliqués dans la liaison avec Cm et sur un atome d’azote (Structure 2 : fig. II.15).

La présence d’une molécule d’eau en sphère interne ne modifie ni la stabilité ni la géométrie des complexes, protonés ou non protonés. A titre d’exemple les distances interatomiques des complexes CmDTPA²⁻ et [CmDTPA(H₂O)]²⁻ sont reportées dans le tableau II-viii.

	CmDTPA^{2-}	$[\text{CmDTPA}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$
Cm-N ₁	2,74 Å	2,84 Å
Cm-N ₂	2,66 Å	2,79 Å
Cm-N ₃	2,70 Å	2,74 Å
Cm-O _{1b}	2,42 Å	2,43 Å
Cm-O _{2b}	2,41 Å	2,43 Å
Cm-O _{3b}	2,41 Å	2,42 Å
Cm-O _{4b}	2,39 Å	2,45 Å
Cm-O _{5b}	2,42 Å	2,42 Å
Cm-O (H ₂ O)		2,57 Å

Tableau II-viii : Distances des liaisons Cm-O et Cm-N calculées pour les complexes $\text{Cm}(\text{DTPA})^{2-}$ et $[\text{Cm}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.

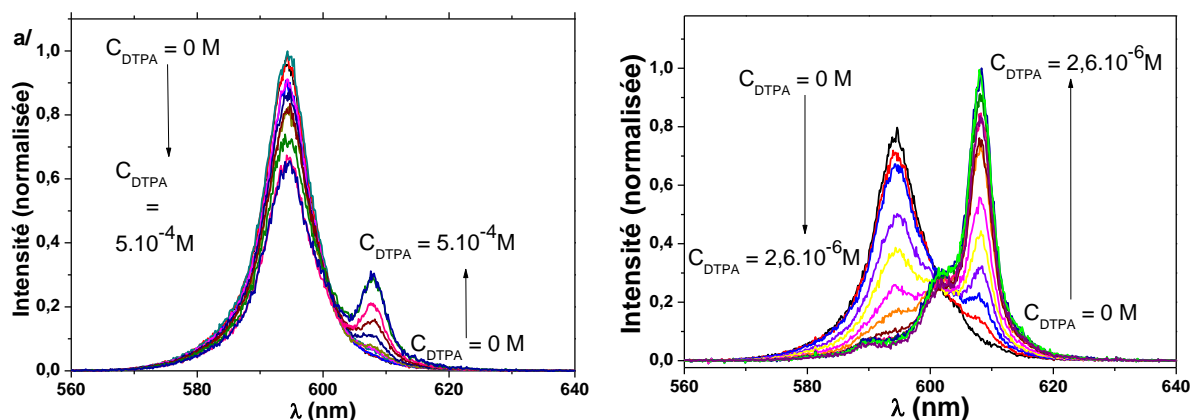
En revanche, l'addition d'une deuxième molécule d'eau conduit à une structure instable : l'une des molécules d'eau est expulsée vers la seconde sphère. Pour la structure correspondant à la protonation sur l'oxygène d'un carboxylate impliqué dans la liaison avec Cm, il y a même départ d'un groupement carboxylate. Ces résultats apparaissent contradictoires avec ceux issus de SLRT selon lesquels le temps de vie du complexe Cm-DTPA peut être associé à la présence de 2 molécules d'eau en sphère interne. Il faut préciser que dans les calculs DFT ci-dessus, les molécules d'eau en deuxième sphère ne sont pas explicitement prises en compte. Des calculs de dynamique moléculaire permettant de considérer un plus grand nombre de molécules d'eau et ainsi de stabiliser éventuellement une structure avec 2 molécules d'eau apporterait des informations plus précises sur le nombre d'hydratation du curium dans ces complexes. Toutefois, il convient de rappeler que la loi empirique utilisée pour calculer le nombre de molécules d'eau impliquées dans la sphère interne de Cm(III) à partir du temps de vie de fluorescence, ne permet qu'une estimation à 0,7 molécules près. Il se pourrait donc qu'il n'y ait effectivement qu'une seule molécule d'eau dans la sphère interne du complexe.

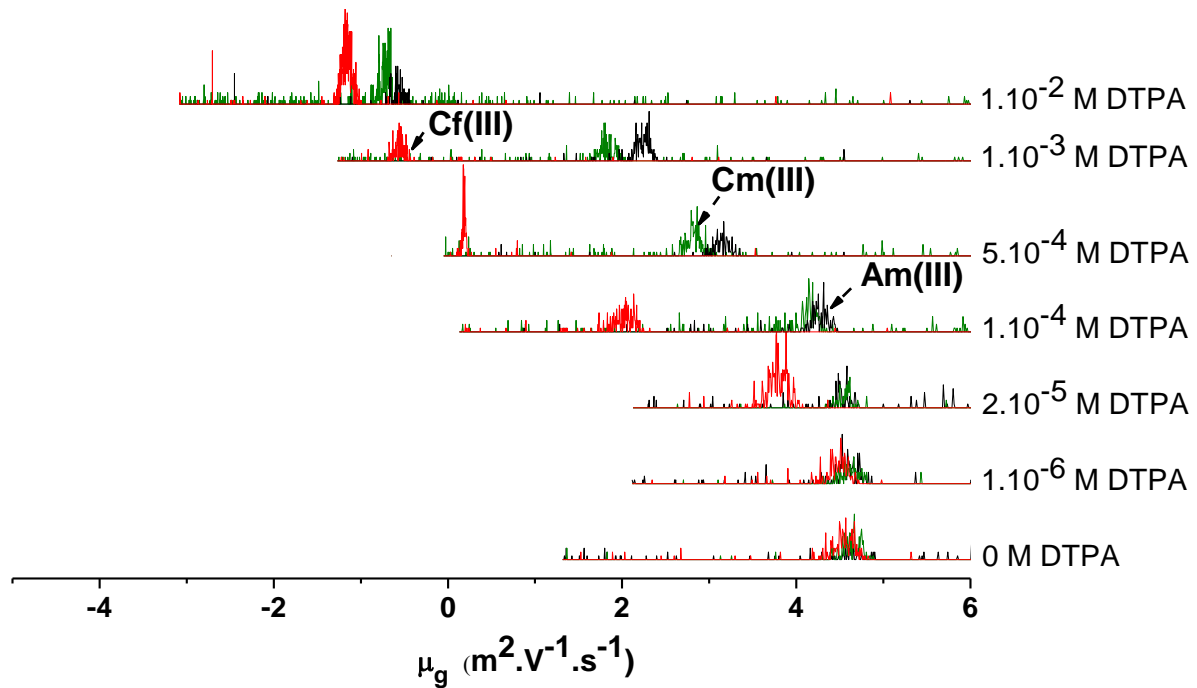
Conclusion-Résumé

L'étude qui a été présentée dans ce chapitre s'inscrit dans un contexte général de séparation actinides trivalents/lanthanides, et plus particulièrement du procédé d'extraction par solvant TALSPEAK dont l'un des réactifs est le DTPA. La modélisation de ce procédé requiert notamment des données thermodynamiques et structurales sur les complexes Actinides(III)-DTPA.

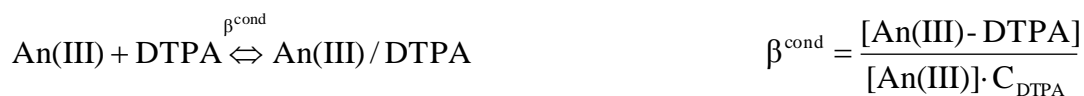
Si l'étude bibliographique a mis clairement en évidence l'existence des formes protonée (AnHDTPA^-) et non protonée (AnDTPA^{2-}) [65BAY, 68LEB, 70BAY et 71BRA], la forme protonée a cependant parfois été négligée. De plus, le jeu de constantes d'acidité relatives au ligand DTPA –nécessaire à la détermination des constantes de formation des complexes– utilisé par les différents auteurs est incomplet (les formes protonées de DTPA, prédominantes en milieu acide ne sont pas considérées) et non corrigé en force ionique et température. Par suite, les quelques constantes de formation de AnHDTPA^- et AnDTPA^{2-} disponibles dans la littérature peuvent différer d'un ordre de grandeur. Par ailleurs les deux études consacrées à l'évolution des constantes le long de la série des actinides [65BAY, 71BRA] conduisent à deux conclusions opposées.

Dans ce chapitre, les constantes de formation des complexes An-DTPA avec An = Am, Cm, Cf ont été déterminées en mettant en œuvre deux techniques expérimentales : la spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle et l'électrophorèse capillaire couplée à un spectromètre de masse (EC-ICP-MS). Les spectres d'émission (Cm-DTPA) et les électrophérogrammes (Am, Cm, Cf-DTPA) ont été enregistrés en fonction de la concentration totale de ligand, à force ionique, pH et température constants.





L'exploitation des données expérimentales a ensuite permis de déterminer les constantes de formation conditionnelles associées à l'équilibre :

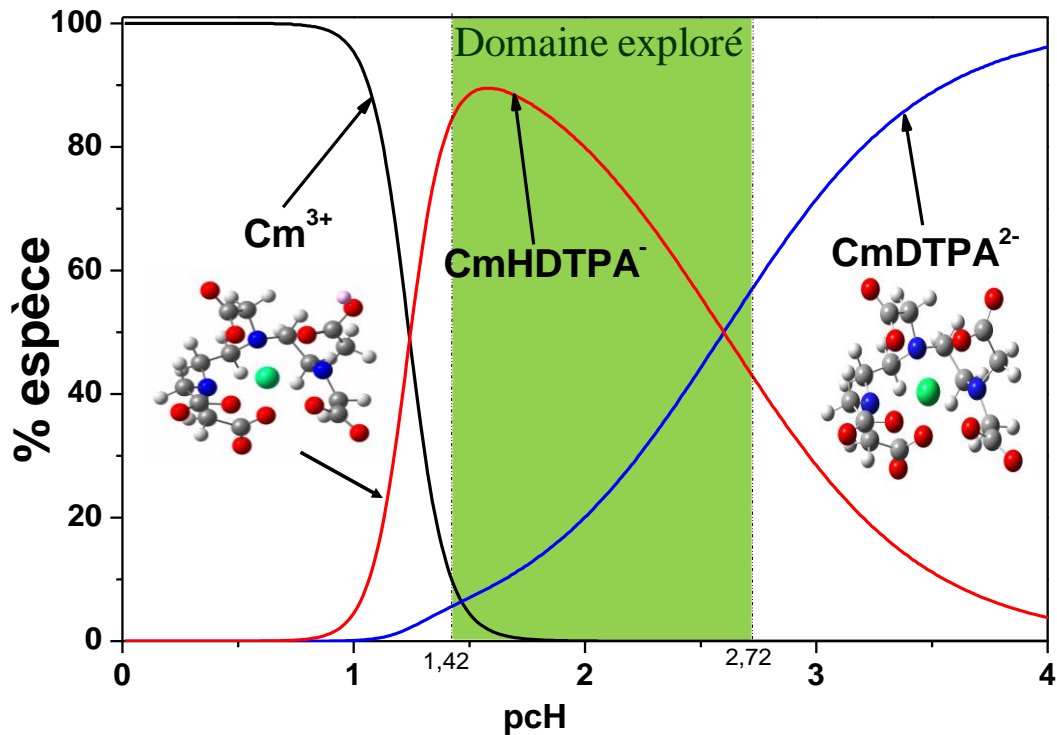


Puis les constantes apparentes associées à la formation des espèces AnHDTPA^- et AnDTPA^{2-} ont été calculées en utilisant les constantes d'acidité du ligand aux températures et force ionique mises en jeu dans l'étude expérimentale. Dans le cas du curium, la représentation des variations de $\log \beta_{4,n}^{\text{cond}}$ avec le pH a permis de mettre en évidence un changement de pente confirmant l'existence des complexes protoné et non protoné et la constante d'acidité caractérisant l'équilibre entre ces deux espèces a été déterminée ($\text{pK}_a = 2,6$).

Grâce au couplage EC-ICP-MS permettant la détection simultanée de Am, Cm et Cf, le comportement des trois actinides a pu être comparé : l'augmentation des constantes de formation des complexes AnDTPA^{2-} avec le numéro atomique et donc avec la diminution du rayon ionique, reflète des interactions An-ligand essentiellement ioniques, comme pour les lanthanides.

L'étude structurale réalisée par des calculs DFT sur les complexes Cm-DTPA a établi que le complexe protoné le plus stable correspond à la structure dans laquelle le proton est localisé sur l'oxygène d'un groupement carboxylate non lié au curium. Les optimisations de géométrie

et la détermination des distances interatomiques indiquent par ailleurs que la présence du proton n'a pas une influence significative sur la géométrie de coordination. Ceci est en accord avec l'absence de différences dans les caractéristiques spectroscopiques de CmHDTPA^- et CmDTPA^{2-} observée en SLRT (même spectre d'émission, même temps de vie). En revanche, alors que le temps de vie peut être corrélé à la présence de deux molécules d'eau en sphère interne, les calculs DFT sur les complexes $\text{Cm-DTPA}(\text{H}_2\text{O})_2$ indiquent que ce complexe n'est pas stable. Des calculs de dynamique moléculaire sont envisagés afin de vérifier la stabilité de ce complexe en présence d'un plus grand nombre de molécules d'eau.



CHAPITRE III :

**Etude exploratoire de la
complexation de Pu(IV) par
le DTPA**

Introduction

Les études de décorporation ont démontré l'efficacité du DTPA pour extraire le plutonium et l'américium d'un corps contaminé (rats) [94GRA, 98STR, 03GOR, 08SERa 08SERb,]. En revanche, le pouvoir décorporant de ce ligand est nettement moins grand en présence de neptunium et d'uranium [94PAQ, 95HEN, 98PAQ, 06DUR]. In vivo, l'association du DTPA au côté de l'uranium augmente même la vitesse de dégradation des reins (principal organe cible de U) [06MUL]. Cette divergence s'explique probablement par un degré d'oxydation (majoritaire) variable d'un actinide à l'autre dans les milieux biologiques. Il est supposé que la forme la plus stable du plutonium est la forme tétravalente contre les formes pentavalente et hexavalente attribuées respectivement au neptunium et à l'uranium.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de décorporation du plutonium, quelques études fondamentales se sont intéressées à la complexation de cet actinide par le DTPA, notamment de la forme tétravalente [71MOSb, 72PISc, 08BONb, 12BRO]. Mais, la forte tendance à l'hydrolyse de Pu(IV) a contraint les auteurs à travailler à $pH < 1,0$, ce qui ne leur a pas permis d'identifier la forme complexante ($DTPA^{5-}$, $HDTPA^{4-}$...) de DTPA. De plus, hormis les travaux de Bonin [08BONb] et de Brown et al. [12BRO], les conditions expérimentales n'apparaissent pas clairement. Enfin, dans ces 4 études, l'espèce $PuDTPA^{2-}$ a été postulée mais les constantes de formation (tableau III-i) qui lui sont associées diffèrent de plus d'un ordre de grandeur (unités logarithmiques). La différence constatée peut être attribuée à un effet de la force ionique, de la nature de l'électrolyte (nitrate, chlorure...) ou de l'acidité (espèce hydroxylée ou protonée). Il est donc difficile d'établir une corrélation entre ces résultats.

Contrairement aux études spectroscopiques (échelle pondérable), le couplage EC-ICP-MS permet les études à l'échelle des traces, ce qui limite les risques de précipitation des espèces hydrolysées de Pu(IV) et réduit la vitesse de dismutation de ce dernier. Par ailleurs, les études de spéciation par électrophorèse capillaire, sont basées sur la dépendance de la vitesse de migration des espèces sous un champ électrique E , cette dernière dépendant en première approximation de la taille (structure) et de la charge. Cette caractéristique permet d'envisager la mise en place de protocoles expérimentaux faisant intervenir plusieurs ligands simultanément. Ainsi, contrairement aux autres techniques, généralement utilisées à l'échelle des traces (extraction liquide-liquide, chromatographie), l'électrophorèse capillaire pourrait

permettre une comparaison directe des interactions entre un actinide et différents ligands d'intérêt biologique (DTPA, NTA, LIHOPO, acide citrique...). Un protocole expérimental en 3 étapes est envisagé :

- Protection de Pu(IV) contre l'hydrolyse par un ligand spécifique.
- Augmentation du pH vers des conditions neutres.
- Compétition entre le ligand utilisé pour protéger Pu(IV) de l'hydrolyse et un ligand d'intérêt biologique.

Toutefois, le contrôle de l'acidité pour des pH physiologiques, nécessite l'utilisation de tampons de « GOOD » (HEPES, MES...) qui peuvent interagir [09TOPa], pour certains d'entre eux, avec Pu(IV). Pour s'affranchir de cette difficulté, l'étude proposée n'étant qu'exploratoire, les expériences ont été réalisées dans une gamme de pcH facile à maîtriser sans tampon ($1,0 < pcH < 4,0$). De plus, les travaux effectués dans la thèse de S. Topin sur le système Pu(IV)/DTPA à des pH physiologiques ont révélé la présence d'espèces difficiles à caractériser (espèces carbonatées, hydrolysées ou d'ordre 2?) [09TOP]. La compétition entre la complexation de Pu(IV) par le NTA et celle par le DTPA a été choisie car des données thermodynamiques sur ces deux systèmes sont disponibles dans la littérature [08BONb]. Ainsi, il sera possible de vérifier la validité du protocole expérimental proposé.

Dans ce chapitre, une partie bibliographique sur le comportement du plutonium en solution est tout d'abord présentée, illustrant une chimie riche et complexe. Les conditions nécessaires pour conserver le plutonium au degré d'oxydation (IV) y ont été décrites, ainsi que la bibliographie sur l'hydrolyse de ce cation.

Cette partie est suivie d'un descriptif complet des conditions expérimentales mises en œuvre. Les résultats sont ensuite présentés et discutés.

équilibre	T	μ (M)	pcH	$\log\beta$	réf
$\text{Pu(IV)} + \text{DTPA}^{5-} \xrightleftharpoons{\beta} \text{PuDTPA}^{2-}$	20 °C	0,5 (---)	0,549-0,556	29,38	[72PISc]
	20°C	1 (NH ₄ Cl) HClO ₄	0,3	29,2	[71MOSb]
	25 °C	1 (HNO ₃)	0	31,4	[08BONb]
	25 °C	1 (HCl)	0	33,7	[12BRO]

Tableau III-i : constantes de complexation de Pu(IV) par le DTPA issues de la littérature

III.1 Chimie en solution du plutonium

III.1.1 Généralités

La chimie en solution aqueuse du plutonium est l'une des plus riches et des plus compliquées. En effet, 4 états d'oxydation peuvent coexister. Les degrés d'oxydation III et IV sont généralement plus stables dans les solutions acides alors que les états VI et VII sont prédominants en milieu alcalin. Quant au Pu(V), il ne peut être stabilisé que dans les solutions neutres. Parmi tous ces états d'oxydation, le Pu(IV) est le plus stable, suivi par les formes trivalente et hexavalente [06CLA].

Le comportement chimique du plutonium en milieu non complexant est similaire aux autres actinides de même degré d'oxydation (à l'exception du protactinium(V)) : ions aquos pour Pu(III) et Pu(IV) et ions moléculaires PuO_2^+ et PuO_2^{2+} pour les degrés d'oxydation V et VI. Enfin, la forme heptavalente, très instable, peut exister sous la forme PuO_4^- [06CLA].

III.1.2 Oxydo-réduction de Pu(IV)

En solution aqueuse, les potentiels associés aux différents couples d'oxydo-réduction du plutonium sont proches (fig. III-1), ce qui explique la difficulté de le maintenir dans un seul état d'oxydation. La réduction et/ou l'oxydation du plutonium tétravalent s'explique par plusieurs phénomènes qui interviennent simultanément. Cleveland a regroupé et confronté les différents travaux sur le sujet en milieux chlorure, perchlorate et nitrate [70CLE].

Le phénomène de dismutation de Pu(IV) est la principale cause de l'instabilité de cet ion.



Quel que soit le milieu, l'augmentation de l'acidité défavorise ce phénomène, (cinétique et thermodynamique). En revanche, la cinétique de réaction augmente fortement avec la température. Par ailleurs, les études semblent indiquer que la réaction est favorisée en milieu perchlorate par rapport au milieu chlorure et équivalente par rapport au milieu nitrate. Toutefois, Cleveland nuance ce dernier point car toutes ces études sont réalisées avec des concentrations de Pu comprise entre 0,002 et 0,01 M. Or, l'effet de la radiolyse n'a pas été pris en compte. De plus, d'autres études ont montré l'instabilité de Pu(III) en milieu nitrate

dans lequel il est rapidement oxydé en Pu(IV) selon le schéma réactionnel III-2. Ceci montre, au contraire, que les ions nitrate stabilisent la forme tétravalente du plutonium.



Une étude signale qu'il est possible d'oxyder Pu(IV) en Pu(VI) en milieu acide nitrique 1,7 M à 98 °C et $C_{\text{Pu}} = 4.10^{-3}$ M [57CRO]. Cependant, à température ambiante ce phénomène est négligeable surtout pour de faible concentration de Pu(IV).

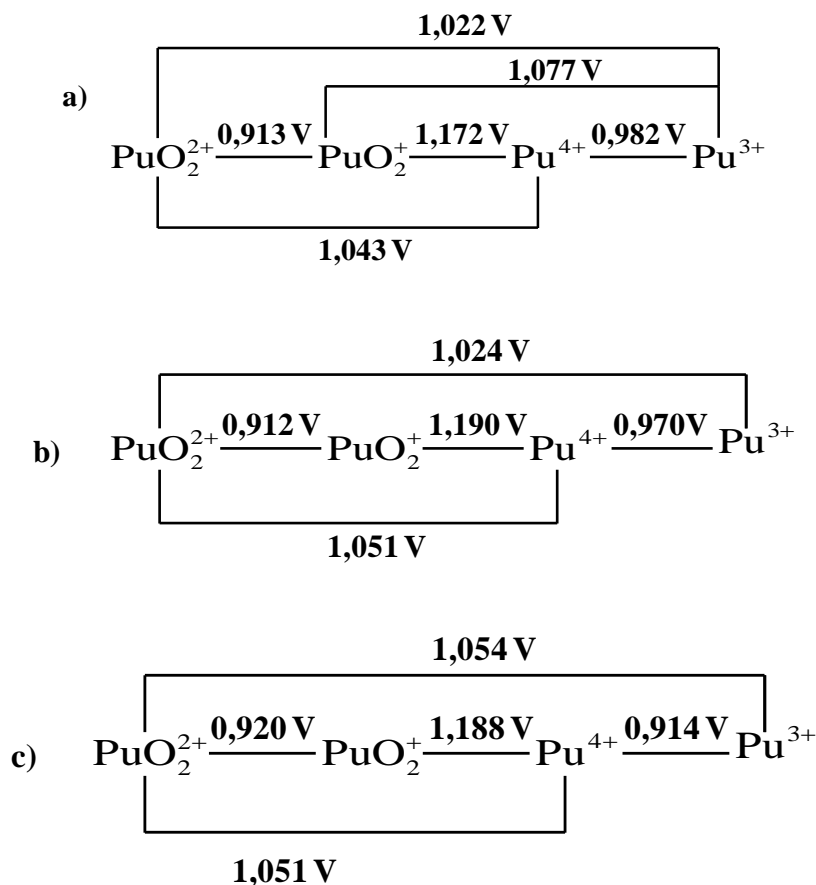


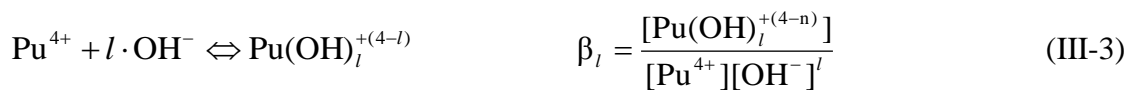
Figure III-1 : Potentiels formels de différents couples d'oxydo-réduction du plutonium (potentiel de référence = potentiel de l'électrode normal à hydrogène) pour $T = 25^\circ\text{C}$ en solution : a) 1 M HClO_4 ; b) 1 M HCl et c) 1 M HNO_3 [06CLA].

III.1.3 Hydrolyse de Pu(IV)

En solution aqueuse, l'hydrolyse est l'un des principaux phénomènes qui gouverne le comportement chimique du plutonium tétravalent. A l'échelle pondérable, l'hydrolyse entraîne la formation de polymères voir même de colloïdes suivi par la précipitation de

Pu(IV) [73COS, 73BELa, 73BELb, 07WAL]. Ces réactions étant irréversibles, la méthode utilisée pour la préparation des solutions est primordiale pour les études des espèces monomères de Pu(IV), notamment lorsqu'il s'agit d'augmenter le pH [70CLE]. Toutefois, il est possible de s'affranchir de ce phénomène en travaillant avec l'élément à l'échelle des traces.

De plus, dans ces conditions, les valeurs des constantes d'hydrolyse standard (selon l'équilibre III-3) sont disponibles dans une revue critique de l'OCDE/AEN [03GUI]. Elles ont été déterminées à partir des travaux réalisés par Métivier et al. [72MET] et Neck [01NEC].



Pour notre étude, les constantes d'hydrolyses à I = 0,1 M (K,H)NO₃ ont été calculées par l'équation de Davies :

$$\log \beta_l = \log \beta_l^0 + \Delta z^2 \times 0,51 \left(\frac{\sqrt{0,1}}{1 + 1,5\sqrt{0,1}} - 0,3 \times 0,1 \right) \quad (\text{III-4})$$

avec β_l^0 la constante de complexation de Pu⁴⁺ par l hydroxyle à 25 °C et à force ionique nulle et Δz^2 égal à -8, -14, -18, -20 pour respectivement 1, 2, 3 et 4 hydroxyle.

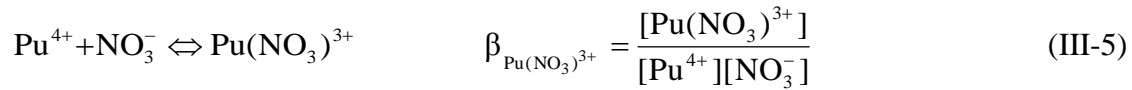
Les valeurs ainsi calculées sont consignées dans le tableau III-ii.

I (M)	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄
0,00	14,6 ± 0,2	28,6 ± 0,9	39,7 ± 0,4	47,5 ± 0,9
0,10 (K,H)NO ₃	13,8 ± 0,3	27,3 ± 0,9	38,0 ± 0,5	45,3 ± 1,0

Tableau III-ii : Constantes d'hydrolyse de Pu(IV) à 25 °C calculé à partir des données de [03GUI].

Notre étude est réalisée en milieu nitrate avec Pu(IV) à l'échelle des traces (C_{Pu(IV)} = 2.10⁻⁹ M). Afin de prendre en compte l'interaction de cet anion avec le Pu(IV) selon l'équation III-5, nous avons calculé la constante de formation du complexe Pu(NO₃)⁺ en milieu 0,1 M (K,H)NO₃ à partir de la valeur (log β_{Pu(NO₃)³⁺}⁰ = 1,95 ± 0,15) issues d'une revue

critique de l'OCDE/AEN [01LEM]. En utilisant la loi de Davies, nous avons obtenu $\log \beta_{\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^{3+}} = 1,09 \pm 0,15$.



Le diagramme de répartition (figure III-2) a été tracé en utilisant les constantes de complexation et d'hydrolyse déterminées pour un milieu 0,1 M (K,H)NO₃.

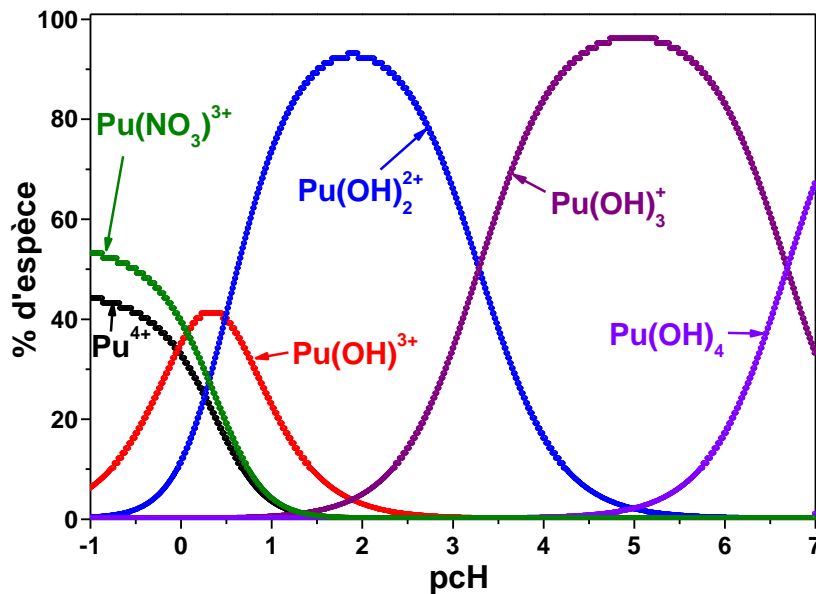


Figure III-2 : Diagramme de répartition de Pu(IV) à l'échelle des traces ($2 \cdot 10^{-9}$ M) en milieu (K,H)NO₃ 0,1 M et à 25 °C.

Le diagramme de répartition illustre la forte tendance à l'hydrolyse de Pu(IV). La forme $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$ apparaît dès $\text{pCh} = 0$ et la forme $\text{Pu}(\text{OH})_4$ dès $\text{pCh} = 4$.

Par ailleurs, en milieu fortement acide ($1 < [\text{H}^+] < 10$ M), Pu(IV) est majoritairement sous la forme $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^{3+}$ ($\% \text{Pu}(\text{NO}_3)_3^{3+} = 59$ à $\text{pCh} = -1$). Toutefois, notre étude est effectuée à $\mu = 0,1$ M ((K,H)NO₃). Par conséquent, la gamme d'acidité $0,1 < [\text{H}^+] < 10$ M n'est pas accessible expérimentalement. Dans nos conditions de force ionique, l'espèce $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^{3+}$ est largement minoritaire et pourra donc être négligée.

Rappelons, qu'à l'échelle pondérable, l'hydrolyse du Pu(IV) conduit immédiatement à la formation de polymère, entraînant une précipitation ou la formation de colloïdes. Le diagramme de répartition ainsi représenté n'est valable qu'à l'échelle des traces.

III.2 Protocole expérimental

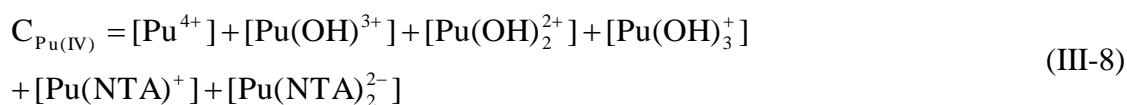
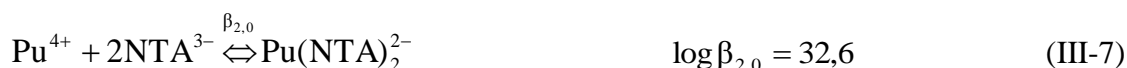
III.2.1 Protection de Pu(IV) vis-à-vis de l'hydrolyse

La compétition entre le DTPA et le NTA fait intervenir toutes les constantes de formation des espèces Pu(IV)–(NTA), Pu(IV)–DTPA et Pu(IV)–OH. Le protocole proposé vise à s'affranchir des espèces Pu(IV)–OH, souvent associées à un comportement de l'élément difficile à maîtriser, en protégeant le Pu(IV) de l'hydrolyse par le NTA. Pour ce faire, il est nécessaire de travailler avec une concentration suffisante de NTA qui peut être calculée à partir des constantes d'hydrolyse répertoriées dans le tableau III-iii et des constantes de formation des complexes Pu(IV)-NTA.

Toutefois, les quelques données sur les espèces Pu(IV)–NTA disponibles dans la littérature n'ont pas été déterminées dans les mêmes conditions expérimentales. Aussi, les calculs ont été effectués en utilisant les valeurs des constantes de formation des complexes Pu(IV)-NTA (éq. III-6 et III-7) déterminées par Bonin [08BONb] ($\mu = 0,5$ M HNO₃ pour le complexe (1:1) et $\mu = 0,3$ M HNO₃ pour le complexe (1:2)). Ces calculs permettent d'estimer les concentrations à mettre en œuvre pour l'étude expérimentale.

Par ailleurs, les expériences pour déterminer la différence entre la constante de complexation du complexe Pu(IV)–NTA et celle du complexe Pu(IV)–DTPA seront réalisées à pcH 1,42. Dans ces conditions, la proportion de l'espèce Pu(OH)₄ est négligeable, et ne sera pas prise en compte dans nos calculs.

Ainsi, la proportion de chaque espèce a été calculée en utilisant la relation III-8 et toutes les constantes d'équilibres mises en jeu : constantes d'hydrolyse de Pu(IV) (éq. III-3) et constantes de complexation par le NTA (III-6 et III-7).



où $C_{\text{Pu(IV)}}$ désigne la concentration totale de plutonium et $[i]$ la concentration de chaque espèce libre.

La proportion de NTA sous la forme NTA^{3-} a été calculée par les relations III-9 et III-10 :

$$[\text{NTA}^{3-}] = \frac{C_{\text{NTA}}}{\alpha_{\text{NTA}^{3-}}} \quad (\text{III-9})$$

$$\alpha_{\text{NTA}^{3-}} = 10^{\text{pKa}_1} [\text{H}^+] + 10^{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2} [\text{H}^+]^2 + \dots + 10^{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2 + \text{pKa}_3 + \text{pKa}_4} [\text{H}^+]^4 \quad (\text{III-10})$$

C_{NTA} est la concentration totale de NTA. Les constantes d'acidité utilisées ont été calculées à partir de la moyenne des valeurs de la littérature (tableau III-iii). Dans nos conditions expérimentales, $\alpha_{\text{NTA}^{3-}} = 10^{9,98}$.

	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃	pKa ₄
[97DEL]	9,67	2,51	1,80	1,00
[94HAR]	9,70	2,52	1,72	
[67AND]	9,73	2,50	1,90	
[76HAR]	9,65	2,48	1,84	
[90ARE]	9,66	2,46	1,74	
moyenne	9,68	2,49	1,80	1

Tableau III-iii : Constantes d'acidité de l'acide nitrilotriacétique en milieu 0,1 M (K,H)NO₃ à 25°C.

Le diagramme de répartition prédictif de Pu(IV) en présence de NTA dans nos conditions expérimentales a pu être tracé (fig. III-3) en utilisant les valeurs répertoriées dans le tableau III-iii et les relations III-6 à III-10.

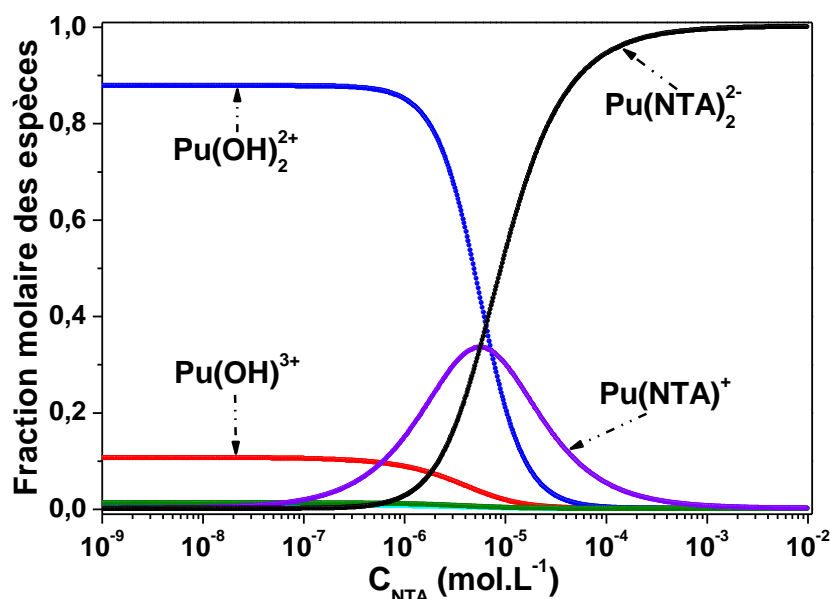


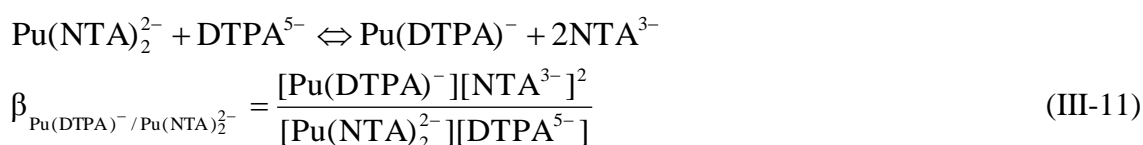
Figure III-3 : Diagramme de répartition de Pu(IV) ($C_{\text{Pu(IV)}} = 2.10^{-9}$ M) à pcH 1,42 et à 25°C en présence de NTA (milieu 0,1 M (K,H)NO₃).

En l'absence de complexant, l'espèce $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$ coexiste avec l'espèce $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$. En revanche, une majorité de Pu(IV) est complexée par le NTA dès $C_{\text{NTA}} = 10^{-5}$ M et la quasi-totalité de Pu(IV) est sous la forme $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ pour une concentration totale de NTA égale à $2 \cdot 10^{-4}$ M.

Par ailleurs, les constantes de complexation utilisées pour faire les calculs ont été déterminées en milieu 0,5 et 0,3 M (HNO_3) en considérant les équilibres III-6 et III-7 [08BONb]. Dans le travail cité, aucune correction n'a été faite pour prendre en compte la complexation par les ions NO_3^- et OH^- . Cela signifie que les valeurs des constantes de formation des complexes $\text{Pu}(\text{NTA})^+$ et $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ utilisées dans nos calculs sont légèrement sous-estimées. Dans un premier temps, il est donc considéré que la totalité de Pu(IV) est sous la forme $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ pour $C_{\text{NTA}} = 2 \cdot 10^{-4}$ M.

III.2.2 Compétition entre la complexation par le DTPA et la complexation par le NTA.

L'objectif est de quantifier le rapport entre les constantes de formation des complexes $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ et $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$. Le protocole a été mis en place pour s'affranchir des incertitudes dues à l'hydrolyse et à la complexation de Pu^{4+} par les ions de l'électrolyte support (chlorure, nitrate, perchlorate...) dont les données sont souvent soit limitées, soit imprécises. Ainsi, le protocole expérimental doit permettre de caractériser l'équilibre III-11.



L'étude est réalisée avec une concentration totale de Pu(IV) égale à $2 \cdot 10^{-9}$ M. Les études de complexation à l'échelle des traces sont généralement effectuées en large excès de ligands. Cela permet d'éviter la variation de concentration des espèces complexantes libres. Cette condition est considérée satisfaite pour un rapport $C_{\text{ligand}}/C_{\text{Pu(IV)}}$ de l'ordre de 100. Il a été vu que pour protéger le Pu(IV) de l'hydrolyse, la concentration totale de NTA doit être au minimum égale à $2 \cdot 10^{-4}$ M.

Il s'agit de vérifier ici que pour cette concentration de NTA, la transition de l'espèce $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ à l'espèce $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ intervient à des concentrations de DTPA comprises entre

10^{-6} M ($C_{\text{DTPA}}/C_{\text{Pu(IV)}} = 100$) et 10^{-2} M (limite de la solubilité de DTPA). De façon formelle, l'équilibre III-11 peut être décrit comme la compétition entre les équilibres III-7 et III-12.



Ainsi, la répartition des différentes espèces du plutonium en fonction de la concentration totale de DTPA (fig.3) peut être estimée à partir des constantes de formation de $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ (éq III-7) et $\text{Pu}(\text{DTPA})^{-}$ (éq. III-12) et de la relation III-13.

$$C_{\text{Pu(IV)}} = [\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}] + [\text{Pu}(\text{DTPA})^{-}] \quad (\text{III-13})$$

La valeur de la constante de formation de $\text{Pu}(\text{DTPA})^{-}$ est également issue de la thèse de Bonin [08BONb]. Les constantes d'acidité de DTPA, utilisées pour calculer la concentration de l'espèce DTPA^{5-} libre (éq. III-14 et III-15), sont les mêmes qu'au chapitre II.

$$[\text{DTPA}^{5-}] = \frac{C_{\text{DTPA}}}{\alpha_{\text{DTPA}^{5-}}} \quad (\text{III-14})$$

$$\alpha_{\text{DTPA}^{5-}} = 10^{\text{pKa}_1} [\text{H}^+] + 10^{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2} [\text{H}^+]^2 + \dots + 10^{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2 + \text{pKa}_3 + \text{pKa}_4 + \text{pKa}_6 + \text{pKa}_7} [\text{H}^+]^7 \quad (\text{III-15})$$

Dans nos conditions expérimentales, $\alpha_{\text{DTPA}^{5-}} = 10^{21,3}$.

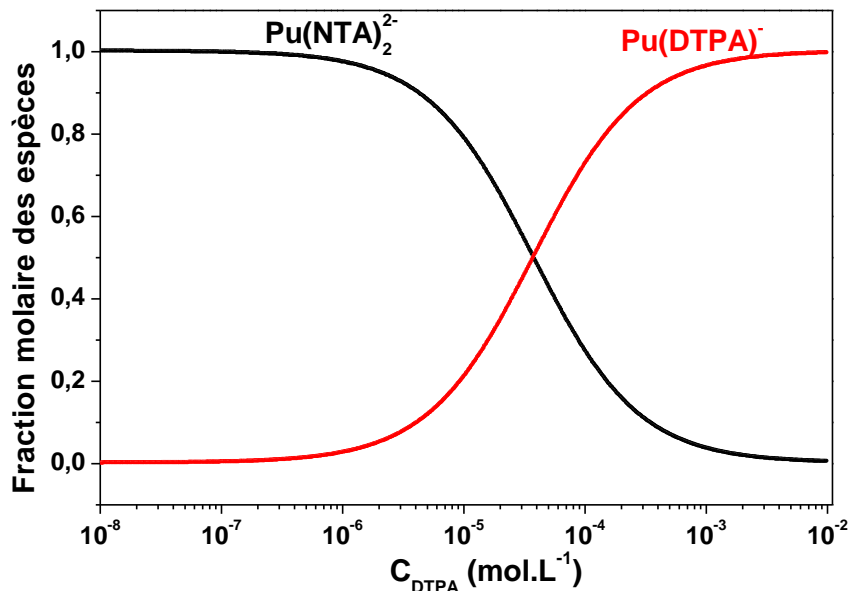


Figure III-4 : Estimation du diagramme de répartition de Pu(IV) ($C_{\text{Pu(IV)}} = 2 \cdot 10^{-9}$ M) en fonction de la concentration de DTPA dans un milieu $\mu = 0,1$ M (K,H)NO₃, $C_{\text{NTA}} = 2 \cdot 10^{-4}$ M à 25°C.

D'après la figure III-3, si l'on fixe la concentration de NTA égale à 2.10^{-4} M, la transition entre les espèces $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ et $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ intervient pour des concentrations totales de DTPA comprises entre 5.10^{-6} et 5.10^{-4} M. Ces conditions semblent adaptées à l'étude de la compétition entre la formation de Pu(IV)-NTA et celle de Pu(IV)-DTPA.

III.3 Partie expérimentale

Toutes les solutions ont été préparées à partir d'eau désionisée de résistivité égale à 18 M Ω .cm (MILLIPORE).

III.3.1 Mesures de l'acidité

Dans cette partie, les mesures de l'acidité ont été réalisées par un montage classique : pH-mètre (781 Metrohm) et une électrode de verre combinée avec une électrode de référence : Ag/AgCl au KCl saturé. Le calibrage en pH ($-\log a_{\text{H}^+}$) a été effectuée à l'aide d'un jeu de 3 tampons standards NIST/IUPAC (pH 1,679, 4,005 and 7,000). Les mesures étant réalisées en milieu (K,H)NO₃ 0,1 M, force ionique proche des solutions tampons, il a été considéré que les potentiels de jonctions des interfaces « solution de KCl saturée/tampons » et « solution de KCl saturée/solution » sont suffisamment proches, pour être considérés identiques. L'acidité de chaque solution a été mesurée en activité ($\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$), puis convertie en concentration de protons ($\text{pcH} = -\log[\text{H}^+]$) en utilisant le coefficient d'activité ($\gamma_{\text{H}^+}=0,839 \pm 0,006$) déterminé par Capone et al. [87CAP].

III.3.2 Mesures EC-ICP-MS

Etude de l'influence du pcH sur le complexe Pu(IV)-DTPA

- Les électrolytes ont été préparés par dissolution d'une quantité appropriée de sel de H₅DTPA (MERCK, > 99,5 %), de HNO₃ (PROLABO, Normapur) et de sel de KNO₃ (SIGMA ALDRICH, > 99,5 %) dans l'eau désionisée afin d'obtenir des solutions à force ionique 0,1 M (K,H)NO₃ et 6 valeurs de pcH (1,42 ; 1,72 ; 1,92 ; 2,53 ; 3,07 et

3,67). Les acidités ont ensuite été vérifiées et ré-ajustées (si besoin). Puis les solutions ont été filtrées avec des filtres 0,45 μm -Nylon (Nalg, Rochester, NY).

- Pour préparer la solution mère de Pu(IV), 1 μL de solution stock à $C_{\text{Pu(IV)}} = 10^{-5}$ M (milieu $[\text{HNO}_3] = 1$ M, provenant du CEA de Marcoule) a été mélangé avec 1 μL d'une solution à $C_{\text{DTPA}} = 10^{-2}$ M, $\mu = 0,1$ M (H,K)NO₃ et pcH = 2,12. Ensuite, 88 μL d'une solution à $\mu = 0,1$ M (H,K)NO₃, pcH = 3,67 et $C_{\text{DTPA}} = 10^{-3}$ M ont été ajoutés, avant d'augmenter le pcH avec 10 μL d'une solution de KOH dosée à 0,0923 M avec une solution de HCl 0,1 M (PROLABO, Normapur) fraîchement préparée (ajoutée lentement). Ainsi une solution mère de Pu(IV) est obtenue, de composition : à $C_{\text{Pu(IV)}} = 10^{-7}$ M, $\mu = 0,1$ M (H,K)NO₃, pH $\approx 3,0$ et $C_{\text{DTPA}} = 9,8 \cdot 10^{-4}$ M.
- Chaque échantillon a été préparé avec 118 μL de l'électrolyte d'intérêt, 2 μL d'une des solutions mères et 0,2 μL de DMF. Ainsi, la concentration de Pu(IV) dans chaque échantillon est environ égale à $2 \cdot 10^{-9}$ M.

Remarque : les aires des pics caractéristiques (électrophérogramme : aire proportionnelle à la concentration) de Pu(IV) pour les différents échantillons préparés de cette façon sont très proches, montrant une bonne reproductibilité.

Compétition $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-} / \text{Pu}(\text{DTPA})^-$

- Chaque l'électrolyte a été préparé de la façon suivante : une solution à $C_{\text{NTA}} = 2 \cdot 10^{-4}$ M, pcH = 1,42 et $\mu = 0,1$ M (H,K)NO₃ a servi pour effectuer des dilutions successives d'une solution à $C_{\text{DTPA}} = 10^{-2}$ M, $C_{\text{NTA}} = 2 \cdot 10^{-4}$ M, pcH = 1,42 et $\mu = 0,1$ M (H,K)NO₃. Ces deux solutions avaient été préparées de façon équivalente aux électrolytes de la partie «Etude de l'influence du pH sur le complexe Pu(IV)-DTPA ». Tous les pcH des électrolytes ainsi obtenues ont été vérifiés.
- La solution mère est la résultante du mélange de 1 μL de solution à $C_{\text{Pu(IV)}} = 10^{-5}$ M dans $[\text{HNO}_3] = 1$ M et 89 μL de l'électrolyte à $C_{\text{NTA}} = 2 \cdot 10^{-4}$ M, $\mu = 0,1$ M (H,K)NO₃ et pcH = 1,42. Ensuite, le pcH a été augmenté avec 10 μL d'une solution de KOH dosée à 0,0923 M avec HCl 0,1 M (titratol) ajouté lentement. Ainsi une solution mère de Pu(IV) est obtenue, de composition à $C_{\text{Pu(IV)}} = 10^{-7}$ M, $\mu = 0,1$ M (H,K)NO₃, pcH = 1,42 et $C_{\text{NTA}} = 2 \cdot 10^{-4}$ M.
- Chaque échantillon a été préparé avec 118 μL de l'électrolyte d'intérêt, 2 μL de la solution mère de Pu(IV) et 0,2 μL de DMF. Ainsi, la concentration de Pu(IV) dans chaque échantillon est environ égale à $2 \cdot 10^{-9}$ M.

Electrophorèse capillaire.

- Toutes les manipulations ont été réalisées avec une tension de +8 kV (pour respecter les limites de la loi d'Ohm de ce milieu), à 25 °C avec une poussée de 0,8 psi.

III.3.3 Mesures de spectrophotométrie (U(IV))

- Solution 1 : une quantité appropriée de NTA (SIGMA ALDRICH, > 98 %) a été dissoute dans une solution de NaCl 0,1 M afin d'obtenir une concentration égale à 6.10^{-3} M de NTA. Le pcH a été mesuré égal à 2,12.
- Solution 2 : des quantités appropriées de NTA (ALDRICH, > 98 %) et DTPA (ALDRICH, > 98 %) ont été dissoutes dans une solution de NaCl 0,1 M afin d'obtenir des concentrations égales à : 6.10^{-3} M de NTA et 8.10^{-3} M de DTPA. Le pcH a été ajusté à 2,12.
- Solution mère de U(IV) : une quantité appropriée de sel UCl_4 (synthétisé par J.C. Berthet, CEA Saclay) a été dissoute dans la solution 1 afin d'obtenir une concentration de : 1,5 mM de U(IV), 6.10^{-3} M de NTA à pcH 2,12.
- Tous les échantillons ont été préparés à partir d'un mélange des 3 solutions précédentes afin d'obtenir : les concentrations souhaitées en DTPA, $C_{NTA} = 6.10^{-3}$ M, $C_{U(IV)} = 0,94$ mM, $\mu = 0,1$ (Na,H)Cl et pcH = 2,12.

III.4 Résultats**III.4.1 Caractérisation du (ou des) complexe(s) Pu(IV)–DTPA**

Toutes les expériences ont été réalisées avec une concentration totale de DTPA égale à 10^{-3} M. A cette concentration, la totalité de Pu(IV) est complexée. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-5.

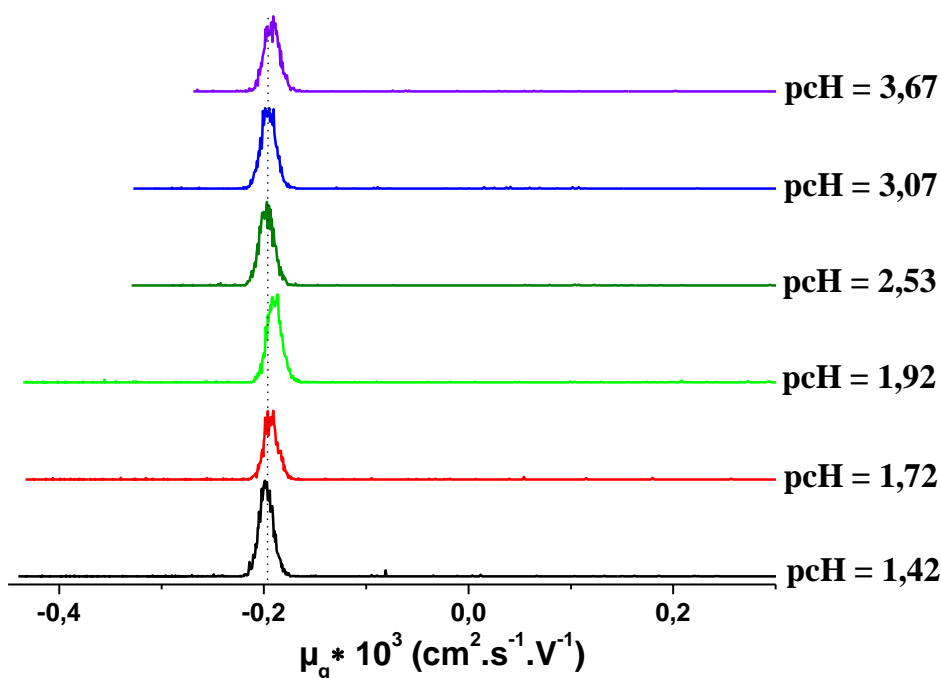


Figure III-5 : Mobilité électrophorétique du complexe $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ en milieu $0,1 \text{ M } (\text{K,H})\text{NO}_3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{DTPA}} = 10^{-3} \text{ M}$ et $C_{\text{Pu(IV)}} = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ à différents pcH. Résultats obtenus pour une poussée de $0,8 \text{ psi}$ et une tension de 8 kV .

Quel que soit le pcH, la mobilité électrophorétique du complexe Pu(IV)-DTPA est identique, indiquant une conservation de la géométrie et de la charge globale de l'espèce. Dans la gamme étudiée ($1,42 \leq \text{pcH} \leq 3,67$), il n'existe qu'un complexe dont la mobilité électrophorétique est égale à $-1,94 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$. Cette valeur négative indique une espèce anionique, le complexe $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ est donc l'espèce la plus probable, en accord avec les différents travaux sur ce système [71MOSb, 72PISc, 08BONb]. Toutefois, dans les références citées, les expériences ont été réalisées à des concentrations d'acide plus élevées. Il n'est pas certain que les conclusions présentées pour le présent travail, soient valables dans les conditions expérimentales des travaux cités.

Remarque : En échelle de temps, le pic électrophorétique de $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ est enregistré à environ 720 s .

III.4.2 Caractérisation de l'espèce Pu(IV)-NTA

D'après les calculs préliminaires (§. III.2.1), à une concentration totale de NTA égale à $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, la totalité de Pu(IV) est sous la forme $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$. Toutefois, pour effectuer ces calculs, des approximations et suppositions ont été faites :

- Les constantes de formation des complexes $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ utilisées n'ont pas été déterminées dans les mêmes conditions expérimentales que notre étude.
- Il est considéré que la forme complexante de NTA est NTA^{3-} .

Il convient de vérifier que le Pu(IV) est effectivement protégé vis-à-vis de l'hydrolyse. Pour ce faire, une manipulation à $C_{\text{NTA}} = 5.10^{-3}$ M a été réalisée. Le résultat ainsi obtenu, a été comparé à ceux obtenus lorsque $C_{\text{NTA}} = 2.10^{-4}$ M (concentration envisagée pour la suite de l'étude). Les deux graphiques sont présentés sur la figure III-6.

Remarque : Toutes les expériences ont été effectuées en mode cationique. Le temps que les molécules neutres (DMF : dont la vitesse est égale à la vitesse électro-osmotique) arrivent à l'interface EC/ICP-MS est mesuré à environ 550 s, donc toutes les espèces qui sortent du capillaire au-delà de ce temps sont anioniques.

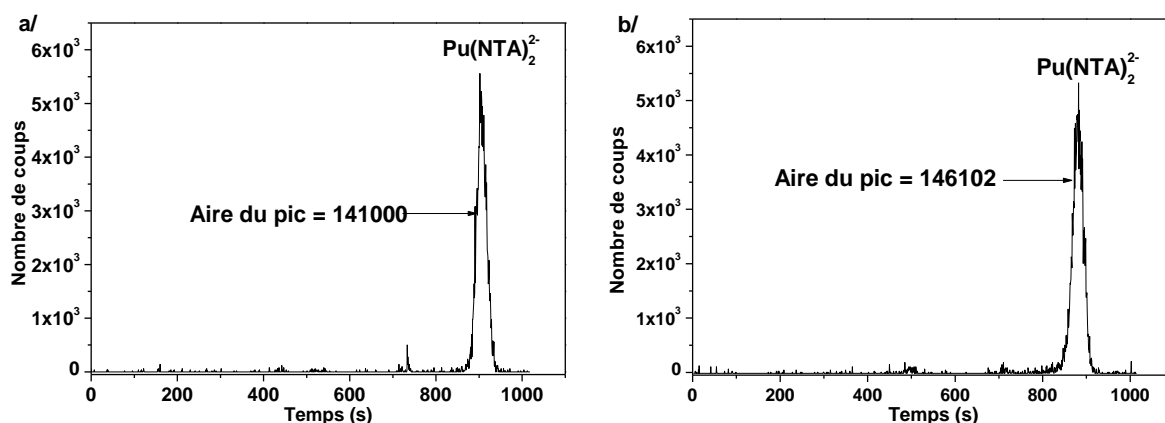


Figure III-6 : Pics de migration du complexe $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ obtenus en mode cationique pour des solutions de composition : $C_{\text{Pu(IV)}} = 1,7.10^{-9}$ M, $\mu = 0,1$ M (K,H)NO₃, p_H = 1,42, à 25 °C avec une poussée de 0,8 psi, une tension de 8 kV. a/ $C_{\text{NTA}} = 5.10^{-3}$ M et b/ $C_{\text{NTA}} = 2.10^{-4}$ M.

Que l'expérience soit réalisée avec $C_{\text{NTA}} = 5.10^{-3}$ M ou avec $C_{\text{NTA}} = 2.10^{-4}$ M, les électrophérogrammes révèlent un pic de migration positionné à environ 900 s, qui peut être associé à une espèce anionique. Dans les mêmes conditions expérimentales, le pic caractéristique de l'espèce $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ (charge -1) a été détecté à environ 720 s. Le complexe formé par Pu(IV) et NTA semble avoir une charge globale inférieure, il s'agit donc vraisemblablement de l'espèce $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$, comme il a été postulé pour effectuer les calculs préliminaires (il n'y a pas de complexe protoné).

Par ailleurs, l'aire du pic enregistrée avec $C_{\text{NTA}} = 2.10^{-4}$ M est égale à $146\,000 \pm 14\,600$ contre $141\,000 \pm 14\,100$ pour celle du pic obtenu avec $C_{\text{NTA}} = 5.10^{-3}$ M. Aux erreurs

expérimentales près (de pipetages, pertes de matière à l'interface EC/ICP-MS et de comptages), on peut estimer que la concentration de l'espèce $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ pour les deux concentrations de NTA est identique. Cette observation semble indiquer que la totalité de Pu(IV) est complexée dès $C_{\text{NTA}} = 2 \cdot 10^{-4}$ M. Dans nos conditions, cette concentration semble être suffisante pour protéger le plutonium(IV) de l'hydrolyse.

III.4.3 Compétition entre DTPA et NTA pour la complexation de Pu(IV)

III.4.3.1 Description des électrophérogrammes

Des mesures à dix concentrations de DTPA comprises entre 10^{-10} et 10^{-2} M, en milieu 0,1 M (K,H)NO₃ à 25 °C et $C_{\text{NTA}} = 2 \cdot 10^{-4}$ M, ont été répétées entre 2 et 3 fois.

Pour faciliter la lecture, seuls les électrophérogrammes enregistrés à 6 concentrations de DTPA ont été représentés sur la figure III-7 et l'échelle sur l'axe des ordonnées est arbitraire.

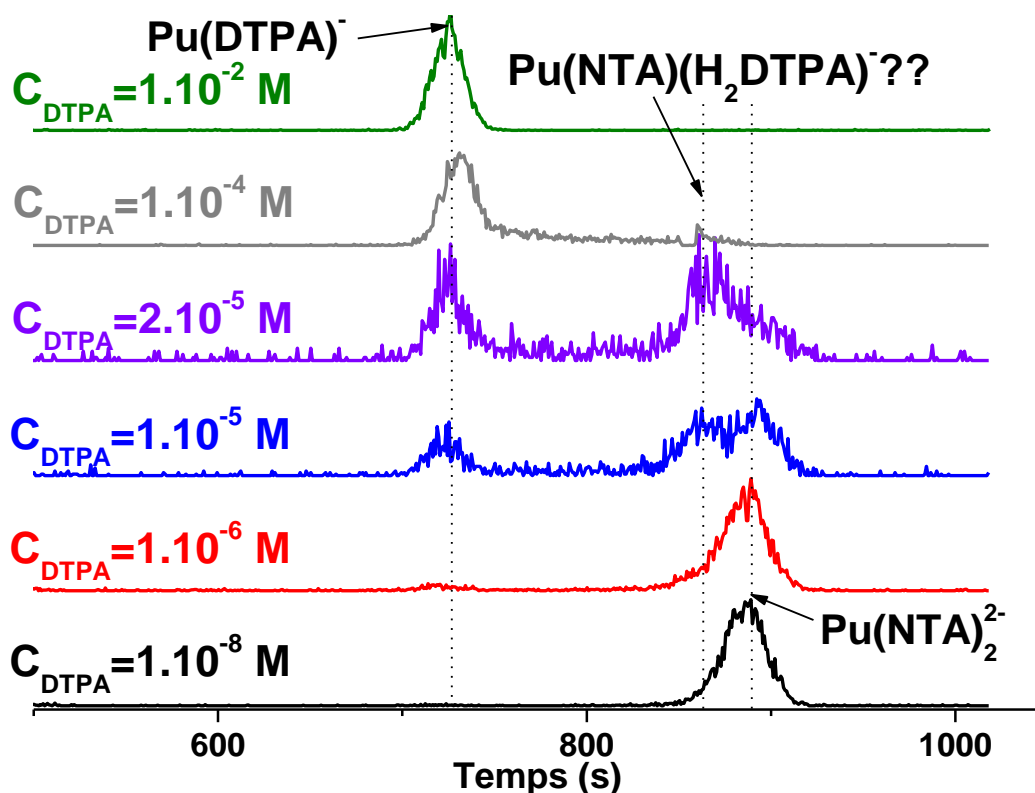


Figure III-7 : Pics de migration de Pu(IV) obtenus en mode cationique pour des solutions de composition : $C_{\text{Pu(IV)}} = 1,7 \cdot 10^{-9}$ M ; $\mu = 0,1$ M (K,H)NO₃ ; $C_{\text{NTA}} = 2 \cdot 10^{-4}$ M et différentes concentrations de DTPA (pH = 1,42 ; à T = 25°C ; poussée : 8 psi, Tension : 8 kV)

Pour une concentration de DTPA égale à 10^{-8} M, un seul pic est observé à environ 895 s, caractéristique de la présence de l'unique espèce $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$. Lorsque l'on augmente la concentration de DTPA (dès $C_{\text{DTPA}} = 10^{-6}$ M), celui-ci décroît alors qu'un pic à 860 s et un à 720 s apparaissent. Pour $1 \cdot 10^{-6} \text{ M} \leq C_{\text{DTPA}} \leq 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, le pic situé à 860 s augmente avec la concentration de DTPA, puis diminue lorsque C_{DTPA} devient supérieur à $2 \cdot 10^{-5}$ M. En revanche, le pic à 720 s croît de façon continue avec la concentration de DTPA. Finalement, à $C_{\text{DTPA}} = 2 \cdot 10^{-2}$ M, seul ce pic subsiste.

Le pic enregistré à 720 s a déjà été obtenu en absence de NTA et en excès de DTPA (Fig. II-5), il caractérise le complexe $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$. L'augmentation de ce dernier alors que le pic à 895 s diminue, illustre la transition de l'espèce $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ vers le complexe $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$. Cette transition intervient dans la gamme de concentration ($10^{-6} \text{ M} \leq C_{\text{DTPA}} \leq 10^{-3} \text{ M}$) prévue par les calculs, ce qui tend à valider le protocole expérimental. En revanche, le pic transitoire à 860 s est inattendu. Il est nécessaire d'expliquer ce phénomène avant d'envisager d'extraire des constantes de formation par cette méthode.

Deux hypothèses peuvent être avancées : présence d'un complexe mixte ou « effet cinétique ».

III.4.3.2 Hypothèse 1 : formation d'un complexe mixte

Le pic à 860 s pourrait indiquer la présence d'une troisième espèce dont la mobilité électrophorétique serait comprise entre celle des complexes $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ et $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$. Sa mobilité étant beaucoup plus proche du premier ($\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$), il est donc probable que le complexe possède une charge -2. Si tel est le cas, l'écart de mobilité de celui-ci avec le complexe $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ peut être expliqué par une différence de structure, l'espèce inconnue est plus « volumineuse ». Ce complexe n'est que transitoire, il n'apparaît que dans des conditions expérimentales où les espèces $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ et $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ coexistent. De plus, la seule condition expérimentale qui varie lors de la transition du complexe $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ au complexe $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ est la concentration de DTPA. Par conséquent, dans l'hypothèse où ce pic est dû à la présence d'une troisième espèce, il ne peut s'agir que d'un complexe mixte, qui pourrait correspondre à la formulation : $\text{PuH}_2(\text{NTA})(\text{DTPA})^{2-}$. Cette espèce peut être thermodynamiquement stable. Toutefois, il faut également considérer la possibilité qu'il s'agisse d'une espèce transitoire. Dans ce cas, la transition de l'espèce $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ et

$\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ fait intervenir un mécanisme réactionnel en plusieurs étapes dans lequel la rupture de la dernière liaison Pu–N serait l'étape cinétiquement limitante [63BLO, 63BYD, 63MARa, 63MARb]. Notons que cette dernière hypothèse n'a pas pu être testée.

Dans ce complexe, le nombre de coordination (CN) potentiel du plutonium est égal à 12 (8 par DTPA et 4 par NTA). Pour ce métal, un CN élevé a déjà été déterminé dans une étude par absorption des rayons X en milieu Na_2CO_3 2,5 M [98CLA]. Celle-ci a permis de mettre en évidence la formation d'un complexe $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5$ [98CLA] dans lequel les ions carbonate sont bidentates, ce qui permet de calculer un nombre de coordination égal à 10. Compte tenu de l'encombrement stérique engendré par les géométries de DTPA et NTA, il paraît très peu probable que toutes les fonctions des deux ligands soient impliquées dans les interactions métal-ligands. Il peut donc être envisagé que le nombre de coordination de Pu(IV) dans le complexe mixte est également égal ou inférieur à 10.

Par ailleurs, quelques études ont montré la formation de complexes mixtes entre des actinides tétravalents et des acides organiques [64CAR, 67CAR, 76PAC, 04BOU, 09THA]. Parmi les travaux cités, seuls les deux derniers ont été effectués avec Pu(IV). Par des mesures potentiométriques en milieu $(\text{Na},\text{H})\text{NO}_3$ 0,1 M, Boukhalfa et al. [03BOU] ont mis en évidence la formation des complexes Pu(IV)-EDTA-Cit et Pu(IV)-EDTA-Ox. Le deuxième complexe (Pu(IV)-EDTA-Ox) a également été déduit d'expériences par extraction liquide-liquide (en milieu $(\text{Na},\text{H})\text{ClO}_4$ 5 M) dans l'étude de Thakur et al. [09THA]. Dans cette même étude, les auteurs ont aussi caractérisé la formation du complexe Pu(IV)-EDTA-DGA (DGA = diglycolamine). En revanche, aucune étude sur les complexes mixtes impliquant à la fois le Pu(IV) et le DTPA ou/et le NTA n'a été relevée. Mais une étude par potentiométrie (en milieu $(\text{K},\text{H})\text{NO}_3$ 0,1 M) de Pachauri et al. [76PAC] sur le Th(IV) a montré que la formation de complexe mixte impliquant le DTPA était possible (Th(IV)–DTPA–acide glycolique et Th(IV)–DTPA–acide malique).

Nous avons tenté de mettre en évidence ce type de complexe par spectrométrie UV-vis. En effet, le spectre d'absorption d'une espèce chimique est fortement dépendant de son environnement chimique. Par conséquent, dans la plupart des cas, un complexe est caractérisé par un spectre d'absorption qui lui est propre. Malheureusement, les études par spectroscopie UV-visible nécessitent une quantité pondérable d'actinides. Or, nous ne disposons pas suffisamment de Pu(IV) pour réaliser ces manipulations. Cette étude a donc été réalisée avec U(IV), analogue chimique de Pu(IV). Bien que les interactions U(IV)–ligands soient généralement moins fortes que les interactions Pu(IV)–ligands, ce choix peut être justifié car

les complexes mixtes relevés avec le Pu(IV), Pu(IV)–EDTA–Ox et Pu(IV)–EDTA–Cit, sont également signalés avec U(IV) [81PER].

Une dizaine de spectres d'absorption (fig. III-8) de U(IV) a été enregistrée à différentes concentration de DTPA ($0 \text{ M} \leq C_{\text{DTPA}} \leq 3.10^{-3} \text{ M}$) en milieu $0,1 \text{ M}$ (Na,H)Cl, $\text{pH} = 2,12$ et à température ambiante. Pour tous les spectres, la concentration totale de NTA a été maintenue égale à 6.10^{-3} M . Ce travail a été effectué en milieu légèrement moins acide que les expériences par électrophorèse capillaire afin que la totalité de U(IV) puisse être sous la forme de $\text{U}(\text{NTA})_2^{2-}$ (en absence de DTPA).

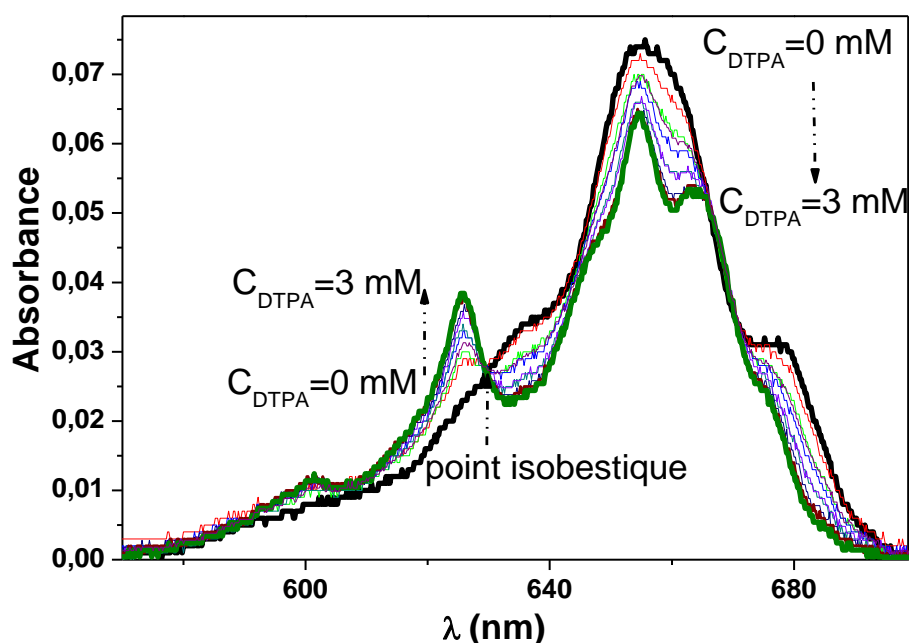


Figure III-8 : Spectre d'absorption de U(IV) en présence de 6.10^{-3} M de NTA et $0 \text{ M} < C_{\text{DTPA}} < 3.10^{-3} \text{ M}$ ($\mu = 0,1 \text{ M}$ (Na,H)Cl); $T = 25^\circ\text{C}$; $C_{\text{U(IV)}} = 9,4.10^{-4} \text{ M}$ et $\text{pH} = 2,12$).

Le spectre représenté en noir, dont le maximum d'absorbance est relevé à 655 nm , a été enregistré en absence de DTPA. Il est donc caractéristique de l'espèce $\text{U}(\text{NTA})_2^{2-}$. L'absorbance à 655 nm diminue avec l'augmentation de la concentration totale de DTPA alors qu'un pic centré à 626 nm croît avec celle-ci. Dès $C_{\text{DTPA}} = 1.10^{-3} \text{ M}$, le spectre de U(IV) n'évolue plus, il est alors caractéristique du complexe $\text{U}(\text{DTPA})^-$ (en vert). Quelles que soient les conditions, les spectres d'absorption ont tous un point commun à 660 nm . Ce point isobestique indique que seules deux espèces absorbantes contribuent au signal enregistré, ce qui semble écarter l'hypothèse d'un complexe mixte dans le cas de U(IV). Il est cependant difficile de conclure à l'existence d'une complexe Pu(IV)-DTPA-NTA sur la base de ces seuls

résultats sur U(IV). Des différences de comportement entre les actinides IV (Th ; U ; Pu ; Np) sont parfois observées. Une étude exploratoire par électrophorèse capillaire [09TOPa], malheureusement dans des conditions de pH mal maîtrisées, a mis en évidence un dédoublement de pic uniquement avec Pu(IV). De même, une étude préliminaire par spectrophotométrie semblerait indiquer la présence d'un complexe à une longueur d'onde différente de celle des complexes PuDTPA^- et Pu(NTA)_2^{2-} [12MOI]. Soulignons également que le comportement particulier de Pu(IV) est observé dans d'autres systèmes, en particulier après extraction par le TBP de solution d'acide nitrique faiblement concentré [12DES]. Dans l'état actuel de nos connaissances et compte tenu de nos premiers résultats expérimentaux, l'hypothèse de l'existence d'un complexe mixte Pu(IV)-NTA-DTPA reste à confirmer.

III.4.3.3 Hypothèse 2 : « Effet cinétique »

Sur la figure III-7, la présence simultanée de plusieurs pics de migration est observée. Chaque pic, associé à un temps fixe, ne caractérise qu'une seule espèce et son aire est proportionnelle à la concentration de celle-ci.

Ce type d'électrophérogramme indique que les espèces sont stables : la cinétique de dissociation des complexes Pu(NTA)_2^{2-} et Pu(DTPA)^- est inférieure au temps caractéristique de la séparation électrophorétique. Toutefois, une fois séparées, les deux espèces ne sont plus à l'équilibre (éq. III-16). Dans la portion du capillaire qui contient l'espèce Pu(NTA)_2^{2-} entourée des ligands libres NTA^{3-} et DTPA^{5-} (mais pas de complexe Pu(DTPA)^-), le complexe Pu(NTA)_2^{2-} va être partiellement dissocié pour former le complexe Pu(DTPA)^- alors que la réaction inverse va se produire dans la portion du capillaire où l'espèce Pu(DTPA)^- se trouve entourée des ligands libres NTA^{3-} et DTPA^{5-} [04SON]. Ce phénomène est comparable à ce qui a été constaté lors d'une étude sur la complexation d'un brun d'ADN (*Escherichia Coli*) par une protéine SSB (Single Strand Binding). Dans celle-ci, les espèces sont à l'équilibre dans les échantillons. Mais les séparations (dans le capillaire) sont effectuées en conditions de déséquilibre : la séparation est effectuée avec le même électrolyte que les échantillons mais celui-ci ne contient ni l'ADN, ni la SSB [03KRY]. Dans cette étude, les auteurs constatent le dédoublement du pic caractéristique de l'ADN puis un léger décalage sur l'axe des abscisses avec l'augmentation de la concentration de SSB (dans les échantillons).

Dans notre étude, l'électrolyte utilisé pour la séparation contient les deux ligands étudiés (NTA + DTPA) mais le déséquilibre est créé lorsque que les 2 complexes $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ et $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ sont séparés.

Ce phénomène, schématisé sur la figure III-8, conduit à l'élargissement des pics caractéristiques de chaque complexe. A chaque instant (t) de la séparation, l'équilibre va donc être partiellement rétabli, selon la loi de vitesse III-17

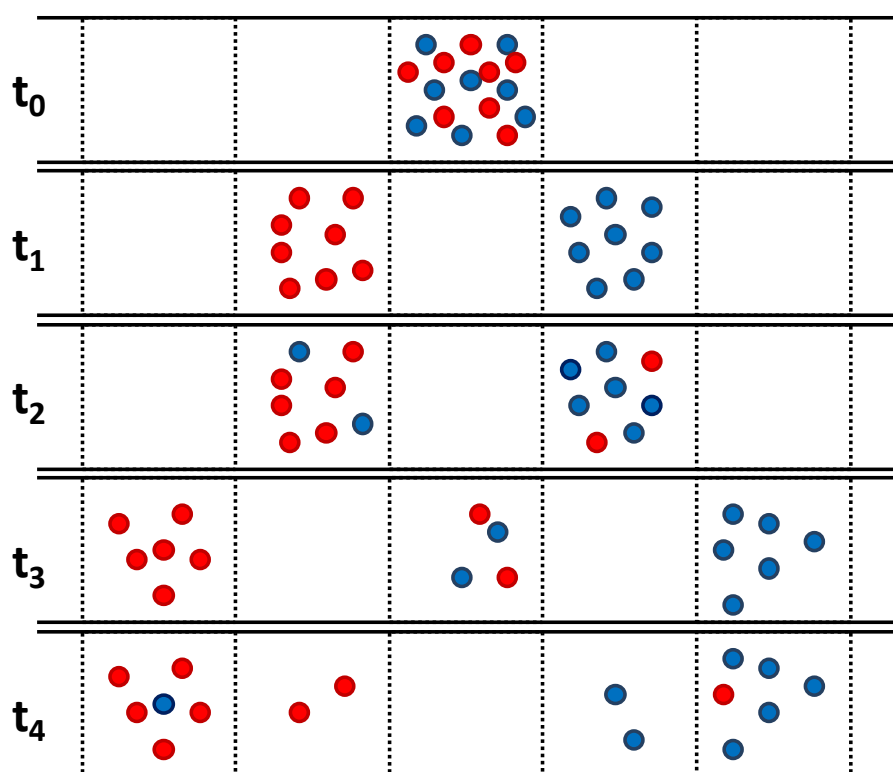


Figure III-9 : Schéma de la séparation entre les complexes $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ (en bleu) et $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ (en rouge), les concentrations de DTPA^{5-} et NTA^{3-} sont strictement identiques à chaque instant (t) en tout point du capillaire.

$$\frac{d[\text{Pu}(\text{DTPA})^-]}{dt} = -\frac{d[\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}]}{dt} = \quad (\text{III-17})$$

$$v = k_1 [\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}]^y [\text{DTPA}^{5-}]^a - k_{-1} [\text{Pu}(\text{DTPA})^-]^z [\text{NTA}^{3-}]^b$$

Avec :

- y et z, les ordres de partiels respectifs des espèces $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ et $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$,

- a et b, les ordres partiels respectifs des ligands NTA^{3-} et DTPA^{5-}
- k_1 et k_{-1} , les constantes de vitesse de dissociation respectives des complexes $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ et $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$.

Dans notre étude, les ligands sont en excès : les concentrations de DTPA et NTA peuvent donc être considérées constantes en tout point du capillaire. L'expression III-17 se simplifie :

$$\frac{d[\text{Pu}(\text{DTPA})^-]}{dt} = -\frac{d[\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}]}{dt} = k_1^a [\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}]^y - k_{-1}^{\text{app}} [\text{Pu}(\text{DTPA})^-]^z \quad (\text{III-18})$$

avec : $k_1^{\text{app}} = k_1 [\text{DTPA}^{5-}]^a$ et $k_{-1}^{\text{app}} = k_{-1} [\text{NTA}^{3-}]^b$.

Sur la figure III-9, il a été considéré que la vitesse de dissociation de $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ est égale à celle de $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$. Or, sur la figure III-6, nous constatons que l'élargissement des pics ne se fait pas de façon équivalente pour les deux complexes. Cette observation pourrait indiquer des cinétiques de dissociation différentes. Toutefois, sur cette figure, les pics sont « écrasés ». Pour une même espèce, les formes des deux pics enregistrés avec des concentrations très différentes de DTPA sont difficilement comparables. Pour une meilleure appréciation, les pics des deux complexes ont été normalisés par leur maximum et représentés sur la figure III-10.

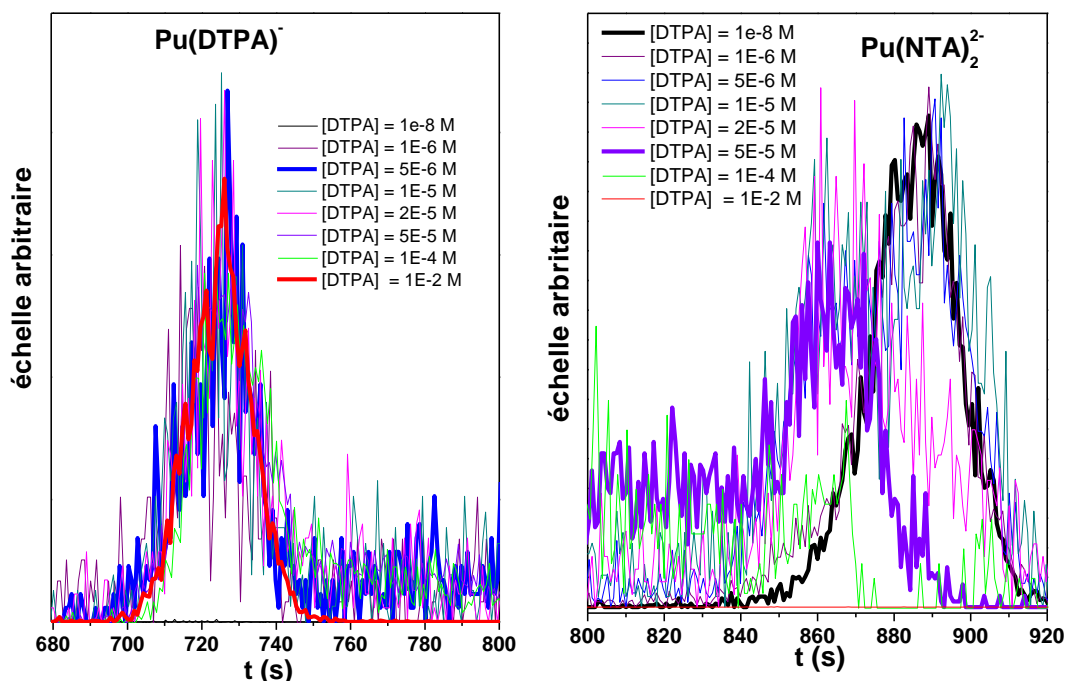


Figure III-10 : Electrophérogrammes normalisés des complexes $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ et $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ enregistré avec différentes concentrations de DTPA ($\mu = 0,1 \text{ M (Na,H)Cl}$) ; $T = 25^\circ\text{C}$; $C_{\text{NTA}} = 2.10^{-4} \text{ M}$; $C_{\text{Pu(IV)}} = 2.10^{-9} \text{ M}$ et $\text{pCH} = 1,42$).

Concernant le complexe $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$, quelle que soit sa proportion, la forme du pic caractéristique reste inchangée. En effet, la largeur de pic à mi-hauteur de même que les temps de migration sont identiques.

Par ailleurs, lorsque $C_{\text{DTPA}} = 10^{-2} \text{ M}$, la quasi-totalité de Pu(IV) est sous la forme $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$, la concentration du complexe $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ est négligeable, les espèces sont donc à l'équilibre tout au long de la séparation. Le pic enregistré dans ces conditions (en rouge) n'est pas déformé par un effet cinétique. Or, il se superpose parfaitement avec les autres pics, indiquant que la dissociation de l'espèce $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ est négligeable pour les autres conditions expérimentales. Ainsi, quelle que soit la concentration de DTPA, l'aire de ce pic mesuré au bout de 720 secondes, a été considérée égale à l'aire mesurée dans les conditions d'équilibre (t_0 sur la figure III-9).

En revanche, la forme du pic caractéristique du complexe $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ (890 secondes) est fortement affectée par les conditions expérimentales. Dans un premier temps, il s'élargit avec la concentration de DTPA, puis se décale vers des valeurs plus faibles sur l'axe des abscisses.

Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'augmentation de la constante de vitesse apparente de dissociation de l'espèce $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ (éq. III-18 : $k_1^{\text{app}} = k_1 [\text{DTPA}^{5-}]^a$). Le dédoublement du pic, ainsi que l'augmentation du signal parasite entre les deux pics (entre 770 et 840 s) pourrait être expliqué par cet « effet cinétique ». La concentration du complexe $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ à l'équilibre se déduit de l'aire totale du signal (A_{tot} : en noir sur la figure III-11), moins l'aire du signal caractéristique de l'espèce $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ (A_{PuDTPA} : hachurée; fig. III-11).

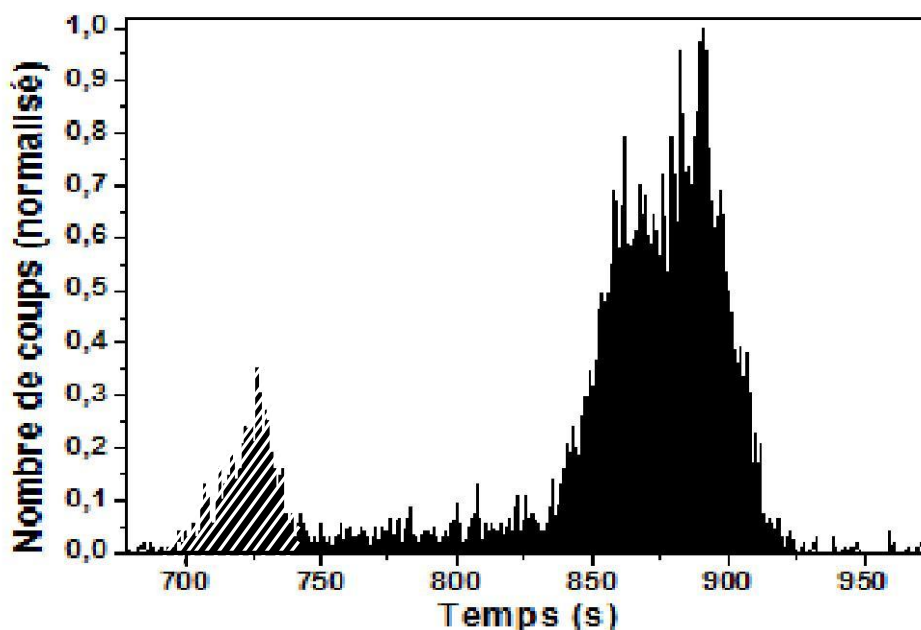


Figure III-11 : Electrophérogramme normalisé de Pu(IV) enregistré dans les conditions suivantes : $C_{DTPA} = 5.10^{-6}$ M, $\mu = 0,1$ M (Na,H)Cl); $T = 25^{\circ}\text{C}$; $C_{NTA} = 2.10^{-4}$ M; $C_{Pu(IV)} = 1,7.10^{-9}$ M et $\text{pH} = 1,42$.

Dans ces conditions, le rapport des constantes de complexation selon l'équilibre III-10 se calcule à partir de la relation :

$$\beta_{\text{PuDTPA}^- / \text{Pu(NTA)}_2^{2-}} = \frac{[\text{Pu(DTPA)}^-]}{[\text{Pu(NTA)}_2^{2-}]} \times \frac{C_{\text{NTA}}^2 \alpha_{\text{DTPA}^{5-}}}{C_{\text{DTPA}} \alpha_{\text{NTA}^{3-}}} \quad (\text{III-19})$$

avec : $[\text{Pu(DTPA)}^-] / [\text{Pu(NTA)}_2^{2-}] = A_{\text{Pu(DTPA)}^-} / (A_{\text{tot}} - A_{\text{Pu(DTPA)}^-})$, $\alpha_{\text{DTPA}^{5-}} = 10^{21,37}$, $\alpha_{\text{NTA}^{3-}} = 10^{9,98}$, les autres paramètres sont répertoriés dans le tableau III-iv .

C_{DTPA} (mol.L ⁻¹)	$\frac{[\text{Pu(DTPA)}^-]}{[\text{Pu(NTA)}_2^{2-}]}$	$\frac{\beta_{\text{PuDTPA}^-}}{\beta_{\text{Pu(NTA)}_2^{2-}}}$	$\log\left(\frac{\beta_{\text{Pu(DTPA)}^-}}{\beta_{\text{Pu(NTA)}_2^{2-}}}\right)$
1,00E-06	0,040	0,035	-1,46
5,00E-06	0,123	0,022	-1,67
1,00E-05	0,210	0,018	-1,73
2,00E-05	0,353	0,015	-1,81
5,00E-05	1,223	0,021	-1,67
1,00E-04	2,252	0,020	-1,71
		total	-1,67 ± 0,21

Tableau III-iv : Tableau récapitulatif des résultats obtenus avec différentes concentrations de DTPA ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,1$ (H,K)NO₃ et $\text{pH} = 1,42$)

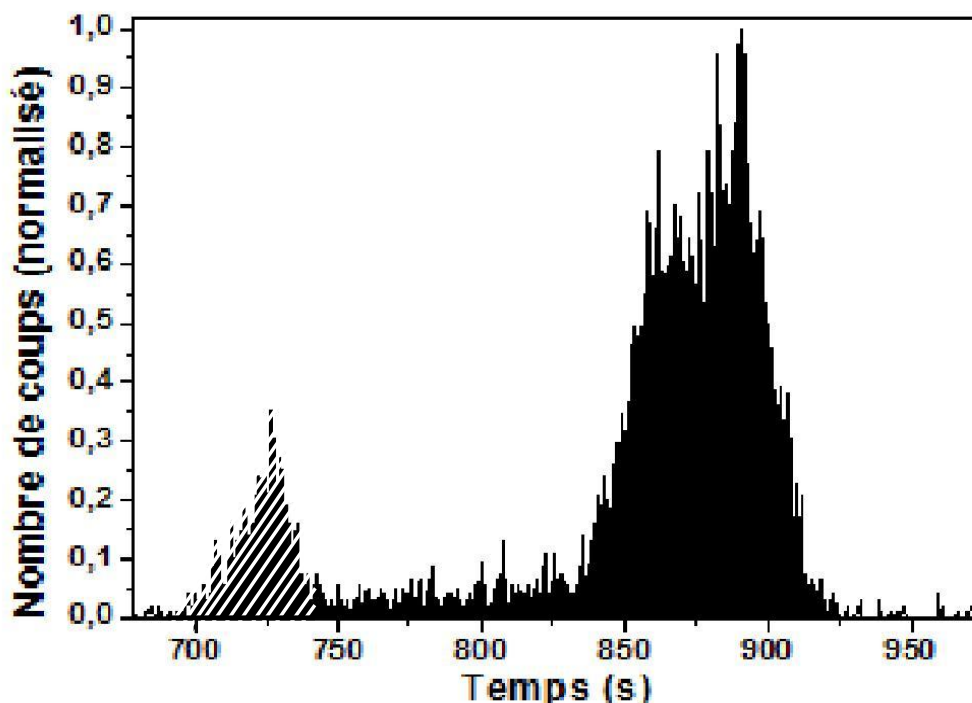
Les valeurs du rapport des constantes de complexation, obtenues avec différentes concentrations de DTPA sont en bon accord. La valeur moyenne de $\log(\beta_{\text{Pu(DTPA)}^-}) - \log(\beta_{\text{Pu(NTA)}_2^{2-}}) = -1,67 \pm 0,21$ est très proche de celle qui peut être calculée à partir des données de Bonin $\log(\beta_{\text{Pu(DTPA)}^-}) - \log(\beta_{\text{Pu(NTA)}_2^{2-}}) = -1,2$ [08BONb]. Les deux valeurs citées ne sont pas directement comparables car elles n'ont pas été déterminées dans les mêmes conditions expérimentales, mais la cohérence entre ces deux résultats semble néanmoins valider la méthode de détermination de $\beta_{\text{PuDTPA}^-} / \beta_{\text{Pu(NTA)}_2^{2-}}$.

Conclusion-Résumé

Cette étude exploratoire avait pour objectif, d'établir un protocole expérimental permettant l'étude comparative de la complexation de Pu(IV) (qui pourra être étendu à tous les An(IV)) par différents ligands d'intérêt biologique (NTA, DTPA, acide citrique, LIHOPO...) à des pH appropriés grâce à l'utilisation du couplage entre une électrophorèse capillaire et un spectromètre de masse (ICP-MS).

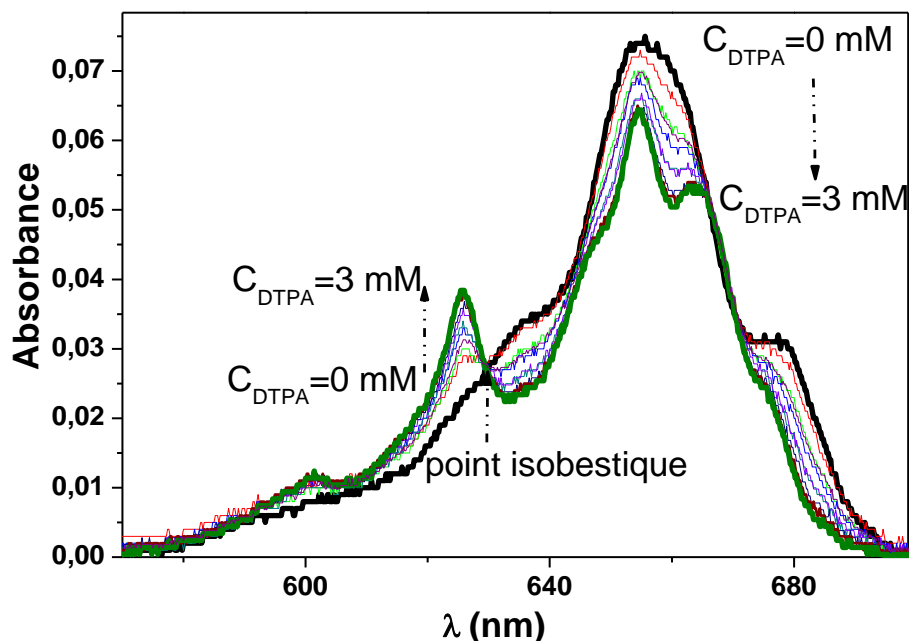
Afin de valider le protocole, un système modèle Pu(IV)–NTA/Pu(IV)–DTPA a été utilisé. Dans un premier temps, l'observation des mobilité électrophorétiques des deux complexes à différents pH a permis d'établir la présence des espèces non protonées $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ et $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ dans la gamme explorée.

Par suite, l'étude de la compétition entre les ligands DTPA et NTA a conduit à des résultats inattendus. Dans les conditions expérimentales où coexistent les complexes $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$ et $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$, un dédoublement du pic caractéristique du complexe $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ (à 895 s) a été observé.



Pour tenter d'expliquer ce phénomène, deux hypothèses ont été avancées.

i/ formation d'un complexe mixte : Des mesures de spectrophotométrie UV-vis sur U(IV) (analogue chimique de Pu(IV)) en présence simultanée de NTA et DTPA, a permis de montrer que le complexe mixte, n'est pas présent dans le cas U(IV). En revanche, avec cette même technique, un complexe mixte aurait été observé lors d'études préliminaires avec Pu(IV) [12MOI].



ii/ effet cinétique de dissociation du complexe binaire. En électrophorèse capillaire, l'élargissement du pic de migration de $\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}$ et son décalage, avec l'augmentation de la concentration de DTPA, pourrait traduire un processus de dissociation de complexe pendant la séparation. En revanche, il n'y aurait pas dissociation de $\text{Pu}(\text{DTPA})^-$. Cette approche, a permis d'obtenir des résultats cohérents malgré des calculs effectués à différentes concentrations de DTPA. Ainsi, une valeur moyenne de $\log(\beta_{\text{Pu}(\text{DTPA})^-}) - \log(\beta_{\text{Pu}(\text{NTA})_2^{2-}}) = -1,67 \pm 0,21$ a pu être obtenue. Celle-ci est en accord avec les données de Bonin [08BONb].

Cette étude préliminaire a montré que l'existence d'un complexe mixte et/ou d'effets cinétiques complique l'obtention de données thermodynamiques sur le système Pu(IV)-ligands organiques. Les effets cinétiques observés en EC pourraient permettre d'obtenir des informations sur les vitesses de réactions (de compétition) pouvant intervenir dans les milieux biologiques. Ainsi, l'EC-ICP-MS, pourrait permettre d'établir simultanément des paramètres cinétiques et thermodynamiques, essentiels pour une meilleure compréhension des phénomènes de décorporation.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse a été de déterminer des données structurales et thermodynamiques relatives à des systèmes actinides-acides organiques polyfonctionnels (citrique, NTA, DTPA) en solution aqueuse. L'acquisition de ces données impliquant les éléments Pa(V), Pu(IV), Am(III), Cm(III), et Cf(III), vise à une meilleure compréhension des interactions actinides-ligands, essentielle à l'optimisation de procédés de séparation, de décorporation, et également à l'évaluation de la sûreté des sites de stockage de déchets radioactifs.

Une étude bibliographique réalisée d'une part sur les ligands, d'autre part sur les complexes, a conduit aux observations suivantes :

i/ en raison de nombreux atomes donneurs (O et N) les acides étudiés présentent un pouvoir complexant fort et sont donc susceptibles de former des complexes très stables avec les actinides. Mais ils sont également impliqués dans de nombreux équilibres acido-basiques dont les constantes K_{a_i} ne sont pas toujours disponibles aux forces ioniques et aux températures qui ont été mises en jeu dans ce travail. Lorsque cela s'est avéré nécessaire, les extrapolations ont été effectuées en utilisant la théorie des interactions spécifiques.

ii/ l'observation des données de la littérature, notamment basée sur les revues critiques de l'OCDE/AEN, a permis de constater une zone d'ombre concernant les formes complexantes impliquées dans les complexes actinides-acides organiques. En effet, les liaisons actinide-ligand étant fortement électrostatiques, toutes les formes anioniques de ces acides faibles sont à envisager, d'autant que les études sont généralement réalisées à $\text{pH} < 5$, conditions favorables à la protonation des complexes. Pourtant, les informations sur ces espèces sont plutôt imprécises. Dans la plupart des cas, elles sont tout simplement ignorées. Fort de ces constats, le fil conducteur de cette thèse a été d'insister sur la rigueur des méthodologies utilisées afin d'établir clairement la nature des complexes formés dans une zone de pH comprise entre 0 et 4.

Concernant le protactinium(V), les études ont porté sur la complexation de cet élément par deux ligands, le NTA (acide nitrilotriacétique) et l'acide citrique. Le comportement du protactinium pentavalent à l'échelle des traces en présence des anions citrates et NTA a fait l'objet d'études systématiques par extraction liquide-liquide dans le système TTA/Toluène/ $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4/\text{Pa(V)}/\text{ligands}$. Les variations du coefficient de distribution D

de Pa(V) en fonction de la concentration de ligands ont été établies à force ionique et température constantes. Ces manipulations ont permis de déterminer l'ordre limite des complexes Pa(V)-Cit et Pa(V)-NTA, respectivement égal à 3 et 2. Pour chaque ordre, la charge des complexes a pu être établie explicitement en étudiant : soit la variation de D en fonction de l'acidité ($\log D = f(\log[H^+])$), soit la variation des constantes de formation conditionnelles (unité logarithmique) en fonction de pcH ($-\log[H^+]$). Les charges extraites avec les deux méthodes se sont avérées en bon accord. Ainsi, des espèces protonées ont pu être mises en évidence, tels que les complexes : $\text{PaO}(\text{HCit})_2^-$ ou $\text{PaO}(\text{HNTA})_2^-$.

Les constantes de formation de chaque espèce ont ensuite été déterminées. Mais la structure unique de cet actinide (présence d'une liaison mono-oxo) rend difficile toute comparaison avec les autres éléments 5f. Ainsi, par exemple, avec l'acide citrique, un ordre de 3 est obtenu avec le Pa(V), An(III) et An(IV) alors qu'il est de 2 avec An(V) et An(VI), vraisemblablement en raison de contraintes stériques liées au motif actinyl transdioxo. De même, avec l'acide nitrilotriacétique (NTA), Pa(V) forme un complexe (1:2) comme An(III) et An(IV) contrairement aux actinides (V) et (VI) qui forment un complexe limite d'ordre 1. Néanmoins, l'ordre de grandeur des constantes de formation semble indiquer une réactivité de Pa(V) intermédiaire entre celle de An(III) et An(IV) et très supérieure à celle des An(V) et An(VI).

L'étude expérimentale multitechnique (électrophorèse capillaire et spectrofluorimétrie laser) sur la complexation des actinides trivalents par le DTPA, a permis de mettre en évidence la coexistence des complexes mono-protonés (AnHDTPA^-) et totalement déprotonés (AnDTPA^{2-}) pour des solutions aqueuses acides et faiblement acides. Les constantes de formation de chaque complexe ont été déterminées pour différentes valeurs de pH. Par ailleurs, une réinterprétation des données de la littérature, en considérant la présence du complexe protoné et les équilibres acido-basiques du DTPA impliquant les formes $\text{H}_7\text{DTPA}^{2+}$ et H_6DTPA^+ , a permis de faire converger les valeurs des constantes de complexation qui étaient jusqu'à maintenant dispersées. Aussi, grâce à l'utilisation de l'EC-ICP-MS qui permet la détection simultanée de Am^{3+} , Cm^{3+} et Cf^{3+} , l'évolution des valeurs des constantes de complexation le long de la série des actinides trivalents a pu être établi. Ainsi, l'augmentation des constantes de formation des complexes An(III)-DTPA avec la diminution du rayon ionique a été constatée, indiquant des interactions An-ligand essentiellement électrostatiques. Cette étude thermodynamique a ensuite été complétée par une étude théorique (calculs DFT) sur la structure des complexes Cm(III)-DTPA, protoné et non protoné. Il a été montré que la

structure protonée la plus stable, est obtenue lorsque le proton est localisé sur l'oxygène d'une fonction non lié au curium. Les optimisations de géométrie ont révélé que les distances interatomiques Cm-O et Cm-N obtenues pour la structure du complexe CmDTPA^{2-} et celles obtenues pour la structure du complexe CmHDTPA^- ne sont pas significativement différentes. Ce résultat, s'accorde avec un constat fait lors des expériences de spectrofluorimétrie laser (SLRT), les caractéristiques spectroscopiques des complexes CmDTPA^{2-} et CmHDTPA^- sont identiques. Quelle que soit la proportion entre ces deux espèces (quel que soit le pcH), le temps de vie de fluorescence ainsi que le spectre d'émission du curium complexé par le DTPA restent inchangés. En revanche, les calculs DFT indiquent que la structure du complexe $[\text{Cm}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ n'est pas stable alors que le temps de vie de fluorescence, d'après la relation empirique de Kimura, pourrait traduire la présence de deux molécule d'eau en sphère interne. Des calculs de dynamique moléculaire sont envisagés afin de tester la stabilité de ce complexe entouré de molécules d'eau.

Enfin, l'étude sur la complexation de Pu(IV) a permis de proposer une approche pour la détermination des constantes de complexation à des pH physiologiques. En effet, Pu(IV) présente une forte tendance à l'hydrolyse : il est hydrolysé dès pH 0, une augmentation du pH se traduit par la formation de colloïdes par des processus de polymérisation et de précipitation. Les études de spéciation sur ce système sont donc réalisées à des pH inférieurs à 1. Or, la compréhension des phénomènes de décorporation nécessite de connaître la thermodynamique des ions Pu(IV) en milieu complexant aux pH physiologique. L'utilisation du couplage EC-IPC-MS nous permet de proposer un protocole en 3 étapes : protection de Pu(IV) contre l'hydrolyse avec un ligand spécifique (pH faible), augmentation du pH vers des conditions neutres, compétition entre le ligand utilisé pour la protection de Pu(IV) et un ligand d'intérêt biologique. Afin de tester ce protocole, nous avons étudié la compétition de la complexation de Pu(IV) par NTA et par DTPA à $1,5 \leq \text{pH} \leq 3,5$, des données sur ces deux systèmes étant disponibles dans la littérature. Les résultats obtenus, cohérents avec ceux de la littérature, semblent valider le protocole. Cependant, ces études devront être poursuivies, notamment en augmentant le pH.

Les travaux de cette thèse se sont concentrés dans la gamme $1,4 < \text{pcH} < 3,7$, ce qui a permis d'insister sur l'influence de l'acidité sur les complexes formés. Les ligands étudiés (acide citrique, diéthylènetriaminepentaacétique et nitrilotriacétique) ayant tous un intérêt

biologique, il serait intéressant de continuer ce travail en diminuant l'acidité afin se rapprocher des pH physiologiques.

Par ailleurs, les données thermodynamiques sur les systèmes Pa(V)-Cit, Pa(V)-NTA, An(III)-DTPA, Pu(IV)-DTPA-NTA pourront être complétées par des données structurales, expérimentales et théoriques. Des mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X sur des échantillons impliquant les isotopes ^{231}Pa , ^{248}Cm , ^{249}Cf , ^{239}Pu permettront la détermination des distances actinide-oxygène et actinide-azote dans les différents complexes avec les acides organiques cités. Ces distances pourront être confrontées à celles issues d'optimisation de géométrie par calculs DFT sur ces mêmes systèmes. La collection de données thermodynamiques et structurales sur les systèmes actinides-ligands à atomes donneurs mixtes (O, N, voire S) est en effet essentielle à la compréhension du rôle des orbitales 5f dans les caractères ionique et covalent des liaisons chimiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [50KRA] Kraus, K.A.; Moore, G.E.; *J. Chem. Am. Soc.* **1950**, 72, 4293.
- [50SEA] Seaborg, G.T.; James, R. A.; Ghiorso, A.; Morgan, L.O.; *Phys. Rev.* **1950**, 78, 472.
- [54RYD] Rydberg, *J. Arkiv För Kemi* **1954**, 13, 101.
- [56KRA] Kraus, K.A.; Moore, G.E.; *J. Chem. Am. Soc.* **1956**, 78, 2692.
- [57CRO] Crocker, I.H., Can report, CRDC-697, **1957**.
- [58COU] Courtney, R.C.; Gustafson, R.L.; Chaberek, S.; Martell, A.E.; Martell J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2121.
- [60GUI] Guillaumont, R.; Muxart, R.; Bouissières, G.; Haissinsky, M.; *J. Chim.Phys.-Chim. Biol.* **1960**, 1019
- [61STA] Sary, J. Prasilova, J. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17, 361.
- [62GAL] Galateanu, I.; Laptiskii, A. V., *Soviet Radiochem.* **1962**, 4, .371.
- [62HAI] Haissinsky, M.; Pluchet, E. *J. Chim.Phys.- Chim. Biol.* **1962**, 608.
- [62MOE] Moeller T.; Thompson, L.C. *J. Inor. Nucl. Chem.* **1962**, 24, 499.
- [62MOS] Moskvina, A.J.; Khalturin, G.; Gel'man, A., D.; *Radiokhimiya* **1962**, 4, 162.
- [62STA] Starý, J., Balek, V., *Chem.Commun.* **1962**, 27, 809.
- [63BYD] Bydalek, T. J.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 678.
- [63LAP] Laptiskii, A.V.; Galateanu I.; *Soviet Radiochem.* **1963**, 5, 298.
- [63MARa] Margerum, D. W.; Rorabacher, D. B.; Clarke, J. F. G.; *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 668.
- [63MARb] Margerum, D. W.; Bydalek; *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 668.
- [63PEA] Pearson, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- [64CAR] Carey, G.H.; Bogucki, R.F.; Martell, A.E.; *Inorg. Chem.* **1964**, 9, 1288.

- [64WEA] Weaver, B.; Kappelman, F.A. ORNL-3559, August, **1964**.
- [65BAY] Baybarz, R. D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 1831.
- [65GUI] Guillaumont, R.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1965**, 132.
- [66BUK] Bukhsh, A.V.; Flegenheimer, J.; Hall, F. M.; Maddock, A. G.; Ferreira de Miranda, C.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 421.
- [66GAL] Galateanu, I., *Can. J. Chem.* 1966, 44, 647.
- [66GUIa] Guillaumont R.; Thèse, Université de Paris, **1966**.
- [66GUIb] Guillaumont R.; Contribution à l'étude des espèces ioniques de protactinium en solution aqueuse, *Revue de Chimie minéral*, Tome 3, **1966**, 339
- [66LIL] Liljenzin, J.O.; Rydberg, J.; Actes du colloque international sur la Physico-chimie du protactinium, **1966**, 44, 647.
- [67AND] Anderegg, G.; *Helv. Chim. Acta.* **1967**, 50, 2333.
- [67CAR] Carey, G.H.; Martell, A.E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2859.
- [67GUI] Guillaumont, R.; Muxart, R. ; Boussières, G. « Solvent extraction of hydro and acido-complexes in the presence of a chelating agent. The phosphato- and trichloroaceto-complexes of pentavalent protactinium” in *Solvent Extraction Chemistry*; Dyrssen, D.; Liljenzin, J.O.; Rydberg, J. Wiley, New York, **1967**.
- [68CAR] Carrère, J. P. Diplôme d'Etude Supérieures, Université de Paris V, France, **1968**.
- [68GUIa] Guillaumont, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 5, 1956.
- [68GUIb] Guillaumont, R.; Boussières, G.; Muxart, R.; *Actinides Rev.* **1968**, 1, 135.
- [68LEB] Lebedev, I.A.; Filimonov, V.T.; Shalinets A.B.; Yakovlev, G.N. *Radiokhim.* **1968**, 10, 93.
- [69DEL] Delle Site, A.; Baybarz, R.D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, 31, 2201.

- [69DES] Desiré, B. ; Hussonnois, M.; Guillaumont, M.; C.R. Acad. Sc. Paris. **1969**, t.269, 269.
- [69GUI] Guillaumont, R.; Ferreira de Miranda, C.; Galin, M.; C.R. Acad. Sc. Paris, **1969**, t. 268, 140.
- [69SHI] Shiokawa, T.; Kikuchi, M.; Omori, T. *Inorg Nucl. Chem. Lett.* **1969**, 5, 105.
- [70BAY] Bayat, I.; KFK, 1291, **1970**.
- [70CLE] Cleveland, J.M.; The Chemistry of Plutonium, Gordon & Breach, Paris, **1970**.
- [70EBE] Eberle, S.H. Wede, U. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 109.
- [71BRA] Brandau, E.; *Inorg. Nucl. Chem. Let.* **1971**, 7, 1177.
- [71EBE] Eberle, S.H.; Paulm, M.T.; *J. Nucl. Chem.* **1971**, 33, 3067.
- [71MOSa] Moskvina, A.I.; *Radiokhimiya* **1971**, 13, 575.
- [71MOSb] Moskvina, A.I.; *Radiokhimiya* **1971**, 13, 641.
- [71SHA] Shalinets, A.B.; *Radiokhimiya*. **1971**, 13, 566.
- [71ROZ] Rozenkevich, N. A.; D'yachkova, R. A.; Spitsyn, V. I.; *Soviet Radiochem.* **1971**, 13, 925.
- [72COS] Costanzo, D.A.; Biggers, R.E.; Bell, J.T.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35, 609.
- [72BELa] Bell, J.T.; Costanzo, D.A.; Biggers, R.E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35, 623.
- [72BELb] Bell, J.T.; Coleman, C. F.; Costanzo, D.A.; Biggers, R.E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35, 629.
- [72EBE] Eberle, S.H.; Moattar, F. J. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, 8, 265.
- [72MET] Métivier, H.; Guillaumont, R.; *Radiochem. Radioanal. Lett.* **1972**, 10,27.
- [72PISa] Piskunov, E. M.; Rykov, A.G.; *Radiokhim.* **1972**, 14, 638.
- [72PISb] Piskunov, E. M.; Rykov, A.G.; *Radiokhim.* **1972**, 14, 641.

- [72PISc] Piskunov, E. M. Rykov, A. G. *Radiokhim.* **1972**, 14, 332.
- [72STO] Stober, H. KFK-1657 **1972**.
- [72MET] Metivier, H., Guillaumont, R. *Radiochem. Radioanal. Lett.* **1972**, 10, 239.
- [73COS] Costanzo, D. A.; Biggers, R.E; Bell, J.T. *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1963**, 35, 609.
- [73BELa] Bell, J.T.; Costanzo, D. A.; Biggers, R.E. *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1963**, 35, 623.
- [73BELb] Bell, J.T.; Coleman, C. F.; Costanzo, D. A.; Biggers, R.E. *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1963**, 35, 629.
- [74HUB] Hubert, S.; Hussonnois, M.; Brillard, L.; Goby, G.; Guillaumont, R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, 36, 2361.
- [74MEN] Mentasti, E.; Pelizzetti, E.; Saini, G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1944.
- [74MUX] Muxart, R.; Guillaumont, R.; Compléments au Nouveau Traité de Chimie Minéral, Masson, **1974**.
- [75LAG] Lagrande, J.; Lagrange, P.; *C. R. Acad. Sc. Série C.* **1975**, t. 280, 423.
- [75OHY] Ohyoshi, E.; Oda, J.; Ohyoshi, A.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 227.
- [76HAR] Harris, W.R.; Martell, A.E.; *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 713.
- [76PAC] Pachauri, O.P.; Tandon, J.P.; *Mh. Chem.* **1976**, 107, 991.
- [79HOR] Horrocks, W. D.W.; Sudnick, D.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 334.
- [79LET] Letkeman, P.; Martell, A. E.; *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1284.
- [79STO] Stokes, R. H. *Thermodynamics of solutions in Activity coefficients in electrolyte solutions*, Pytkowicz, R. M.. CRC Press, Boca Raton **1979**, vol. 1, p.1.
- [80BEI] Beitz, J.V.; Hessler, J.P.; *Nucl. Technol.* **1980**, 51, 169.
- [80MIO] Mioduska, M. *Talanta* **1980**, 27, 299.

- [80VAN] Vaňura, P., Kuča, L., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1980**, 45, 41.
- [81PER] Perfil'ev, V.A.; Poluektov, N.S.; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* **1981** 256, 101.
- [82AND] Anderegg, G.; *Pure & Appl. Chem.* 1982, 54, 2693.
- [82INO] Inoue, Y., Tochiyama, O., Takahashi, T. *Radiochim. Acta*, **1982**, 31 197-199, 256.
- [83MIC] Micskei, K., Debreczeni, F.; Nagypal. I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983** 1335.
- [84BOU] Bouhlassa, S.; Guillaumont, R.; *J. Less Common Met.* **1984**, 99, 125.
- [84DUF] Duffield, J. R.; May, P. M.; Williams, D. R.; *J. Inorg. Biochem.* **1984** 20, 199.
- [85SEV] Sevost'yanova, E. P.; *Soviet. Radiochem.* **1985**, 27, 20.
- [85SÖH] Söhnel, O.; Notvotny, P.; Densities of aqueous solutions of inorganic Substances, Elsevier, Amsterdam, **1985**.
- [87CAP] Capone, S.; Robertis, A.D.; Stefano, C.D.; Sammartano, S.; Scarcella, R. *Talanta* **1987**, 34, 593.
- [88BEI] Beitz, J.V.; Bowers, D.L.; Doxtader, M.M.; Maroni, V.A.; Reed, D.T.; *Radiochim. Acta.* **1988**, 44/45,87.
- [88LEE] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G.; *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785.
- [89BEI] Beitz, J.V.; *Radiochim. Acta.* **1989**, 52/53, 35.
- [89KIN] Kinard, W. F.; Grant, P. M.; Baisden, P. A.; *Polyhedron.* **1989**, 8, 2385.
- [89POC] Poczynajło, A., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1989**, 134, 97.
- [89RIZ] Rizkalla, E.N.; Sullivan J.C.; Choppin G.R.; *Inorg. Chem.* **1989**, 28 909.
- [90AIM] Aime, S.; Botte, M.; *Inorg. Chim. Acta.* **1990**, 177, 101.
- [90ARE] Arena, G.; Contino, A.; Musumeci, S.; Purrelo, R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3383.

- [90NIT] Nitsche, H. Becraft, K.; LBL-28821, **1990**.
- [90RIZ] Rizkalla, E.N.; Nectoux, F.; Dabos-Seignon S.; Pagés, M.; *Radiochim. Acta*. **1990**, 51, 151
- [92RYD] Rydberg, J.; Sekine, G. R.; Principles and Practices of Solvent; Rydberg, J.; T. Musikas, C.; Choppin, Extraction; Eds. Marcel Dekker, New York, **1992**.
- [92WIM] Wimmer, H.; Kim, J. I.; Klenze, R.; *Radiochim. Acta* **1992**, 58-59, 165.
- [93ADL] Adloff, J. P.; Guillaumont, R. Fundamentals of Radiochemistry; CRC press, Florida, **1993**.
- [93BEC] Becke, A.D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [94FAN] Fanghänel, T.; Kim, J.I.; Paviet, P.; Klenze, R.; Hauser, W.; *Radiochim. Acta*, **1994**, 66/67, 81.
- [94GIF] Giffaut, E.; Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, **1994**.
- [94GRA] Gray, S.A.; Stradling, G.N.; Pearce, M.J.; Wilson, I.; Moody, J.C.; Burgada, R.; Durbin, P.W.; Raymond, K.N.; *Radiat. Prot. Dosimet.* **1994**, 53, 319.
- [94HAR] Harris, W.R.; Chen, Y.; Wein, K.; *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4991.
- [94KIM] Kimura, T.; Choppin, G.R.; *J. Alloys Compd.* **1994**, 213, 313.
- [94PAQ] Paquet, F.; Métivier, H.; Masse, R.; *Radioprotection* **1994**, 29, 387.
- [95ALM] Almahamid, I.A.; Becraft, K.; Nitsche, H.; *Radiochim. Acta* **1995**, 68, 63.
- [95FAN] Fanghänel, T.; Kim, J.I.; Klenze, R.; Kato, Y.; *J. Alloys Compd.* **1995**, 225, 301.
- [95HEN] Henge-Napoli, M.H.; Archimbaud, M.; Ansoborlo, E.; Métivier, H.; Gourmelon, P.; *Int. J. Radiat. Biol.* **1995**, 68, 389.
- [95OLE] Olesik, J.W.; Kinzer, J.A.; Olesik, S.V.; *Anal. Chem.* **1995**, 67, 1.

- [97ALL] Allard, B.; Banwart, A.; Bruno, J.; Ephrain, J. H.; Grauer, R.; Grenthe I.; Hadermann, J. Modelling in aquatic chemistry, Grenthe I.; Puigdomenech I. OECD publication, Paris, **1997**.
- [97AND] Anderko, A.; Lencka, M.M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1932.
- [97DEL] Delgado, R. ; Figueira, M.; Quintino, S.; *Talanta*. **1997**, 45, 451.
- [98BEN] Benazeth, S.; Purans, J.; Chalbot, M-C., Nguyen-Van-Duong, M.M.; Nicolas, L.; Keller, F.; Gaudemer, A.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3667.
- [98PAQ] Paquet, F.; Ramounet, B.; Henge-Napoli, H.M.; Metivier, H.; Gourmelon, P.; *Radiat. Prot. Dosimet.* **1998**, 79, 467.
- [98STR] Stradling, G.N.; *J. Alloys. Cmpd.* **1998**, 271-2973, 72.
- [99MAR] Martin, R.C.; Knauer, J.B.; Balo, P.A.; Production, Distribution, and Applications of Californium-252 Neutron Sources, ORNL, **1999**.
- [00KOK] Kok, W.; *Chromatographia* **2000**. 51, 1.
- [00MON] Mondry, A.; Straynowich, P.; *Polyhedron* **2000**, 19, 717.
- [01GAR] Garnier-Laplace, J.; Roussel-Debet, S.; Fiche radionucléide, Américium 241 et environnement, **2001**, 547.
- [01LEM] Lemire, R. J.; Fuger, J.; Nitsche, H.; Potter, P.; Rand, M. H.; Rydberg, J.; Spahiu, K.; Sullivan, J. C.; Ullman, W. J.; Vitorge, P. ; Wanner, H. Chemical thermodynamic of neptunium and plutonium, Elsevier, OCDE, Paris, **2001**.
- [01NEC] Neck, V.; Kim, J.I.; *Radiochim. Acta.* **2001**, 89, 1.
- [02ISS] Document du CEA : le cycle du combustible nucléaire : ISSN-1637-5408, **2002**.
- [03CAO] Cao, X. Y., Dolg, M. and Stoll, H. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 487.
- [03GOR] Gorden, A.E.V.; Xu J.; Raymond, K.N.; *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4207.

- [03GUI] Guillaumont, R.; Fanghanel, T.; Fuger, J.; Grenthe, I.; Neck, V.; Palmer, D.A.; Rand, M.H. Update on the Chemical thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Elsevier, OCDE, Amsterdam, **2003**.
- [03JAU] Jaussaud, C. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, **2003**.
- [03KRY] Krylov, S. N.; Berezovski, M. *Analyst*. **2003**, 128, 571.
- [04BOU] Boukhalfa, H. ; Reilley, S.D.; Smith, W.H.; Neu, P.; *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5816.
- [04DEL] Delorme, A. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, **2004**.
- [04GAU] Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, J.A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J. M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H. P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J.A.; Gaussian 03, revision D.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.
- [04HAR] Harris, D. Exploring *Chemical Analysis*, Freeman, W. H.; 3^{ème} édition, **2004**.
- [04SON] Sonke, J. E.; Salters, V. J. M. *Analyst*. **2004**, 129, 731.
- [04VAL] Valeur, B. Fluorescence Moléculaire, De Boeck & Larcier s.a., Bruxelles, Belgique, **2004**.

- [04YAN] Yanes, E. G.; Miller-Ihli, N.J.; *Spectrochim. Acta B.* **2004**, 59, 883.
- [05AND] ANDRA, Les recherches de l'Andra sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue, Ed. Les rapporteurs, **2005**.
- [05BAI] Bailey E.H.; Mosselmans J.F.W.; Schofield P.F. *Chem. Geol.* **2005**, 216, 1.
- [05BUN] Bunzli, J.C.G.; Piguet, C.; *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34(12) ,1048.
- [05HUM] Hummel, W.; Anderreg, G.; Rao, L.; Puigdomenech, I.; Tochiyama, O. Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected Organic Ligand; Monpean, F.J. Illemasène, M., Perrone, J. EDS., Elsevier B. V. Amsterdam, **2005**.
- [05LEN] Le Naour, C.; Trubert, D.; Di Giandomenico, M. V.; Fillaux, C.; Den Auwer, C.; Moisy, P.; Hennig, C.; *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9542.
- [05VER] Vercouter, T.; Thèse, Université Evry Val d'Essonne, Evry, France, **2005**.
- [06ARI] Arisaka, M.; Kimura, T; Nagaishi, R; Yoshida, Z.; *J. Alloys Compd*, **2006**, 408, 1307.
- [06CLA] Clark, D.LJ.; Hecker, S.;Jarvinen, G.D.; Neu, M.P. *Plutonium in the Chemistry of the Actinides and Transactinide Elements*; Morss, L. R.; Edelstein, Fuger. Springer, Netherlands, **2006**, Vol.2, p 813.
- [06CHO] Choppin G.R.; Thakur, P.; Mathur, J. N.; *Inorg. Chem.*, **2006**, 250, 936.
- [06DUR] Durbin, P.W. *Actinides in Animals and Man in The Chemistry of the Actinide and Transactinides Elements (Third Edition)*. Morss, R.L.; Edelstein, N.M.; Fuger, J. eds. Springer, **2006**, Vol. 5, p 3339.
- [06MYA] Myasoedov B. F.; Kirby, H. W.; Tananaev, I. G. *Protactinium in The Chemistry of the Actinide and Transactinides Elements (Third Edition)*. Morss, R.L.; Edelstein, N.M.; Fuger, J.; ed. Springer, 2006, Vol. 3, p 1397.

- [06FEL] Felmy, A. R.; Cho, H.; Dixon, D. A.; Xia, Y.; Hess, N. J.; Wang Z.; *Radiochim. Acta.* **2006**, 94, 205.
- [06HAI] Haire, R.G.; *Californium in The Chemistry of the Actinide and Transactinides Elements (Third Edition)*. Morss, R.L.; Edelstein, N.M.; Fuger, J. ed. Springer, **2006**, Vol. 3, p 1499.
- [06LUM] Lumetta, G.J.; Thompson, M.C.; Penneman, R.A.; Eller, G.P.; *Curium in The Chemistry of the Actinide and Transactinides Elements (Third Edition)*. Morss, R.L.; Edelstein, N.M.; Fuger, J.; ed. Springer, **2006**, Vol. 3, p 1397.
- [06MAT] Mathur, J.N.; Thakur, P.; Francis, A. J.; Choppin, G. R.; *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8025.
- [06MUL] Muller, D.; Houpert, P.; Henge-Napoli, M.H.; Metivier, H.; Paquet, F.; *Radioprotection* **2006**, 41, 413.
- [06RUN] Runde, W.H.; Schultz, W.W.; *Americium in The Chemistry of the Actinide and Transactinides Elements (Third Edition)*. Morss, R.L.; Edelstein, N.M.; Fuger, J. ed. Springer, **2006**, Vol. 2, p 1265.
- [07AMB] Ambard, C.; Thèse, Université Paris Sud, Orsay, **2007**.
- [07CHO] Choppin, G. R.; Thakur, P.; Mathur, J. N.; *C.R. Chim.* **2007**, 10, 916.
- [07DIG] Di Giandomenico M.V.; Thèse, Université Paris Sud, France, **2007**.
- [07MAD] Madic, C.; Boullis, B.; Baron,P.; Testard F.; Hudsonc, M.J.; Liljenzin J.O.; Christiansen B.; Ferrando M.; Facchini A.; Geist A.; Modoloi, G.; Espartero A.G.; De Mendozak, J. *J. Alloys Compd*, **2007**, 444-445, 23.
- [07MAT] Mathur, J. N.; Cernochava, K.; Choppin, G. R.; *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 1785.
- [07NIL] Nilsson, M.; Nash, K.L.; Review Article : Solvent Extraction and Ion Exchange, **2007**, 360, 3671.
- [07THA] Thakur, P.; Mathur, J.N.; Moore, R.C.; Choppin, G.R.; *Inorg. Chim. Acta.* **2007**, 360, 3671.

- [07THU] Thuery, P.; *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 2307.
- [07WAL] Walther, C.; Habilitation à Diriger des Recherches, Université Johannes Gutenberg de Mayence, **2007**.
- [08BONa] Bonin L.; Cote G.; Moisy P. *Radiochim. Acta.* **2008**, 96, 145.
- [08BONb] Bonin, L.; Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, **2008**.
- [08SIB] Siboulet, B.; Marsden C. J.; Vitorge P. *New J. Chem.* **2008**, 32, 2080.
- [08PHI] Philippini, V.; Vercoüter, T.; Aupiais, J.; Topin, S.; Ambard, C.; Chausse, A.; Vitorge, P.; *Electrophoresis* **2008**, 29, 2041.
- [08SERa] Serandour, A. L.; Gremy, O.; Frechou, M.; Renault, D.; Poncy, J. L.; Fritsch P. *Radiat. Res.* **2008**, 170, 208.
- [08SERb] Serandour, A. L.; Fritsch, P. *Radioprotection.* **2008**, 43, 239.
- [09BON] Bonin, L.; Guillaumont, D.; Jeanson, A.; Den Auwer, C.; Grigorien, M.; Berthet, J.C.; Hennig, C.; Scheinost, A.; Moisy P.; *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3943.
- [09DIG] Di Giandomenico M. V., Le Naour, C. *Inorg. Chim. Acta.* 2009, 362, 3253.
- [09HER] Hérés, X.; Sorel, C.; Miguiditchian, M.; Camès, B.; Hill, C.; Bisel, I.; Espinoux, C.; Eysseric, D.; Baron, P.; Lorrain, B.; Results of recent counter-current tests on An(III)/Ln(III) separation using TODGA extractant. Proceedings of GLOBAL 2009, France, September 6-11; **2009**, 9384.
- [09NIL] Nilsson, M.; Nash, K.L.; Solvent Extraction and Ion Exchange, **2009**, 27, 354.
- [09SIL] Silva, A.M.M.; Kong, X.L.; Hider, R.C.; *Biometals* **2009**, 22, 771.
- [09THA] Thakur, P., Pathak, P.N., Choppin, G.R. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 179.
- [09TOPa] Topin, S.; Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, **2009**.

- [09TOPb] Topin, S.; Aupiais J.; Moisy P.; *Electrophoresis* **2009**, 30, 1747.
- [09TOPc] Topin, S.; Aupiais J.; Baglan N.; Vercouter, T.; Vitorge, P.; Moisy P.; *Anal. Chem.* **2009**, 81, 5354.
- [10BRU] Brunel, B. Rapport de stage master, Université Montpellier 2, Montpellier **2010**.
- [10FED] Fedosseev, A.M.; Grigoriev, M.S.; Budantseva, N.A.; Guillaumont, D.; Le Naour, C.; Simoni, E.; Den Auwer, C.; Moisy, P.; *C.R. Chimie* **2010**, 13, 839.
- [10JIA] Jiang, C.; Armstrong, D.W.; *Electrophoresis* **2010**, 31, 17.
- [10MENa] Mendes, M.; Hamadi, S.; Le Naour, C.; Roques, J.; Jeanson, A.; Den Auwer, C.; Moisy, P.; Topin, S.; Aupiais, J.; Hennig, C.; Di Giandomenico M. V. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 9962.
- [10MENb] Mendes, M. Thèse, Université Paris Sud, France, **2010**.
- [10PET] Petit, J.; Aupiais, J.; Topin, S.; Geertsen, V.; Beaucaire, C.; *Electrophoresis*. **2010**, 31, 355
- [10RUD] Rudisill, T. S.; Kysel, E. A.; SRNL-STI-**2010**-00502
- [10TOP] Topin S.; Aupiais J.; Baglan N.; *Radiochim. Acta* **2010**, 98, 71.
- [11HEL] Heller, A.; Barkleit, A.; Bernhard, G. *Chem. Res. Toxicol.* **2011**, 24, 193.
- [11TIA] Tian, G.; Martin, L.R.; Zhang, Z.; Rao, L.; *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3087.
- [12AGA] Agata, E.; Hania, P.R.; Bejaoui, S.; Sciolla, C.; M.H.C.; Herlet, N.; Jankowiak, A.; Klaassen, F.C.; Klaassen, F.C.; Bonnerot, J.M.; *Nucl. Eng. Des.* **2012**, 242, 413.
- [12BRI] Bridge, N. J.; Roy L. E.; Klug C. L.; SRNL-TR-2011-00185
- [12BRO] Brown, M. A.; Paulenova, A.; Gelis, A. V. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7741.
- [12DES] De Sio, S.; Fillaux, C.; Guillaumont, D.; Den Auwer, C.; Sorel, C.; Bossé, E.; Moisy, P.; Conférence à Pu Future **2012**.

- [12HUD] Hudson, M.J.; Harwood, L.M.; Laventine, D.M.; Lewis, F.W. *Inorg. Chem.* **2012**, dx.doi.org/10.1021/ic3008848.
- [12MOI] Moisy, P.; communication personnelle.
- [12SUP] http://www.igz.ch/f/puebersicht_f.asp?action=download&fileid=8575
- [12TEL] Tella, M.; Potrovski G. S. *Chem. Geol.* **2012**, 292, 57.

ANNEXES

ANNEXE A : Approche électrostatique de la thermodynamique des solutions aqueuses

Description de l'équilibre thermodynamique

D'une manière générale, la réaction entre c molécules C et d molécules D par la réaction entre a molécules A et b molécules B s'écrit selon l'équilibre suivant :



L'équilibre va spontanément évoluer dans un sens ou dans l'autre afin d'obtenir l'énergie libre de Gibbs, G , minimal ($G = \sum_i n_i \cdot \mu_i$) [79STO]. n_i est le nombre de moles de chaque espèce et μ_i leur potentiel chimique défini de la façon suivante :

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \ln a_i \quad (\text{A-2})$$

μ_i^0 est, par définition, le potentiel chimique de l'espèce i dans les conditions standard, R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) et a_i l'activité ionique de celle-ci.

Lorsque l'équilibre est atteint, l'énergie libre du système ne varie plus ($dG = 0$). Ceci appliqué à l'équilibre (A-1), en utilisant la relation A-2, se traduit par l'équation (A-3).

$$0 = c \cdot \mu_C^0 + d \cdot \mu_D^0 - b \cdot \mu_B^0 - a \cdot \mu_A^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K^0 \quad (\text{A-3})$$

D'où la loi d'action de masse postulée par Guldberg et Waage (1864) :

$$K^0 = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}\right) \quad (\text{A-4})$$

K^0 est par définition la constante thermodynamique à l'état standard.

Ecart à l'idéalité

Une solution infiniment diluée est dite idéale. Alors, l'activité ionique d'une espèce peut être considérée égale à sa concentration (molaire ou molale). Expérimentalement, cette condition ne peut être satisfaite, un facteur de proportionnalité (γ_i), appelé coefficient d'activité, est alors introduit (éq. A-5). La valeur de γ_i , toujours comprise entre 1 et 0, dépend de la force ionique (éq. A-6) et tend vers 1 lorsque le milieu est infiniment dilué.

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (\text{A-5})$$

m_i est la concentration de l'espèce i en unité molale (mol.kg^{-1}). Elle est, contrairement à la concentration en molaire, indépendante de la pression et de la température.

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

z_i est la charge individuelle de chaque espèce en solution.

La loi d'action de masse, appliquée à l'équilibre (A-1), s'écrit rigoureusement :

$$K^0 = \frac{(\gamma_C)^c (\gamma_D)^d}{(\gamma_A)^a (\gamma_B)^b} \cdot \frac{(m_C)^c (m_D)^d}{(m_A)^a (m_B)^b} = \frac{(\gamma_C)^c (\gamma_D)^d}{(\gamma_A)^a (\gamma_B)^b} \cdot K_{(m)} \quad (\text{A-7})$$

Les coefficients d'activité sont rarement connus. Expérimentalement, les constantes d'équilibre sont déterminées en fixant la force ionique afin de maintenir le rapport des coefficients d'activité constant. Les concentrations sont généralement exprimées en unité molaire (mol.L^{-1}) et non molale (mol.kg^{-1}). Les constantes d'équilibres ainsi définies, appelées constantes apparentes, s'écrivent de la façon suivante :

$$K_{(M)} = \frac{[m_C]^c [m_D]^d}{[m_A]^a [m_B]^b} \quad (\text{A-8})$$

$[i]$ est la concentration de chaque espèce en mol.L^{-1} .

Les valeurs des constantes apparentes ne sont valables que pour une force ionique, une température et une pression donnée. Les constantes définies selon les relations A-7 et A-8 sont liées par un facteur de conversion molale-molaire (voir §. conversion molaire-molale).

Grandeurs thermodynamiques

D'après la loi d'action masse (A-4), une réaction chimique peut être caractérisée par la variation d'enthalpie libre standard ΔG^0 qui est reliée à la variation d'entropie ΔS^0 standard et la variation d'enthalpie standard ΔH^0 par les relations :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{A-9})$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right)_p = \frac{-\Delta H^0}{T^2} \quad (\text{A-10})$$

$$\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right)_p = -\Delta S^0 \quad (\text{A-11})$$

La combinaison des expressions A-4 et A-10 conduit à la relation de Van't Hoff :

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{-\Delta H^0}{RT^2} \quad (\text{A-12})$$

ou, en admettant que la constante K varie très peu avec la pression,

$$\left(\frac{d\Delta G^0}{dT^2}\right)_p = \frac{-\Delta H^0}{T^2} \quad (\text{A-13})$$

Pour établir les variations de $\ln(K)$ avec la température, il est nécessaire d'intégrer l'équation de Van't Hoff, donc de connaître les variations de ΔH^0 avec T, ce qui est rarement le cas. Des approximations sont donc indispensables. En faisant intervenir la variation de la capacité calorifique standard à pression constante, reliée aux dérivées partielles de ΔH^0 et ΔS^0 par :

$$\Delta C_p^0 = \left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial \Delta S^0}{\partial T}\right)_p \quad (\text{A-14})$$

L'expression de $\ln(K)$ se met sous la forme :

$$\ln K(T) = \ln K^0(T_0) + \frac{\Delta H^0(T_0)}{Rl} \left(\frac{1}{T_0} \cdot \frac{1}{T}\right) - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \Delta C_p^0 dT + \frac{1}{R} \cdot \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT \quad (\text{A-15})$$

Où T_0 représente la température de référence (298,15 K).

Les variations de la capacité calorifique (ΔC_p) avec la température étant rarement connues, pour un équilibre en solution aqueuse, sur un domaine de température limité, des approximations sont souvent utilisées :

- la variation de la capacité calorifique avec la température est constante ($\Delta C_p = \text{cst}$) ce qui conduit à l'expression :

$$\ln K(T) = \ln K^0(T_0) + \frac{\Delta H^0(T_0)}{Rl} \left(\frac{1}{T_0} \cdot \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta C_p^0}{R} \left[\left(\frac{T_0}{T}\right) - 1 + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right] \quad (\text{A-16})$$

- la capacité calorifique ne varie pas avec la température ($\Delta C_p = 0$), ce qui permet d'écrire

$$\ln K(T) = \ln K^0(T_0) + \frac{\Delta H^0(T_0)}{Rl} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{A-17})$$

Modèle de correction de force ionique

Dans ce paragraphe, ne seront proposés que des modèles simples permettant de rendre compte de l'influence de la force ionique sur les coefficients d'activité et donc implicitement sur les constantes d'équilibre. Seules trois modèles impliquant des interactions ioniques seront évoquées, utilisable sur des domaines de concentration limités. Cette présentation succincte n'est pas exhaustive. Les modèles proposés reposent sur les diverses interactions de type électrostatique que peut subir un ion en solution par la présence d'espèce de charge opposée.

- *Modèle de Debye-Hückel*

La théorie de DebyeHückel prend en compte les interactions électrostatiques des ions de charges opposées, en assimilant chaque espèce chargée à une charge ponctuelle. La loi qui permet de corrélérer l'activité d'une espèce i de charge z_i à la force ionique I du milieu s'écrit :

$$\log \gamma_i = -z_i^2 A \sqrt{I} \quad (\text{A-18})$$

Où A est le coefficient de Debye-Hückel. En milieu aqueux, pour une température de 25°C et sous une pression d'une atmosphère, ce coefficient prend la valeur $0,509 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ [01LEM].

Cette loi limite ne s'applique que pour une force ionique qui n'excède pas $0,01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ pour des électrolytes 1:1.

Afin d'étendre ce modèle à des force ioniques plus élevées (jusqu'à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ pour des électrolytes 1:1), l'équation (A-19) a été modifiée en prenant en compte le rayon effectif de l'ion solvaté a_i :

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \frac{A \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} = -z_i^2 D_{\text{DH}} \quad (\text{A-19})$$

B est un second coefficient de Debye-Hückel, dépendant essentiellement de la température, de la pression et de la constante diélectrique de l'eau. Pour une température de 25°C, ce coefficient prend la valeur $3,284 \cdot 10^9 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{-1}$ [01LEM]. Le terme a_i représente la distance minimal d'approche qui peut être comprise entre 0,3 et 1,1 nm selon la taille et la charge de l'ion. Aux très grandes dilutions, les ions sont assimilables à des charges ponctuelles et l'équation (A-19) est équivalente à l'équation (A-18).

La théorie de Debye-Hückel s'applique aux solutions aqueuses diluées. Elle ne tient compte que des interactions à longue distance entre les ions. Pour étendre le domaine d'utilisation de ce modèle, des extensions ont été proposées afin de tenir compte des interactions à courte distance entre les ions de charges opposées.

- *Modèle de Davies*

Dans ce modèle, un terme correctif supplémentaire, purement empirique, est introduit dans l'équation de Debye-Hückel, afin de pallier l'écart observé expérimentalement lorsque la force ionique augmente :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad (\text{A-20})$$

Mais ce modèle ne permet pas d'étendre considérablement le domaine de validité de la loi de Debye-Hückel (jusqu'à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ environ)

- *Théorie des interactions spécifiques (TIS) ou théorie de Brönsted-Guggenheim-Scatchard*

Bien qu'appelée théorie, il s'agit d'une modèle empirique tenant compte des interactions à courte distance entre deux ions de charges opposées. Ce type d'interaction dite spécifique est négligeable entre deux ions de même signe, en raison de la répulsion coulombienne [03JAU]. Guggenheim a modifié l'équation de Debye-Hückel en y ajoutant des termes rendant comptes de ces interactions spécifiques. Ainsi, le coefficient d'activité d'un ion i de charge Z_i s'écrit :

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \cdot D_H(I) + \sum_k \varepsilon_{(i,k)} \cdot m_k \quad (\text{A-21})$$

Dans cette équation, les paramètres $\varepsilon_{(i,k)}$ sont appelés coefficient d'interaction spécifique et sont caractéristiques d'un couple d'ions (i,k). Ils sont nuls lorsque les ions i et k portent des charges de même signe et vérifient la relation :

$$\varepsilon_{(i,k)} = \varepsilon_{(k,i)} \quad (\text{A-22})$$

La somme $\sum_k \varepsilon_{(i,k)} \cdot m_k$ s'étend à tous les ions présents en solution.

Scatchard a fixé de manière empirique le terme de Ba_i à 1,5 à 25 °C ce qui permet de minimiser les variations des coefficients d'interaction spécifique avec la force ionique. En première approximation, les coefficients d'interaction spécifique sont considérés comme indépendants de la force ionique.

Ce modèle est applicable jusqu'à des forces ioniques de l'ordre de 3,5 mol.kg⁻¹ pour un électrolyte de type 1:1 et 1:2.

En considérant la réaction chimique (A-1) en présence d'un électrolyte MX de molalité m, et l'équation de la constante d'équilibre $K_{(m)}$ (A-7), la variation de $\log K_{(m)}$ en fonction de la TIS se met sous la forme :

$$\log K_{(m)} = \log K^\circ + \log \frac{(\gamma_C)^c (\gamma_D)^d}{(\gamma_A)^a (\gamma_B)^b} = \log K^\circ + \Delta z^2 D_H(I) - \Delta \varepsilon^2 \cdot I \quad (\text{A-23})$$

$$\text{avec } \Delta z^2 = c \cdot z_C^2 + d \cdot z_D^2 - a \cdot z_A^2 - b \cdot z_B^2$$

$$\text{et } \Delta \varepsilon = c \cdot \varepsilon(C, M^+ \text{ ou } X^-) + d \cdot \varepsilon(D, M^+ \text{ ou } X^-) + a \cdot \varepsilon(A, M^+ \text{ ou } X^-) + b \cdot \varepsilon(B, M^+ \text{ ou } X^-).$$

En pratique, la représentation des variations de $\log K_{(m)} - \Delta z^2 D_H(I)$ en fonction de la force ionique I est une droite de pente $-\Delta \varepsilon$, dont l'ordonnée à l'origine permet d'accéder à la constante d'équilibre à force ionique nulle K^0 .

Les valeurs des coefficients de Debye-Hückel A et B sont tabulées dans la littérature [01LEM] sous une pression de 1 bar et $0 \leq T \leq 75$ °C. Le paramètre a_i ne variant que très peu pour $\theta < 175$ °C, sa valeur calculée à 25°C a été utilisée pour déterminer la valeur du paramètre Ba_i aux différentes températures (tableau A-1).

T(°C)	A	B($\times 10^{-10}$)	B.a _i
0,00	0,49	0,3247	1,48
5,00	0,49	0,3254	1,49
10,00	0,50	0,3261	1,49
15,00	0,50	0,3268	1,49
20,00	0,51	0,3268	1,49
25,00	0,51	0,3283	1,50
30,00	0,51	0,3291	1,50
35,00	0,52	0,3299	1,51
40,00	0,53	0,3307	1,51
50,00	0,53	0,3325	1,52
60,00	0,54	0,3352	1,53

Tableau A-1 : Valeurs des paramètres A et Ba_i à différentes température.

Grâce aux valeurs consignées dans le tableau A-1, le coefficient de Debye-Hückel D_{DH} , pour une force ionique donnée, peut donc être calculé de façon exacte.

En ce qui concerne les coefficients d'interaction spécifique, supposés indépendants de la force ionique, leurs variations en fonction de la température sont linéaires sur un domaine limité de température ($T < 100^\circ\text{C}$) [94GIF], ce qui permet d'écrire :

$$\varepsilon_{(i,k)}(T) = \varepsilon_{(i,k)}(T_0) + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{T_0} \Delta T \quad (\text{A-24})$$

Conversion molaire-molale

Dans le paragraphe « écart à l'idéalité », il a été signalé que les constantes définies selon les relations A-7 et A-8 sont reliées par le coefficient de conversion molale-molaire p ($p_i = m_i/[i]$) :

$$K_{(M)} = K_{(m)} \cdot p^{a+b-c-d} \quad (\text{A-25})$$

Lorsque la force ionique ne dépasse pas 0,1 M, le facteur p est égal à 1. Mais au-delà, sa valeur varie avec la force ionique. Dans les électrolytes les plus communs, les valeurs du coefficient de conversion se calculent selon la méthodologie de Söhnel et Novotny [85SÖH]. Sinon, la concentration molaire peut être directement convertie en molale par la relation (A-25). L'inverse est également possible par la relation (A-26).

$$[i] = \frac{1000 \cdot \rho \cdot m_i}{1000 + m_i \cdot M} \quad (\text{A-26})$$

$$m_i = \frac{1000 \cdot [i]}{1000\rho + [i] \cdot M} \quad (\text{A-27})$$

est la masse volumique de la solution. Ce paramètre, essentiel pour la conversion, est spécifique à la nature du solvant, de l'électrolyte et de la température. Pour un milieu aqueux binaire, il est possible de calculer la densité de la solution grâce à la relation empirique [85SÖH] :

$$\rho(\theta) = \rho_{\text{H}_2\text{O}}(\theta) + A \cdot [i] + C \cdot [i] \cdot \theta^2 + D \cdot [i]^{3/2} + E \cdot [i]^{3/2} \cdot \theta + F \cdot [i]^{3/2} \cdot \theta^2 \quad (\text{A-28})$$

θ représente la température en degré Celsius, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(\theta)$ la masse volumique de l'eau pure à une température donnée et les paramètres A, B, C, D, E et F sont les paramètres d'ajustement expérimentaux compilés, pour les milieux les plus communs, par Söhny et Novotny [85SÖH]. En milieu perchlorate de sodium, $A = 8,462 \cdot 10^{-2}$, $B = -3,788 \cdot 10^{-1}$, $C = 3,966 \cdot 10^{-3}$, $D = -3,025$, $E = 9,964 \cdot 10^{-2}$ et $F = -1,113 \cdot 10^{-3}$.

Pour une gamme de températures comprises entre 5 °C et 100 °C, la masse volumique de l'eau se calcule par la relation A-29 :

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}(\theta) = 999,65 + 2,043 \cdot 10^{-1}\theta - 6,1744 \cdot 10^{-2} \cdot \theta^{3/2} \quad (\text{A-29})$$

ANNEXE B : Outils expérimentaux

B1 : Mesures de « l'acidité » en solution aqueuse

Remarque : Cette annexe n'est qu'une description succincte des différents potentiels mis en jeu lors de la mesure d'un pH. Elle précise les paramètres qu'il est essentiel de prendre en compte pour effectuer une mesure de pH correct (dans le cadre de notre étude) mais ne décrit pas les théories développées pour expliquer l'origine des potentiels.

Définition :

En solution aqueuse, l'acidité est caractérisée par le pH (potentiel d'hydrogène), qui est l'opposé du logarithme décimal de l'activité ionique de H^+ en solution (a_{H^+}) :

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (B-1)$$

Potentiel de l'électrode indicatrice

Dans notre étude, l'électrode contient une solution de KCl saturée – dont l'activité ionique de H^+ ($a_{H^+}^{int}$) est égale à 10^{-7} – dans laquelle est plongé un couple rédox (Ag/AgCl) (fig. B1-1). La jonction entre la solution interne de l'électrode (solution saturée en KCl) et la solution externe (d'étude) est assurée par une membrane fine en verre.

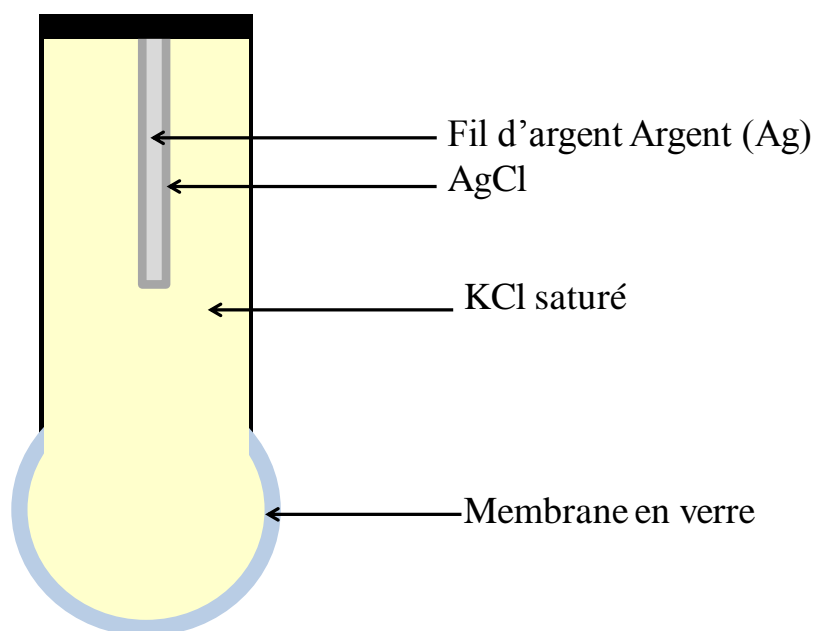


Figure B1-1 : Schéma de l'électrode indicatrice en verre.

A l'intérieur de l'électrode, l'association du couple d'oxydo-réduction Ag/AgCl – rapide et réversible – et de la solution de KCl saturée permet de fixer le potentiel de référence interne de l'électrode (E_{int}^{ref}).

Par ailleurs, la différence entre l'activité ionique de H^+ à l'intérieur l'électrode ($a_{H^+}^{int}$) et l'activité ionique de H^+ de la solution d'étude ($a_{H^+}^{ext}$), crée une différence de potentiel entre les parois interne et externe de la membrane de verre ΔE_M (potentiel de membrane). Elle est définie selon la relation :

$$\Delta E_M = \frac{RT}{nF} \log a_{H^+}^{ext} - \frac{RT}{nF} \log a_{H^+}^{int} = \frac{RT}{nF} (pH^{int} - pH^{ext}) \quad (B-2)$$

Ainsi le potentiel de l'électrode indicatrice E_{ind} est donné selon la relation :

$$E_{ind} = E_{int}^{ref} + \Delta E_M = E_{int}^{ref} + \frac{RT}{nF} (pH^{int} - pH^{ext}) \quad (B-3)$$

Etant donné que le pH à l'intérieur de l'électrode est constant, le potentiel de l'électrode indicatrice peut également s'écrire :

$$E_{ind} = E_{int}^{ref} + \Delta E_M = E_{int}^{ref} + \frac{RT}{nF} pH^{ext} \quad (B-4)$$

A température constante, la valeur de E_{ind} varie linéairement avec le pH de la solution d'étude (pH^{ext}).

Electrode de référence :

Dans notre étude, le potentiel de l'électrode de référence (E_{ref}) est fixé par le couple Ag/AgCl plongé dans une solution de KCl saturée.

Potentiel de jonction :

Le potentiel de jonction est créé par la différence entre le potentiel chimique de la solution interne de l'électrode de référence et le potentiel chimique de la solution d'étude. Il dépend de la nature et de la force ionique des solutions mises en jeu. Quelques exemples de E_j ont été consignés dans le tableau B1-1.

jonction	E _j (mV)	réf
0,1 M HCl 3,5 M KCl	3,1	[04HAR]
0,1 M NaCl 0,1 M KCl	-6,4	
0,1 M NaCl 3,5 M KCl	-0,2	
1 M NaCl 3,5 M KCl	-1,9	
0,1 M NaCl 4,56 M KCl (saturé)	1,7	recalculé
tampon pH 1,679 4,56 KCl (saturé)	3,3	[12SUP]
tampon pH 4,005 4,56 KCl (saturé)	2,6	
tampon pH 7,000 4,56 KCl (saturé)	1,9	
0,1 M HCl 4,56 KCl (saturé)	4,6	
0,1 M KCl 4,56 KCl (saturé)	1,8	
0,01 M HCl 4,56 KCl (saturé)	3,0	

Tableau B1-1 : Tableau de valeurs des potentiels de jonctions mesurés avec différentes interfaces.

Différence de potentiel mesurée :

Expérimentalement, on mesure la différence de potentiel (ΔE) entre l'électrode de référence et l'électrode indicatrice à laquelle il ne faut pas oublier d'ajouter le potentiel de jonction « solution interne de l'électrode de référence|solution d'étude ». Elle est définie selon les relations :

$$\Delta E = E_{\text{réf}} - E_{\text{ind}} + E_j \quad (\text{B-5})$$

$$\Delta E = E_{\text{réf}} - E_{\text{ind}}^{\text{ref}} + \frac{RT}{nF} \text{pH}^{\text{ext}} + E_j \quad (\text{B-6})$$

Etalonnage

Cas 1

La procédure d'étalonnage classique, telle qu'elle est programmée dans la plupart des pH-mètres, se déroule en deux étapes :

1^{ère} étape : Le pH-mètre détermine la différence de potentiel de la solution étalon à pH 7,000 ($\Delta E^{\text{pH}=7,000}$). Ce pH étant également celui de la solution interne de l'électrode indicatrice, $\Delta E^{\text{pH}=7,000}$ est identique pour toutes les températures.

2^{ème} étape : le pH-mètre détermine la différence de potentiel d'une (ou plusieurs) autre(s) solution(s) tampon(s) afin de calculer la pente (= $RT/nF \times$ facteur de correction ; voir éq. B-6)

de $\Delta E=f(\text{pH})$. Cette étape permet de calculer le facteur de correction. Ce dernier est considéré identique pour toutes les températures. Ainsi, quelle que soit la température, le pH-mètre peut associer une valeur de pH à une ΔE mesurée.

Pour utiliser cette procédure d'étalonnage, il est nécessaire que les valeurs des potentiels des jonctions : « KCl saturé|solutions d'étude » et « KCl saturé|solutions étalons » soient suffisamment proches (éq. B-6).

Remarque : L'erreur expérimentale sur la valeur de ΔE a été déterminée égale à 2 mV soit 0,03 unités pH. Considérant cette incertitude, les valeurs des potentiels des jonctions « KCl saturé|solutions d'étude » et « KCl saturé|solutions étalons » ont été considérées identiques pour les mesures d'acidité effectuées aux chapitres II et III. Dans celles-ci, la calibration en pH a été effectuée à l'aide d'un jeu de 3 tampons standards NIST/IUPAC (pH 1,679 ; 4,005 et 7,000) pour déterminer l'acidité de solutions de $(\text{H},\text{Na})\text{Cl}$ 0,1M et $(\text{K},\text{H})\text{NO}_3$ 0,1 M.

Cas 2 : Etalonnage en concentration de protons :

Lorsque que la valeur du potentiel de la jonction « KCl saturé|solution d'étude » est différente de la valeur du potentiel de la jonction « KCl saturé|solutions étalons (commercialisées) », il est préférable d'effectuer les mesures en concentration de protons ($-\log[\text{H}^+] = \text{pcH}$). Ce cas est rencontré dans le chapitre I dans lequel, les mesures ont été effectuées avec une électrode en verre combinée avec une électrode de référence utilisant le couple Ag/AgCl et une solution de NaCl 3,0 M pour mesurer le pH de solution de $(\text{Na},\text{H})\text{ClO}_4$ 3,0 M. Par conséquent, afin de maintenir le potentiel de jonction constant sur la domaine d'acidité balayé, une gamme de solutions tampons a été préparée par un mélange des solutions mères de perchlorate de sodium et d'acides perchloriques dosées, afin d'obtenir des solutions de $(\text{Na},\text{H})\text{ClO}_4$ 3 M à plusieurs concentration de protons connues ($-\log[\text{H}^+] = \text{pcH} = 1,0 ; 2,0 ; 2,5 ; 3,0$ et 3,5). Nous avons donc mesuré la différence de potentiel (ΔE) pour chacune des solutions étalons préparées (tableau B1-2).

pcH	$\Delta E(\text{mV})$
$3,50 \pm 0,03$	$248,1 \pm 2,0$
$2,50 \pm 0,03$	$313,1 \pm 2,0$
$2,00 \pm 0,03$	$341,4 \pm 2,0$
$3,00 \pm 0,03$	$280,6 \pm 2,0$
$2,50 \pm 0,03$	$312,3 \pm 2,0$
$2,00 \pm 0,03$	$340,8 \pm 2,0$
$1,00 \pm 0,03$	$396,3 \pm 2,0$

Tableau B1-2 : Différences de potentiel mesurées à différent pcH ($\mu = 3 \text{ M } (\text{Na},\text{H})\text{ClO}_4$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

La représentation de ΔE en fonction de pcH peut être ajustée par une droite de pente $-59,2$. Cette pente est très proche de la valeur théorique ce qui confirme que E_j est constant.

Pour toutes les solutions $(\text{Na,H})\text{ClO}_4$ 3 M à 25 °C la mesure de ΔE permet de déterminer le pcH grâce à l'équation de la droite d'étalonnage. Les valeurs de pcH sont données avec une incertitude égale à 0,03.

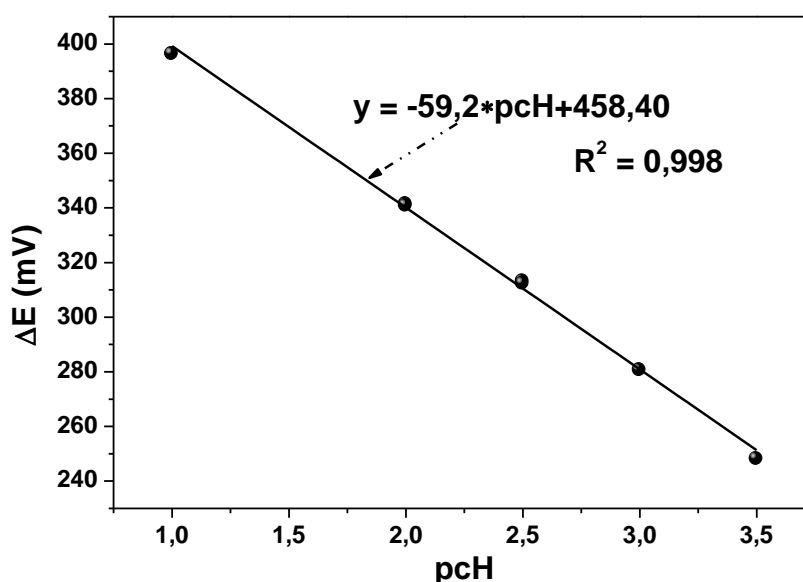


Figure B1-3 : Pente d'étalonnage réalisée avec des solutions tampons $(\text{Na,H})\text{ClO}_4$ 3,0 M.

B2 : Spectrofluorimétrie Laser Résolue en Temps (SLRT)

Principe interaction onde-matière :

La Spectrofluorimétrie Laser Résolue en Temps (SLRT) repose sur les principes qui régissent les interactions rayonnement-matière. Lorsqu'un photon lumineux possède une énergie ($h\nu$) identique ou supérieure à la différence d'énergie (ΔE) entre deux niveaux énergétiques d'un atome, il peut être absorbé par ce dernier. Ce phénomène se traduit par la transition d'un électron d'un niveau d'énergie fondamentale (S_0) vers un niveau d'énergie d'un état excité de même spin ($S_1, S_2 \dots S_n$). L'énergie absorbée est donc égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité ($\Delta E_n = h\nu_n = E_{S_n} - E_{S_0}$). Un atome ne reste que quelques instants dans cet état mais revient très rapidement à son état de plus basse énergie (état fondamental), le plus stable. Pour ce faire, l'énergie est dissipée par des processus radiatifs ou non-radiatifs (fig. B2.1).

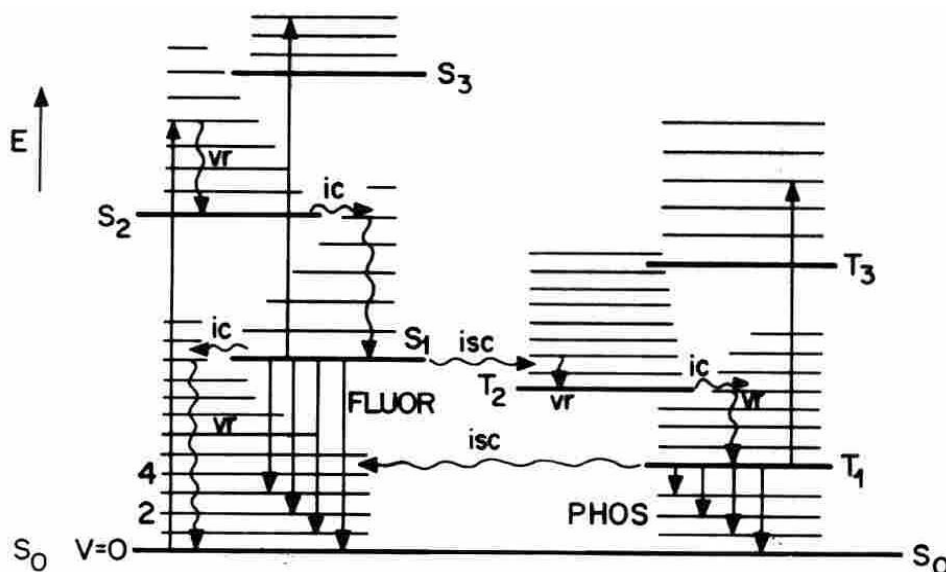


Figure B2-1 : Diagramme de Joblonski.

Le diagramme des niveaux énergétiques et des transitions électroniques représenté figure B2-1 illustre l'ensemble des phénomènes de désexcitation électroniques qui suivent l'excitation laser. Les relaxations vibrationnelles (vr), les conversions internes (ic) et les croisements intersystèmes (isc) sont des processus non radiatifs. Le passage d'un électron d'un niveau vibronique au niveau vibronique de plus basse énergie d'un même état excité est appelé relaxation vibrationnelle. Le passage d'un état excité à un autre état excité de même spin (ex : $S_2 \rightarrow S_1$) est appelé conversion interne alors que le passage d'un état excité à un état excité de spin de multiplicité différente est appelé croisement intersystème (ex : $S_1 \rightarrow T_1$).

Deux types de transitions électroniques radiatives font suite à ces phénomènes, la fluorescence (FLUOR) et la phosphorescence (PHOS). La fluorescence correspond à la transition électronique du premier état excité singulet (S_1) vers l'état fondamental (S_0) par l'émission d'un photon. Ce processus relativement rapide est caractérisé par des temps de vie compris entre 10^{-12} à 10^{-6} s. La phosphorescence est la transition électronique du premier état excité triplet (T_1) à l'état fondamental (S_0) par l'émission d'un photon. Ce phénomène fait suite à un croisement intersystème, et est caractérisé par des durées de vie plus longues ($> 10^{-6}$ s). La fluorescence ou phosphorescence provenant de la transition entre des niveaux excités supérieurs au 1^{er} état excité ($S_2, S_3 \dots S_n$ et $T_2, T_3 \dots T_n$) et l'état fondamental est possible mais beaucoup plus rare. Ces phénomènes entraînent l'émission des rayonnements de très faible intensité, négligés en SLRT.

SLRT :

En spectrofluorimétrie, la longueur d'onde des photons émis dépend de la différence d'énergie entre les niveaux excités S_1 et le niveau fondamental S_0 . La configuration électronique étant propre à chaque atome, la réponse spectrale obtenue après une excitation laser de l'élément permet son identification.

En pratique, une impulsion laser très intense et courte (< 15 ns) excite les atomes de l'échantillon. Le spectre de fluorescence est enregistré après un délai, D_a , pendant un temps L_p (largeur de fenêtre). A chaque longueur d'onde, la fluorescence ($F_\lambda(D_a, L_p)$) ainsi obtenue est décrite par la relation B-7 :

$$F_\lambda(D_a, L_p) = \sum_i F_{0,\lambda,i} \int_{D_a}^{D_a+L_p} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) dt \quad (\text{B-7})$$

où les paramètres $F_{0,\lambda,i}$ et τ_i associés à chaque espèce fluorescente sont déterminés par ajustement des courbes de déclin grâce à des fonctions exponentielles. En considérant que la décroissance de la population de l'état excité suit une loi du 1^{er} ordre quel que soit le mode de désexcitation (radiatif ou non), le temps de vie observable, τ_i , est donné par la relation B-8.

$$\tau_i = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_f + k_{isc} + k_{ic}} \quad (\text{B-8})$$

où k désigne la constante de vitesse de la décroissance globale et k_f , k_{isc} et k_{ic} sont respectivement les constantes de vitesse de la décroissance par : fluorescence, conversion interne et croisement intersystème.

En présence de deux espèces fluorescentes, il est possible choisir sur la longueur d'onde d'excitation (laser accordable) pour privilégier la réponse de l'une par rapport à l'autre.

Aussi, toutes les espèces n'ayant pas le même temps de fluorescence et la durée de l'impulsion laser étant courte, il est possible, d'enregistrer le signal caractéristique d'une seule espèce (sélectivité temporelle) [05BUN]. Par exemple, les molécules organiques insaturées sont souvent fluorescentes, ce qui parasite le spectre d'émission de l'ion métallique étudié. Le temps de vie de fluorescence de celles-ci étant généralement bien plus court que ceux des métaux lourds, il est possible d'éliminer le signal parasite, en choisissant un délai suffisamment grand (fig. B2-2).

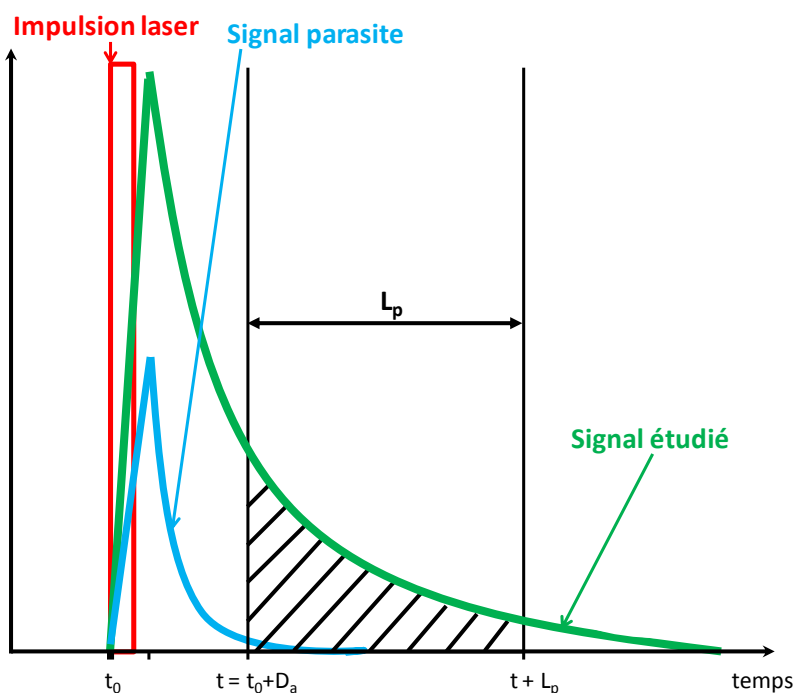


Figure B2-2 : Résolution temporelle ($D_a \approx 3\tau_{\text{par}}$) [05VER] avec τ_{par} temps de vie observable de fluorescence de l'espèce « parasite ».

SLRT et spéciation chimique :

L'environnement chimique affecte le nuage électronique de l'élément en modifiant à la fois, l'énergie de chaque niveau électronique et le gap d'énergie qui les sépare, induisant une modification du spectre de fluorescence. Si le spectre de chaque espèce métallique (ion aquo ou complexe) est connu, par déconvolution, il est possible de connaître les proportions (x_{ML_p}) de chacune d'entre elles, qui dépendent des conditions expérimentales (relation B-9) et des constantes de formation associées aux complexes.

$$\frac{I_{\text{tot}}(\lambda)}{C_M} = \sum_{p=0}^{p_{\text{max}}} (x_{ML_p} \cdot \frac{I_{ML_p}(\lambda)}{C_M}) \quad (\text{B-9})$$

$I_{\text{tot}}(\lambda)$ et $I_{ML_p}(\lambda)$ représentent respectivement les intensités de fluorescence globale et spécifiques de chaque espèce. Toutes les intensités de fluorescence sont obtenues pour une longueur d'onde d'excitation λ et divisées par la concentration totale du métal M (C_M) (intensité normalisée).

La présence de ligands peut également induire un couplage vibrationnel (dispersion non radiative), ce qui se traduit par la modification de la vitesse de désexcitation et de l'intensité de fluorescence. Ce phénomène, appelé « quenching » dynamique, est parfois utilisé dans les

études de spéciation en suivant la variation de la durée de vie réelle de fluorescence (τ_{obs}) en fonction de la concentration du quencher (ligand) (relation B-10) :

$$\tau_{\text{obs}} = \frac{\tau_i}{1 + k_q \cdot \tau_i \cdot [Q]} \quad (\text{B-10})$$

Où k_q et $[Q]$ sont respectivement la constante de vitesse observée et la concentration du « Quencher ».

Il existe d'autres types de « quenching » qui ne seront pas développés dans le cadre cette thèse, notamment les « quenching » de type statique qui se traduisent par la diminution de l'intensité de fluorescence [04VAL].

B3 : EC-ICP-MS

B3.1 ICP-MS

Principe

La spectrométrie de masse est une technique analytique performante qui permet à la fois d'identifier et de doser simultanément tous les éléments contenus dans un échantillon (à l'échelle des traces) grâce à une identification en masse.

Les ions, initialement en solution, passent à travers une chambre de nébulisation dans laquelle le liquide est projeté sous forme de micro-gouttelettes. Les atomes sont ensuite ionisés par une torche au sein de laquelle un plasma haute température (entre 6000 et 10000 °C) est généré par un couplage inductif (ICP). A la sortie de celle-ci, un cône d'échantillonnage (le sampler) percé d'un orifice de 1 mm précède une zone de vide primaire. La différence de pression permet de prélever (formation de jets supersoniques) les ions atomisés au cœur du plasma. La partie prélevée passe ensuite dans une zone de vide poussé par l'intermédiaire d'un cône d'écrêtage (le skimmer) percé d'un orifice de 0,75 mm. Puis, un gradient de potentiel à haute tension, créé par un jeu de lentilles électrostatiques, permet d'accélérer les ions positifs vers la partie analyseur, généralement constituée d'un quadripôle qui ne transmet que les cations présentant un rapport z_i/m_i particulier. Pour chaque rapport m_i/z_i , un détecteur (dynodes semi-conductrices) comptabilise le nombre d'ions qui lui parvient, le signal ionique est converti en signal électrique (électron-multiplicateur), puis un traitement informatique permet de restituer

l'ensemble des comptages (pour tous les m_i/z_i) sous la forme d'un spectre de masse dans lequel l'aire de chaque pic est proportionnelle à la concentration d'un ion (ou un fragment d'ions dans le cas des molécules organiques).

Particularité du VG AXIOM (double focalisation)

En plus de la focalisation par le rapport masse sur charge des cations, l'AXIOM effectue une séparation en énergie ce qui permet une meilleure résolution. Dans cette technologie, les lentilles ioniques permettent aussi de convertir le profil circulaire du faisceau d'ions en profil plan. Seuls les cations correctement focalisés pourront atteindre la partie analyseur accessible par une fente très étroite. Le faisceau d'ions passe ensuite dans un secteur électrostatique qui discrimine les particules chargées selon leur énergie cinétique avant de passer dans un secteur magnétique où elles sont à nouveau séparées selon leur rapport m/z (Fig. B3-1).

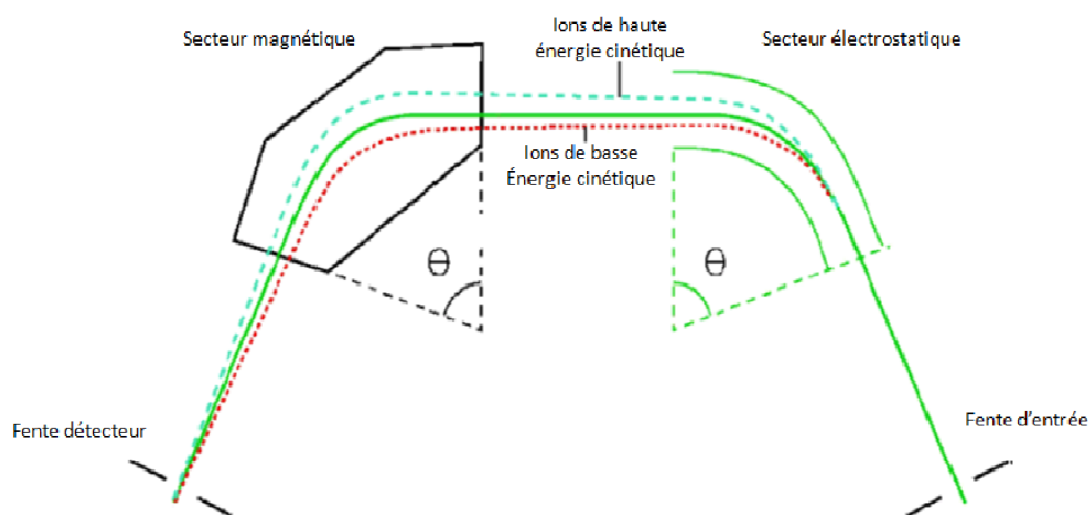


Figure B3-1 : Schéma de l'analyseur à double focalisation [07AMB].

B3.2 Electrophorèse capillaire

Principe

En solution, un ion chargé soumis à un champ électrique \vec{E} ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$), migre vers la borne de charge opposée. La vitesse de migration (\vec{v}_M) est caractéristique de la charge effective, du

rayon hydrodynamique et de la viscosité du milieu (relation de Stoke-Einstein). Elle est la résultante de la vitesse électroosmotique (\vec{v}_{eo}) et électrophorétique propre à l'espèce (\vec{v}_{ep}).

$$\vec{v}_M = \vec{v}_{eo} + \vec{v}_{ep} \quad (\text{B-11})$$

La vitesse électrophorétique (cm.s^{-1}) est reliée au champ électrique (éq. B-12) par un facteur de proportionnalité appelé mobilité électrophorétique (μ_{ep}). Ce paramètre (en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) permet de s'affranchir de la valeur de \vec{E} et est représentatif d'une espèce ionique dans un milieu donné, ce qui lui confère un intérêt tout particulier dans les études de spéciation.

$$\vec{v}_{ep} = \mu_{ep} \times \vec{E} \quad (\text{B-12})$$

Afin de comprendre ce qu'est la vitesse électroosmotique, une description succincte de l'interface capillaire/solution s'avère nécessaire. Elle se décrit en une succession de deux couches (Fig. B3-2):

- La surface chargée du capillaire (généralement positivement : capillaire en silice) est recouverte par la couche d'ions fixes de charges opposées appelé couche de Stern
- La couche de Stern est ensuite recouverte par une autre couche moins dense de contre-ions mobiles, appelée couche diffuse.

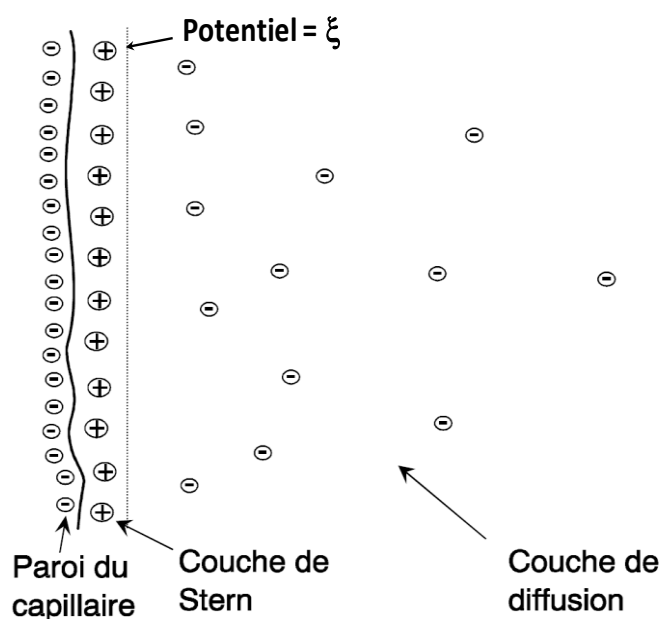


Figure B3-2 : Schéma simplifié de la double couche électrique

La vitesse électroosmotique est la vitesse de migration moyenne des molécules de solvant entraînées par le déplacement des ions de la couche diffuse sous le champ \vec{E} (Fig. B3-3). Son expression mathématique est donnée par l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski [00KOK] dans laquelle μ_{eo} est la mobilité électroosmotique ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ϵ la constante diélectrique de l'électrolyte ($\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), ξ le potentiel zeta de la (V) (potentiel mesuré au niveau de la couche de Stern) et η le coefficient de viscosité dynamique du solvant (Pa.s) :

$$\vec{v}_{eo} = -\frac{\epsilon \cdot \xi}{\eta} \vec{E} = \mu_{eo} \cdot \vec{E} \quad (\text{B-13})$$

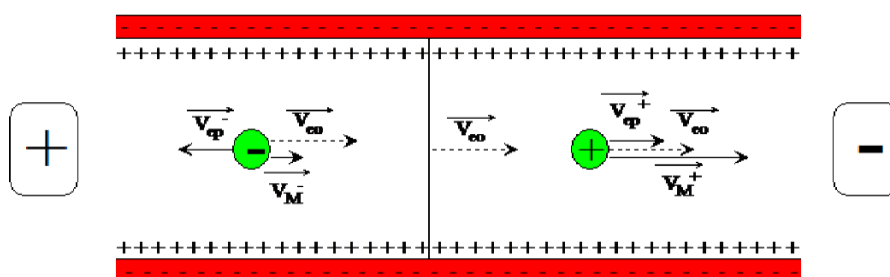


Figure B3-3 : Déplacement des ions dans un capillaire lorsqu'une différence de potentiel est appliquée [07AMB].

Etude de spéciation par électrophorèse capillaire

D'une manière générale, les constantes de formation entre un métal (M^{n+}) et un ligand (H_pL) peuvent être déterminées par le suivi du rapport $[M^{n+}]/[MH_pL_l^{-(z-n-p)}]$ en fonction de la concentration en ligand ou du pH de la solution (pour une force ionique et une température constantes).

$$\beta_{l,i,p} = \frac{[MH_pL_l^{-(z-n-p)}]}{[M^{n+}][H_pL^{z-p}]^l} \quad (\text{B-14})$$

avec z : charge de ligand totalement déprotoné.

En électrophorèse capillaire, chaque espèce est caractérisée par sa mobilité électrophorétique, ce qui lui confère une vitesse de migration (\vec{v}_M) individuelle. Deux espèces de charge ou/et de taille différentes peuvent être séparées et quantifiées à condition que leur cinétique de migration à travers le capillaire (considérée comme une succession de plateaux théoriques) [10JIA] soit plus rapide que les échanges entre les ligands libres, le métal libre et les complexes.

Dans ce cas, les complexes sont dits **stables** et chaque espèce peut être caractérisée par un pic de migration dont l'aire est proportionnelle à la concentration de celle-ci. En présence d'un large excès de ligands ($C_{H_pL} \gg C_{M^{n+}}$), les constantes de formation se déduisent directement du rapport entre l'aire du pic (A_M) caractéristique du métal et l'aire du pic du complexe ($A_{M(H_pL)_l}$):

$$\beta_{l,i,p}^{\text{cond}} = \frac{A_{M(H_pL)_l}}{A_M} \frac{1}{[H_pL]^l} \quad (\text{B-15})$$

Dans le cas contraire, les complexes sont dits **labiles**. La cinétique des échanges ioniques étant trop rapide pour que les espèces puissent être séparées, toutes les espèces migrent à la même vitesse. Le pic de migration ainsi obtenu donne accès à la mobilité électrophorétique globale (μ_g), définie selon l'équation :

$$\mu_g = \sum_{l=0}^j x_{ML_l} \mu_{ML_l} \quad (\text{B-16})$$

où x_{ML_l} est la fraction molaire du métal sous la forme ML_l et μ_{ML_l} la mobilité électrophorétique (individuelle) de cette espèce. En insérant B-14 dans B-16, l'équation B-17 est obtenue :

$$\mu_g = \frac{\sum_{l=0}^j \beta_{ML_l} \cdot [H_pL]^l \cdot \mu_{ML_l}}{\sum_{l=0}^j \beta_{ML_l} \cdot [L]^l} \quad (\text{B-17})$$

B3-3 Le couplage EC-ICP-MS

Le montage d'électrophorèse capillaire consiste à relier deux « flacons » contenant le même électrolyte par un capillaire d'une longueur totale L . La différence de potentiel (E) est imposée entre les deux extrémités du capillaire, par deux électrodes directement plongées dans les flacons, entraînant la migration des espèces chargées. Un détecteur UV-visible est placé à une distance ℓ de l'une des extrémités ($\ell < L$). L'utilisation de cette technologie se limite aux études mettant en œuvre des espèces qui absorbent dans le domaine du visible et ne permet pas de travailler à l'échelle des traces (Fig. B3-4).

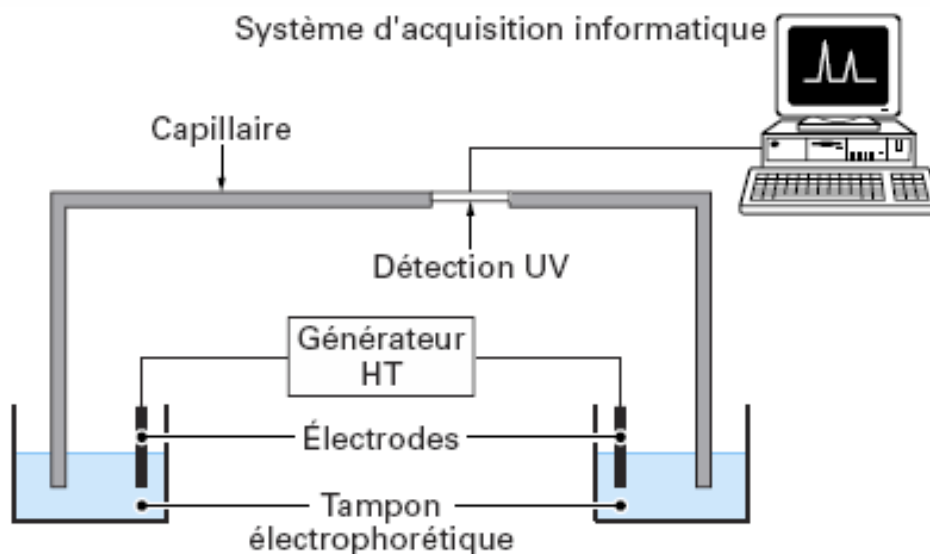


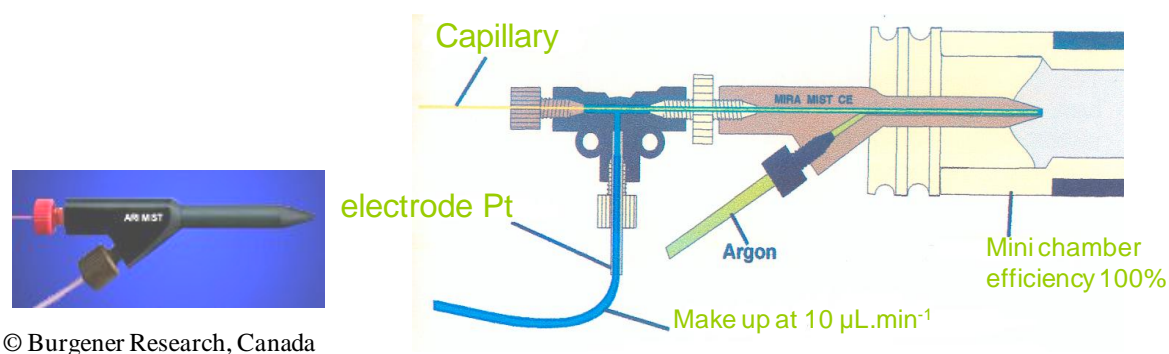
Figure B3-4 : Schéma d'un montage d'électrophorèse capillaire.

Pour augmenter la sensibilité de cette technique et permettre son utilisation avec tous les métaux, un couplage avec l'ICP-MS est développé depuis plusieurs années au CEA de Bruyère le Châtel.

Il consiste à déporter l'une des extrémités du capillaire vers une interface, nommée (Mira MIST CE [04YAN]), spécialement développée pour le couplage EC-ICP-MS (par Burgener Research). Il s'agit d'un nébuliseur parallèle [09TOPa] capable d'accueillir à la fois : une électrode, un liquide de compensation (injecté à l'aide d'un pousse seringue), un flux d'argon (pour la vaporisation) et le capillaire (Fig. B3-5). Cet assemblage a été conçu afin de satisfaire les conditions nécessaires pour conserver les performances des deux appareils :

- Un débit de sortie de l'électrophorèse ($0,1 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) adapté au débit d'entrée de l'ICP-MS ($1 \text{ à } 1000 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$).
- La possibilité d'imposer une différence de potentiels entre les deux extrémités du capillaire.
- Une nébulisation optimum en évitant les effets de suction (flux laminaire et temps mort)

Bien que la mise en place de ce couplage soit contraignante, la haute sensibilité de l'ICP-MS couplée à la grande résolution de l'électrophorèse capillaire constitue un outil de spéciation performant et rapide [95OLE].



© Burgener Research, Canada

Figure B3-5 : Interface commerciale EC-ICP-MS Mira Mist CE (Burgener)

B3-4 Détermination du potentiel de séparation

L'électrophorèse capillaire consiste à enregistrer le temps au bout duquel une espèce passe devant un détecteur (UV-visible, ICP-MS...). Les données sont restituées sous la forme d'un électrophérogramme qui est une représentation du signal en fonction du temps. Pour chaque espèce, il est ainsi obtenu un pic de migration dont l'aire est proportionnelle à la concentration de celle-ci. Le temps correspondant au maximum du signal est considéré comme le temps de migration caractéristique de l'espèce ce qui signifie que, plus le pic est fin, plus la résolution est bonne. Cette dernière augmente avec la vitesse de séparation qui dépend du potentiel imposé. Ce dernier doit donc être choisi le plus élevé possible tout en restant dans le domaine de la loi d'Ohm (relation B3-18) afin de limiter l'échauffement de la solution par les effets joules.

$$U = R \cdot I \quad (B-18)$$

Pour chaque électrolyte, il est donc nécessaire de vérifier que le potentiel choisi pour la séparation se situe dans un domaine de potentiel où la variation de l'intensité I en fonction du potentiel U est linéaire.

Exemple :

En utilisant l'électrolyte support qui sera utilisé pour la séparation des An(III), (Na,H)Cl 0,1 M, il a été imposé des potentiels (E) allant de 0 à 20 kV. Pour chaque potentiel, il a été enregistré la réponse en courant (I) (fig. B3-6).

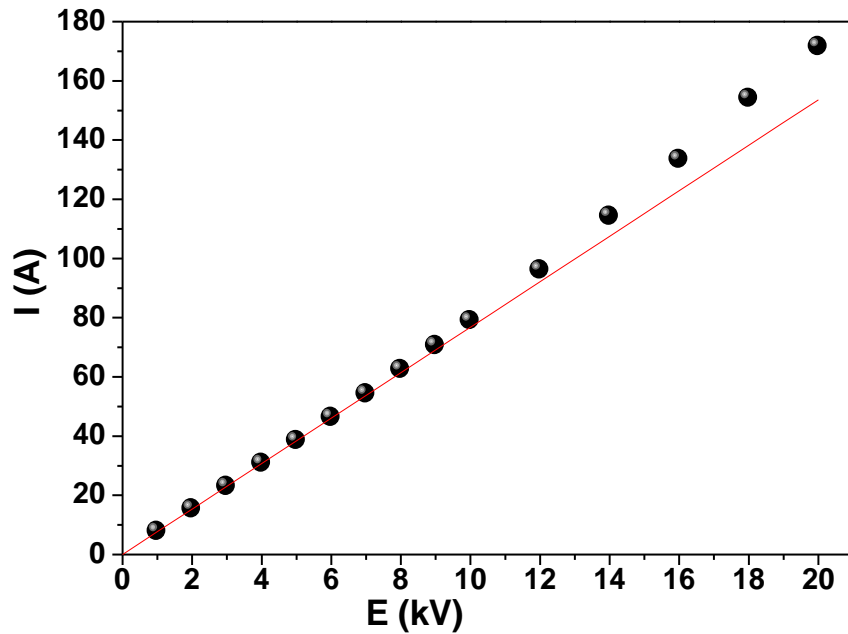


Figure B2-1 : Evolution de l'intensité du courant (I) avec l'augmentation de la tension (E). ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $\mu = 0,1 \text{ M (Na,H)Cl}$, $\text{pCH} = 1,42$)

La linéarité de la réponse $I=f(E)$ peut être considérée correcte jusqu'à $E = 10\text{kV}$, les séparations seront donc effectuées à ce potentiel. Au-delà, l'écart à la loi d'Ohm augmente considérablement, l'effet joule devient important et l'échauffement ne peut être contrôlé par le liquide réfrigérant qui circule autour du capillaire.

ANNEXE C : Résultats complémentaires

C1 : Extraction liquide-liquide

C1-1 Ajustement polynomial de $D_0/D-1$ représenté en fonction de C_{Cit} (Pa(V)-Cit)

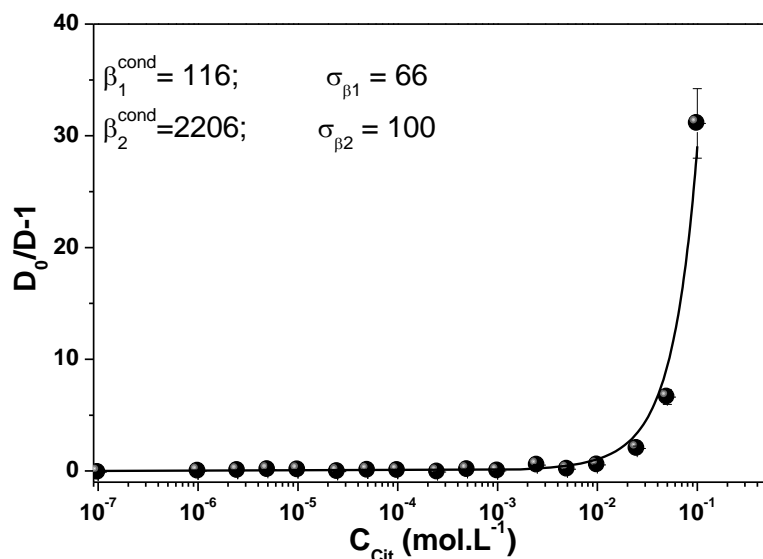


Figure C1-1 : Variation de $D_0/D-1$ de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide citrique ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄; pcH = 0,6; T = 25 °C et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2}$ M).

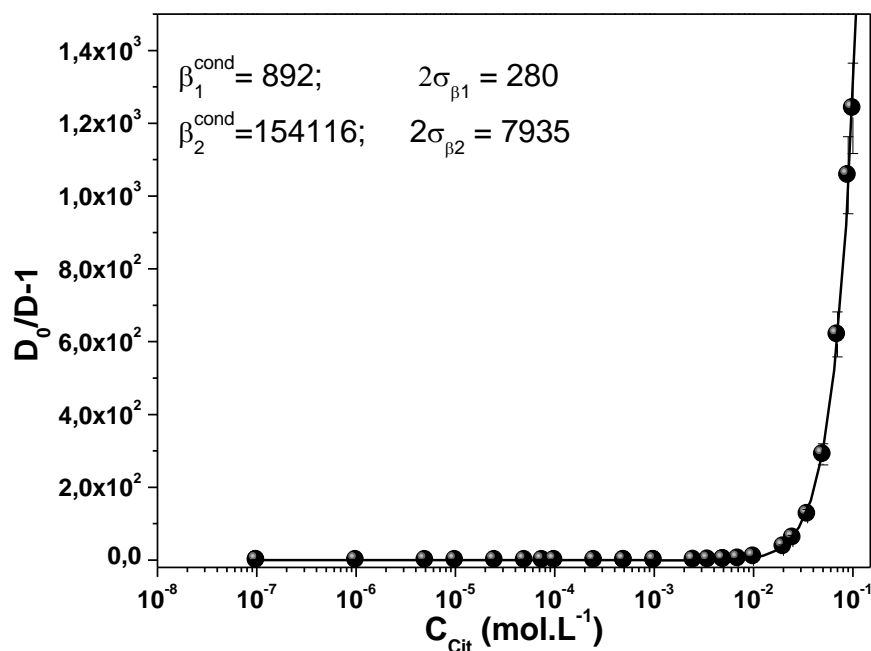


Figure C1-2 : Variation de $D_0/D-1$ de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide citrique ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄; pcH = 1,41; T = 25 °C et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2}$ M).

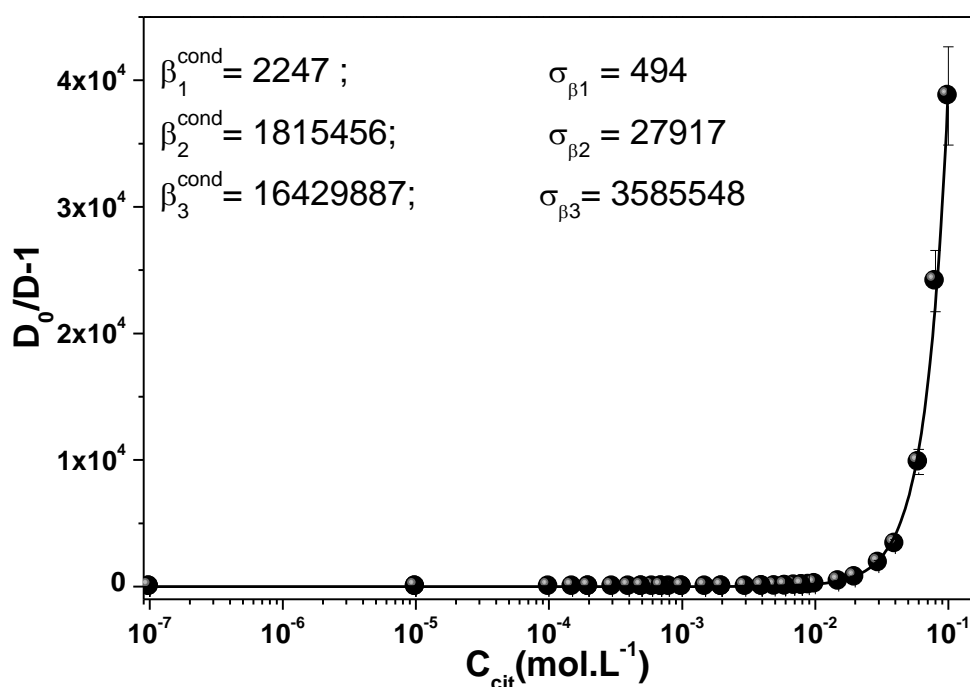


Figure C1-3 : Variation de $D_0/D-1$ de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide citrique ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄; pCH = 1,8; T = 25 °C et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2}$ M).

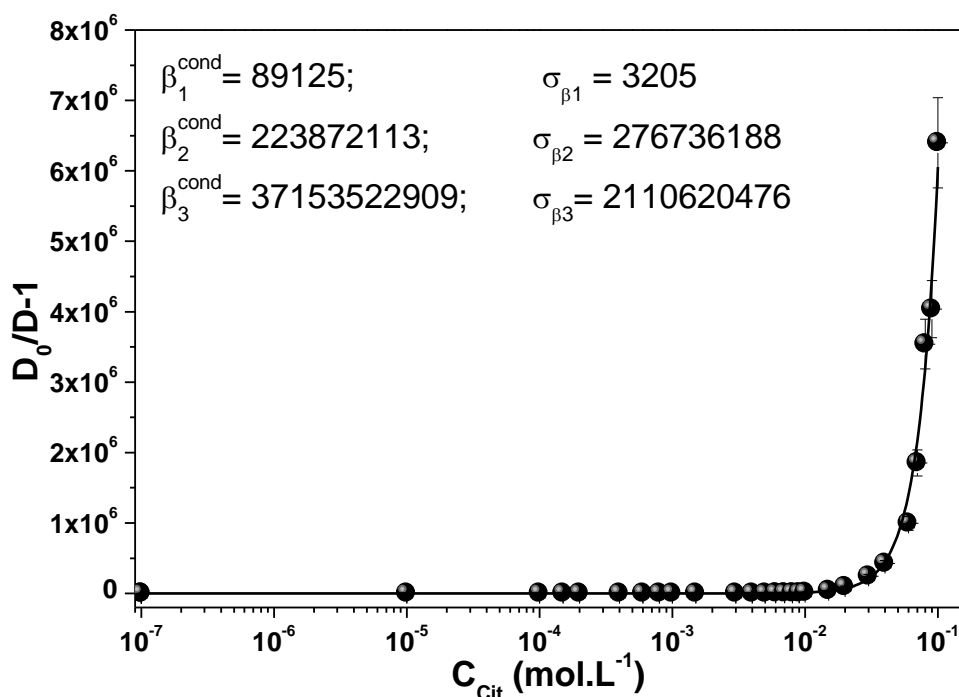


Figure C1-4 : Variation de $D_0/D-1$ de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide citrique ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄; pCH = 1,8; T = 25 °C et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2}$ M).

C1-2 Vérification de la réversibilité (Pa(V)-NTA)

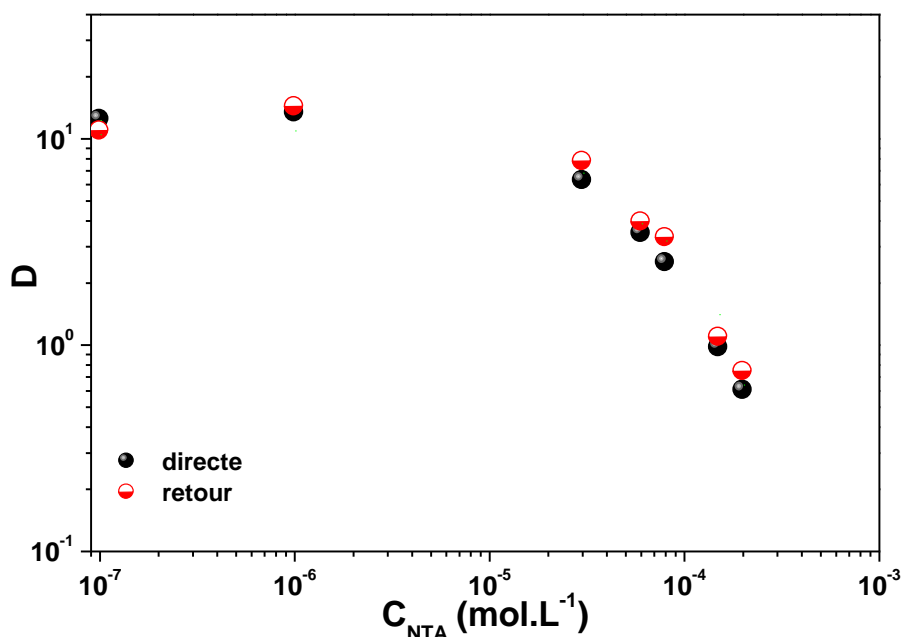


Figure C1-5 : Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) obtenu par extraction directe, retour, en fonction de la concentration d'acide citrique ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄, pcH = 1,5, T = 25°C et $C_{TTA} = 5.10^{-2}$ M)

C1-3 Ajustement polynomiale de $D_0/D-1$ représenté en fonction de C_{NTA}

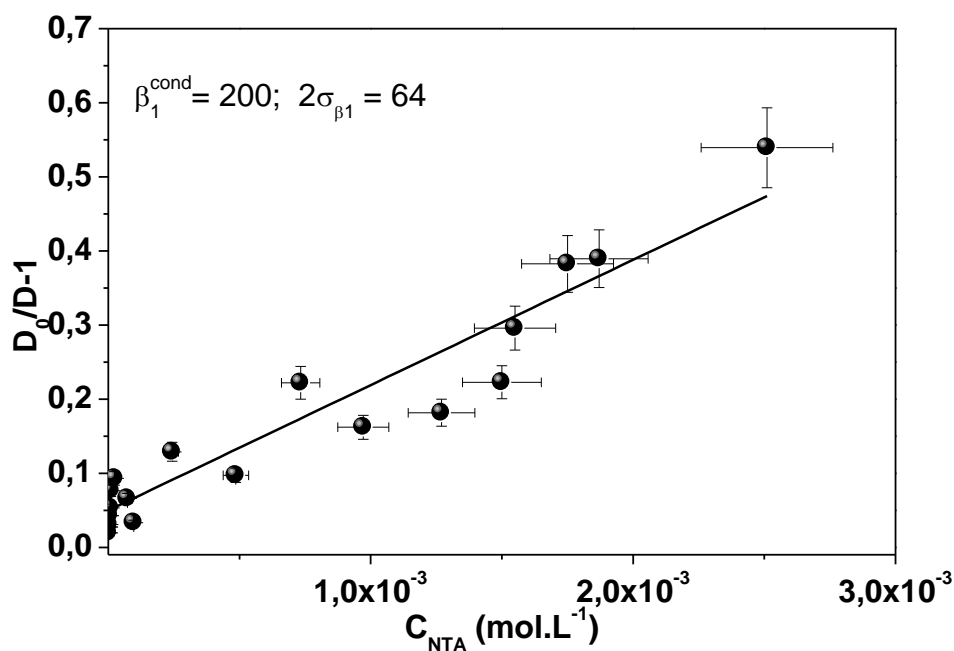


Figure C1-6 : Variation de $D_0/D-1$ de Pa(V) en fonction de la concentration totale de NTA ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄; pcH = 0,6; T = 25 °C et $C_{TTA} = 5.10^{-2}$ M).

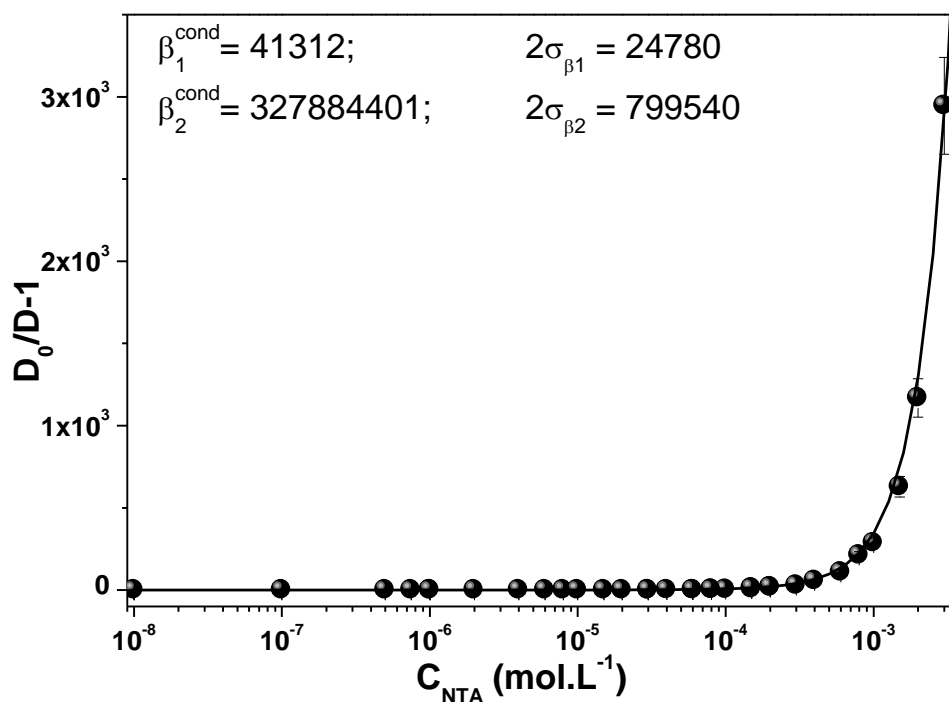


Figure C1-7 : Variation de $D_0/D-1$ de Pa(V) en fonction de la concentration totale de NTA ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄; pcH = 1,5; T = 25 °C et $C_{\text{TTA}} = 5 \cdot 10^{-2}$ M).

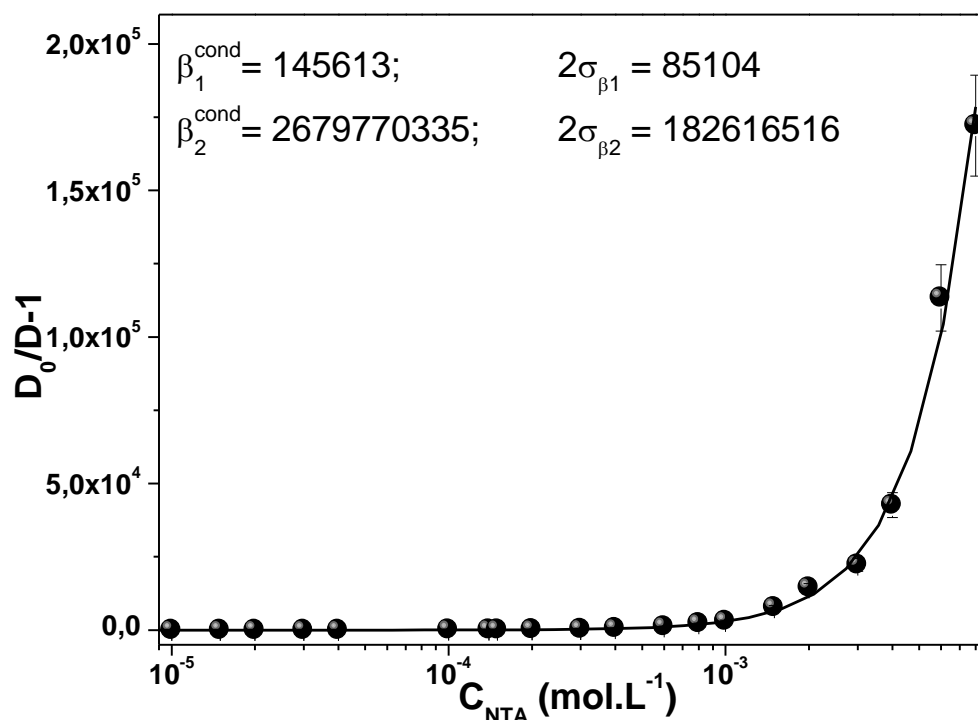


Figure C1-8 : Variation de $D_0/D-1$ de Pa(V) en fonction de la concentration totale de NTA ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄; pcH = 2,0; T = 25 °C et $C_{\text{TTA}} = 5 \cdot 10^{-2}$ M).

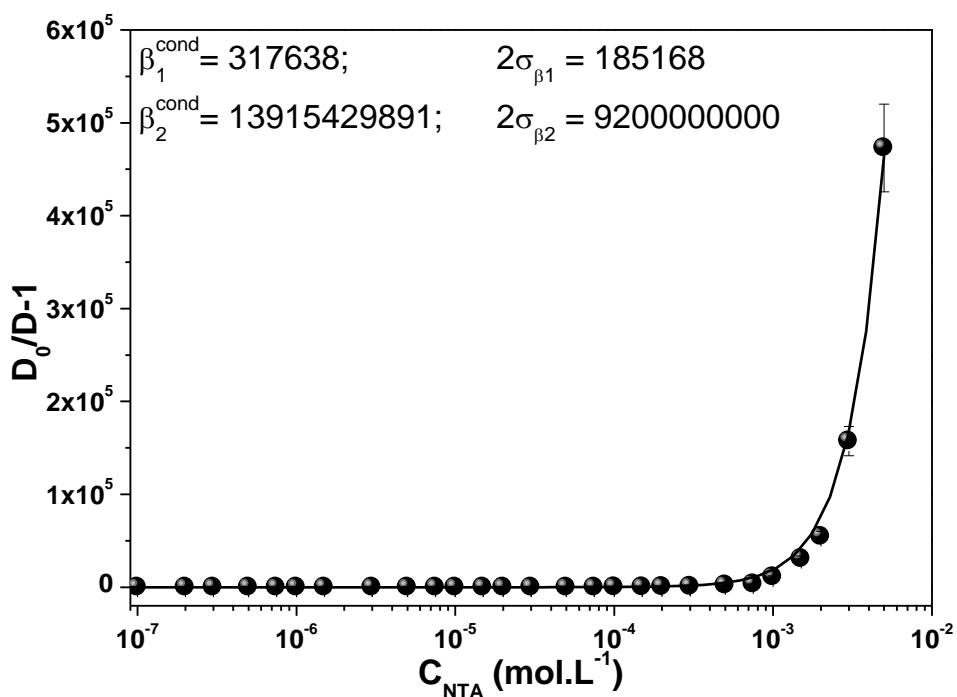


Figure C1-9 : Variation de $D_0/D-1$ de Pa(V) en fonction de la concentration totale de NTA ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M ; $\mu = 3$ M (Na,H)ClO₄; pcH = 2,5; T = 25 °C et $C_{\text{TTA}} = 5 \cdot 10^{-2}$ M).

C2 : Ajustement en électrophorèse capillaire à pcH 1,42 (An(III))

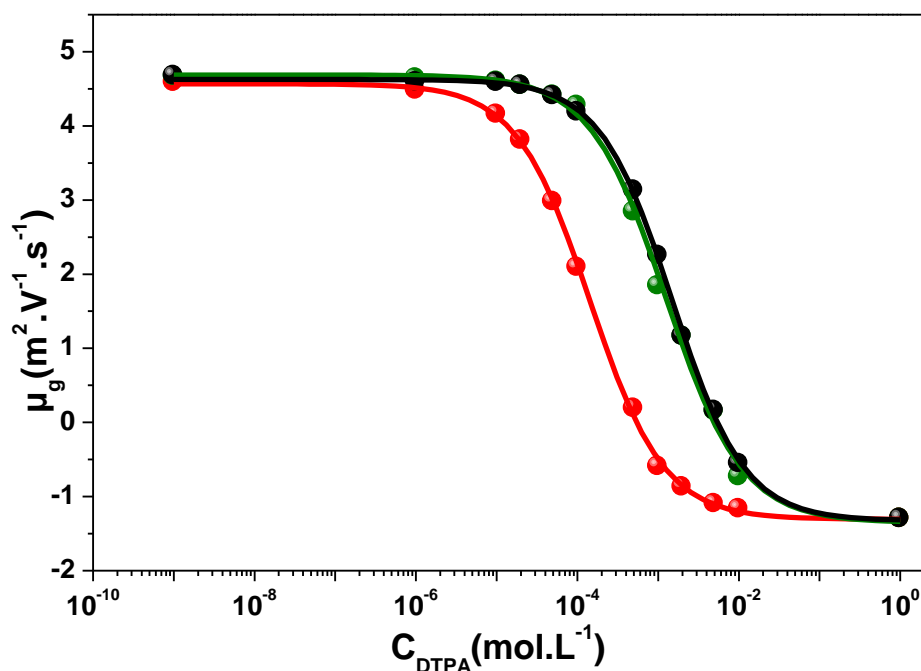


Figure C2-1 : Variation de la mobilité électrophorétique globale de : Am(III) en noir, Cm(III) en vert et Cf(III) en rouge, en fonction de la concentration totale en DTPA ($C_{\text{An(III)}} = 10^{-9}$ M ; $\mu = 0,1$ M, T = 25°C et pcH = 1,42).

Annexe D : Ordre du complexe Cm(III)-DTPA (SLRT)

Afin de déterminer le rapport de la concentration du complexe Cm(III)-DTPA sur celle de l'ion aquo Cm(III), $[Cm(III)\text{-DTPA}]/[Cm(III)]$, les spectres ont été déconvolués.

A pcH fixe, d'après l'expression de la constante conditionnelle (relation D-I), le tracé logarithmique de ce rapport en fonction de la concentration totale en DTPA (unités logarithmiques) dessine une droite dont la pente est égale à l'ordre (l) du complexe et l'ordonnée à l'origine donne (fig. D1-1).

$$\log\left(\frac{[An(III)\text{-DTPA}_l]}{[An(III)]}\right) = l \cdot \log C_{DTPA} + \log \beta^{\text{cond}} \quad (\text{D-I})$$

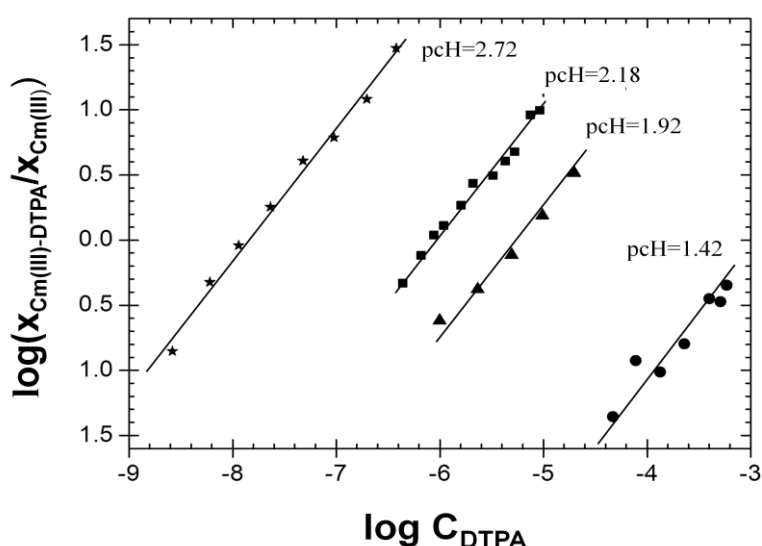


Figure D1-1: tracé du rapport $[Cm(III)\text{-DTPA}]/[Cm(III)]$ en fonction de la concentration de DTPA à différents pcH dans 0.1 M (Na,H)Cl et 25 °C.

Dans la gamme de pcH balayé ($1,4 < pcH < 2,8$) la pente des droites obtenues est égale à 1. Ce résultat confirme la formation d'un complexe limite d'ordre 1 mentionné dans littérature.

Remarque : Formellement, pour chaque valeur de pcH, des valeurs de β^{cond} représentent l'extrapolation à $C_{DTPA} = 0$ des variations de $\log x_{Cm(III)\text{-DTPA}}/x_{Cm(III)}$. La figure D1-1 montre qu'il est nécessaire de réaliser cette extrapolation sur au moins 3 ordres de grandeur. L'erreur associée à la pente peut alors induire une erreur conséquente sur la valeur de β^{cond} . C'est pourquoi il a été préféré la détermination des β^{cond} par le suivi des intensités de fluorescence.

PUBLICATIONS :**New Insight into the Formation of Trivalent Actinides Complexes with DTPA.**

S. Leguay, T. Vercouter, S. Topain, J. Aupiais, D. Guillaumont, M. Mirguiditchian, P. Moisy, C. Le Naour.

En ligne dans Inorganic Chemistry, (ic-2012-011019).

Thermodynamic study of the complexation of protactinium(V) with diethylenetriaminepentacetic acid.

Mickaël Mendes, Claire Le Naour, Séna Hamadi, Sébastien Leguay, Jérôme Roques, Philippe Moisy, Sylvain Topin, Jean Aupiais, Dominique Guillaumont, Christophe Den Auwer et Christoph Hennig.

Soumission prévue fin 2012 dans Inorganic Chemistry.

COMMUNICATIONS :**Thermodynamic and structural investigation of the trivalent actinides complexation with DTPA.**

S. Leguay, J. Aupiais, T. Vercouter, S. Topin, C. Le Naour, M. mendes, M. miguiritchian, P. Moisy, D. Guillaumont.

Plutonium Futures-The Science, 15-20 juillet 2012, Université of Cambridge, Royaume-Unis. Communication Orale.

Complexation of protactinium(V) with organic acids.

C. Le Naour, S. Leguay, M. Mendes, S. Hamadi, J. Roques, S. Topin, J. Aupiais, P. Moisy, D. Guillaumont, C. Den Auwer, C. Hennig.

Plutonium Futures-The Science, 15-20 juillet 2012, Université of Cambridge, Royaume-Unis. Session poster.

Spéciation des actinides en présence d'acides organiques.

S. Leguay, C. Le Naour, J. Aupiais, S. Topin, S. Hamadi, J. Roques, T. Vercouter, A. Jeanson, M. Miguiritchian, D. Guillaumont, P. Moisy.

Journée interne des doctorants 15 Mars 2012 CEA/DAM, Bruyère-le-Châtel, France.

Journée des doctorants MIPEGE, 5 et 6 Avril 2012, Université Paris-Sud, France.

Session Poster

Thermodynamic and structural investigation of the trivalent actinides complexation with DTPA.

S. Leguay, T. Vercouter, S. Topain, J. Aupiais, D. Guillaumont, M. Mirguiditchian, P. Moisy, C. Le Naour.

1^{ère} Journée scientifique RCE, 14 décembre 2011, CEA/DAM, Bruyère-le-Châtel, France.

Communication Orale.

Thermodynamic and structural investigation of the trivalent actinides complexation with DTPA.

S. Leguay, T. Vercouter, S. Topain, J. Aupiais, D. Guillaumont, M. Mirguiditchian, P. Moisy, C. Le Naour.

32nd International Conference on Solution Chemistry, Aug 27-Sept 2 2011, La Grande-Motte, France.

Communication Orale.

Complexation of protactinium(V) with citric and nitrilotriacetic acids.

S. Leguay, C. Le Naour, J. Aupiais, A. Jeanson, S. Hamadi, C. Den Auwer, J. Roques, P. Moisy.

32nd International Conference on Solution Chemistry, 27 Août au 2 Septembre 2011, La Grande-Motte, France.

Session Poster.

Influence of pH and temperature on the complexation of trivalent actinides by DTPA.

S. Leguay, T. Vercouter, S. Topain, J. Aupiais, D. Guillaumont, M. Mirguiditchian, P. Moisy, C. Le Naour.

Journées Nationales de Radiochimie 2010, 9 et 10 septembre 2011, Lyon, France.

Communication Orale.

Complex formation of actinides(III) and protactinium(V) with polyaminopolycarboxylic and carboxylic acids.

S. Leguay, C. Le Naour, J. Aupiais, S. Topin, S. Hamadi, J. Roques, T. Vercouter, A. Jeanson, M. Miguiditchian, D. Guillaumont, P. Moisy.

New insight in the Stability of DTPA Complexes of Trivalent Actinides

S. Topin, T. Vercouter, J. Aupiais, N. Baglan, C. Le Naour, M. Mendes, S. Leguay, M. Miguiditchian, P. Moisy.

Plutonium Futures-The Science, 19-23 septembre 2010, Keystone, Colorado, USA.

Communication Orale.