



**HAL**  
open science

## Comportement chimique du protactinium(V) en présence d'ions sulphates

M.V. Di Giandomenico

► **To cite this version:**

M.V. Di Giandomenico. Comportement chimique du protactinium(V) en présence d'ions sulphates. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT : . tel-00264952

**HAL Id: tel-00264952**

**<https://theses.hal.science/tel-00264952>**

Submitted on 18 Mar 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 8819

<p style="text-align: center;"><b>UNIVERSITE PARIS XI</b> <b>U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY</b></p>
--

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

Par

Maria Vita DI GIANDOMENICO

**Comportement chimique du protactinium(V)  
en présence d'ions sulfate**

**Soutenue le 25 Octobre 2007 devant la Commission d'examen :**

M. SIMONI Eric	<i>Directeur de thèse</i>
M. EHRHARDT Jean-Jacques	<i>Rapporteur</i>
M. SIMONIN Jean-Pierre	<i>Rapporteur</i>
M. LEROY Maurice	<i>Examineur</i>
M. MOISY Philippe	<i>Examineur</i>
Mme. LE NAOUR Claire	
M. DEN AUWER Christophe	<i>Invité</i>



**“Considerate la vostra semenza :  
fatti non foste per viver come bruti,  
ma per seguir virtute e canoscenza.”<sup>1</sup>**

*Dante Alighieri*  
*Inferno-Canto XXVI-Versi 118 – 120*

---

<sup>1</sup>“Considérez quelle est votre origine :  
Vous ne fûtes pas faits pour vivre comme brutes,  
Mais pour ensuivre science et vertus.”



## REMERCIEMENTS

*Cette thèse a été réalisée à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay dans le groupe de Radiochimie. Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur le Professeur **Eric Simoni** pour avoir accepté de diriger cette thèse et dont l'aide précieuse m'a été indispensable sur le plan scientifique. Je tiens également à le remercier pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignées au cours de ces trois années de thèse.*

*Je remercie les rapporteurs de cette thèse, Monsieur **Jean-Jacques Ehrhardt** et Monsieur **Jean-Pierre Simonin** pour la rapidité avec laquelle ils ont lu mon manuscrit et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Ils ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de ce mémoire, et je leur en suis très reconnaissante.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur **Maurice Leroy** qui a accepté d'être l'examineur de ce manuscrit malgré son emploi du temps plus que chargé. Merci également à Monsieur **Philippe Moisy** qui a accepté d'examiner ce mémoire avec beaucoup d'attention, ses commentaires et ses suggestions ont été fort judicieux et appréciés.*

*Pour ses précieux conseils de tous ordres, sa disponibilité et sa confiance, je remercie tout particulièrement **Christophe Den Auwer**. Sans son aide et la façon efficace et amicale avec laquelle il m'a suivi, la partie SAX de ce travail n'aurait pas été ce qu'elle est.*

*Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans la patience et la générosité de **Claire Le Naour** que je veux vivement remercier, notamment pour la pleine confiance qu'elle m'a accordée malgré les connaissances plutôt légères que j'avais en octobre 2005 sur la chimie expérimentale des actinides. Je lui suis entièrement reconnaissante pour m'avoir guidée, encouragée, conseillée et fait beaucoup voyager pendant ces trois ans. Je voudrais aussi la remercier pour le temps, la patience et l'amitié qu'elle m'a accordée tout au long de ces années...merci Claire, tu étais toujours là pour moi, même dans les moments difficiles, et ça je ne l'oublierai jamais !*

*Je tiens à remercier également **Céline Cannes** et **Nicole Tourne** pour le soutien constant et la perpétuelle bonne humeur qu'elles ont montrés pendant les moments tristes*

de ces années. Vous aviez raison : le soleil revient toujours après une tempête !

Je passe ensuite une spéciale dédicace à **Marie-Olga Sornein** et **Aurélie Jeanson** pour leur patience et leur gentillesse pendant les nombreuses heures passées ensemble. Merci mes poules !

J'adresse un grand merci à **Pierre-Yves Dugas** pour son aide sympathique tant sur le plan scientifique qu'humain et pour son soutien inconditionnel, même par téléphone. Grazie Pierre-Yves !

J'ai eu également le plaisir de collaborer avec **Christoph Hennig** que je remercie pour ses conseils pendant les expériences effectuées à l'ESRF de Grenoble.

Je tiens également à remercier **Emilie Bossé** pour avoir effectué l'analyse infrarouge.

Un grand merci à toute l'équipe de **Radiochimie de l'IPN d'Orsay** pour son accueil chaleureux durant ces années, qui a su créer une ambiance d'entraide très sympathique.

Je remercie tous **les jeunes gens, thésard(e)s et post-doc** que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces quelques années et que mentionner ici serait trop long, merci à tous !

Je ne pourrai jamais oublier la personne qui m'a appris la langue française merci **Mari** pour ta disponibilité !

Enfin, pour leur soutien sans faille et permanent, je tiens à remercier de tout coeur **mes parents, ma sœur Silvana** et mes amies **Carmen** et **Anna Maria**, grazie per essere stati sempre disponibili ad ascoltare le mie lamentele anche a migliaia di chilometri di distanza, di avermi sostenuto quando pensavo di non farcela. Senza il vostro aiuto e il vostro amore non so se sarei stata in grado di finire il mio percorso, grazie di tutto cuore !

"The last but not the least" je tiens à remercier la personne qui a rapporté le soleil dans ma vie au cours de ces derniers mois, merci **Nicolas** pour ta patience et ton amour même quand j'étais "brontolona" !

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Bibliographie</b>	<b>3</b>
<b>1 Protactinium</b>	<b>5</b>
1.1 Généralités . . . . .	5
1.2 Protactinium (V) en absence de complexant : hydrolyse . . . . .	6
1.3 Sorption . . . . .	9
1.4 Protactinium(V) en milieux sulfurique/sulfate . . . . .	12
1.4.1 Données qualitatives . . . . .	13
1.4.2 Constantes de formation . . . . .	16
1.4.3 Analogues inférieurs du protactinium . . . . .	20
1.5 Bilan bibliographique et approche expérimentale . . . . .	21
<b>2 Outils nécessaires</b>	<b>23</b>
2.1 Etude thermodynamique . . . . .	23
2.1.1 Phase organique . . . . .	23
2.1.2 Milieu sulfate . . . . .	26
2.1.3 Détermination des constantes de formation de $Pa(V)$ . . . . .	30
2.2 Spectroscopie d'absorption X . . . . .	32
2.2.1 Principe . . . . .	32
2.2.2 Spectres XANES et EXAFS du motif actinyle . . . . .	34
<b>II Etude thermodynamique</b>	<b>37</b>
<b>3 Echelle des traces</b>	<b>39</b>
3.1 Phase aqueuse . . . . .	39



3.1.1	Préparation de la solution mère de $Pa(V)$ . . . . .	39
3.1.2	Solutions . . . . .	40
3.2	Préparation de la phase organique . . . . .	43
3.3	Partage de l'extractant . . . . .	44
3.4	Partage du protactinium . . . . .	47
3.4.1	Conditions expérimentales . . . . .	47
3.4.2	Réversibilité . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Resultats et Discussion</b>	<b>51</b>
4.1	Système d'étude . . . . .	51
4.1.1	Description d'une courbe $D = f([SO_4^{2-}])$ . . . . .	52
4.1.2	Influence de la concentration d'extractant sur le partage de $Pa(V)$ . . . . .	53
4.1.3	Influence de la concentration de protons sur le partage de $Pa(V)$ . . . . .	56
4.1.4	Constantes de complexation à 25 °C . . . . .	57
4.1.5	Extrapolation à force ionique nulle . . . . .	61
4.2	Autres températures . . . . .	64
4.3	Grandeurs thermodynamiques . . . . .	68
4.4	Conclusion de l'étude thermodynamique . . . . .	70
<b>III</b>	<b>Etude structurale</b>	<b>73</b>
<b>5</b>	<b>Etude structurale</b>	<b>75</b>
5.1	Mise en œuvre expérimentale . . . . .	75
5.1.1	Purification de $^{231}Pa$ . . . . .	75
5.1.2	Préparation des solutions à analyser par SAX . . . . .	77
5.1.3	Acquisition et exploitation des spectres . . . . .	78
5.2	Résultats . . . . .	80
5.2.1	XANES . . . . .	80
5.2.2	EXAFS . . . . .	82
	<b>Conclusion</b>	<b>89</b>
<b>A</b>	<b>Effets de milieu</b>	<b>91</b>
<b>B</b>	<b>Constantes de complexation</b>	<b>95</b>
<b>C</b>	<b>Données expérimentales</b>	<b>101</b>

# Table des figures

1.1	Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de $Pa(V)$ en milieu $HClO_4$ à $25^\circ C$ pour une force ionique égale à $0,5 M$ . . . . .	8
1.2	Variations du pourcentage de $Pa(V)$ fixé en fonction de la concentration de $HClO_4$ pour trois types de supports : gel de silice, résine cationique $KU - 2$ et résine anionique $AV - 17$ . . . . .	10
1.3	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ dans différents systèmes d'extraction . . . . .	14
1.4	Spectres d'absorption de $Pa(V)$ en milieu sulfurique . . . . .	16
1.5	Variations logarithmiques du coefficient de distribution de $Pa(V)$ , d'après R. Guillaumont . . . . .	18
1.6	Variations logarithmiques du coefficient de distribution de $Pa(V)$ , d'après M.F. Le Cloarec . . . . .	18
2.1	Formules développées des différentes espèces de TTA . . . . .	24
2.2	Structure du complexe $Zr(TTA)_4$ . . . . .	25
2.3	Variations de $(\log K_a - 4D_{DH})$ pour différentes températures, en fonction de la force ionique imposée par $NaClO_4$ . . . . .	27
2.4	Variations de $(\log K_a - 4D_{DH})$ pour différentes températures, en fonction de la force ionique imposée par $NaCl$ . . . . .	28
2.5	Variation de la constante d'association de $NaSO_4^-$ avec la force ionique à $25^\circ C$ . . . . .	29
2.6	Variations de la constante d'association de $NaSO_4^-$ à dilution infinie en fonction de la température . . . . .	30
2.7	Spectre d'absorption (seuil $K$ du nickel) pour le solide $CsNi(Cr(CN)_6)$ . . . . .	33
3.1	Organigramme du code de calcul . . . . .	41
3.2	Spectres IR du réactif initial (forme énol) et de la TTA hydratée (forme cétohydrate) . . . . .	44

3.3	Variations de la concentration de TTA en phase aqueuse en fonction de la durée d'agitation en présence (a) ( $C_{TTA} = 8 \times 10^{-3} M$ , $\mu = 1 M$ , $[H^+] = 10^{-2} M$ et $[SO_4^{2-}] = 10^{-2} M$ , $\theta = 25^\circ C$ ) et en absence (b) ( $C_{TTA} = 8 \times 10^{-3} M$ , $\mu = 1 M$ , $[H^+] = 7 \cdot 10^{-3} M$ , $\theta = 25^\circ C$ ) d'ions sulfate	45
3.4	Variations du coefficient de distribution en fonction de la durée d'agitation en présence (a) ( $C_{TTA} = 8 \times 10^{-3} M$ , $\mu = 1 M$ , $[H^+] = 10^{-2} M$ et $[SO_4^{2-}] = 10^{-2} M$ , $\theta = 25^\circ C$ ) et en absence (b) ( $C_{TTA} = 8 \times 10^{-3} M$ , $\mu = 1 M$ , $[H^+] = 7 \cdot 10^{-3} M$ , $\theta = 25^\circ C$ ) d'ions sulfate	46
3.5	Variations du coefficient de distribution en fonction du temps d'agitation ( $C_{TTA} = 0,025 M$ , $\mu = 1,5 M$ , $[H^+] = 0,1 M$ , $[SO_4^{2-}] = 7 \times 10^{-4} M$ et $\theta = 10^\circ C$ )	49
3.6	Variation du coefficient de distribution $D$ de $Pa(V)$ obtenu par extraction directe et retour, en fonction de la concentration de sulfate ( $C_{TTA} = 0,025 M$ , $\mu = 2,6 M$ , $C_{H^+} = 0,1 M$ , $\theta = 25^\circ C$ )	50
4.1	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ en fonction de la concentration de sulfate libre ( $\mu = 2,6 M$ , $[H^+] = 0,1 M$ , $C_{TTA} = 0,025 M$ et $\theta = 25^\circ C$ )	52
4.2	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ en fonction de la concentration d'ions sulfate libres pour les trois concentrations de TTA étudiées ( $\mu = 2,6 M$ , $\theta = 25^\circ C$ et $[H^+] = 0,1 M$ )	54
4.3	Variations, à $25^\circ C$ , du coefficient de distribution de $Pa(V)$ en fonction de la concentration initiale de TTA ( $C_{TTA}$ ) pour différentes valeurs de $[SO_4^{2-}]$ et pour $\mu = 2,6 M$	55
4.4	Nombre moyen de molécule de TTA dans le chélate neutre extrait en phase organique ( $\mu = 2,6 M$ , $[H^+] = 0,1 M$ et $\theta = 25^\circ C$ )	55
4.5	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ en fonction de la concentration d'ions sulfate libres pour différentes concentrations de protons ( $\mu = 2,6 M$ , $\theta = 25^\circ C$ , $C_{TTA} = 0,025 M$ )	56
4.6	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 0,75 M$ ( $[H^+] = 0,1 M$ , $C_{TTA} = 0,025 M$ et $\theta = 25^\circ C$ )	58
4.7	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 1 M$ ( $[H^+] = 0,1 M$ , $C_{TTA} = 0,025 M$ et $\theta = 25^\circ C$ )	58

4.8	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 1,5 M$ ( $[H^+] = 0,1 M$ , $C_{TTA} = 0,025 M$ et $\theta = 25^\circ C$ ) . . . . .	59
4.9	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 2 M$ ( $[H^+] = 0,1 M$ , $C_{TTA} = 0,025 M$ et $\theta = 25^\circ C$ ) . . . . .	59
4.10	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 2,6 M$ ( $[H^+] = 0,1 M$ , $C_{TTA} = 0,025 M$ et $\theta = 25^\circ C$ ) . . . . .	60
4.11	Variations des constantes de formation des complexes sulfato de $Pa(V)$ , corrigées du terme $D_{DH}$ , en fonction de la force ionique $I_m$ à $25^\circ C$ . . . . .	62
4.12	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ en fonction de $[SO_4^{2-}]$ à 10, 25, 40 et $60^\circ C$ ( $[H^+] = 0,1 M$ , $C_{TTA} = 0,025 M$ et $\mu = 2 M$ ) . . . . .	64
4.13	Variations des constantes de formation des complexes sulfato de $Pa(V)$ , corrigées du terme $D_{DH}$ , en fonction de la force ionique et pour les températures de 10, 40 et $60^\circ C$ . . . . .	66
4.14	Variations des constantes de formation des complexes sulfato de $Pa(V)$ à force ionique nulle ( $\bullet$ ) et à différentes forces ioniques ( $\square$ ) en fonction de la température . . . . .	69
4.15	Diagramme de spéciation des espèces protactinifères en présence d'ions sulfate à $10^\circ C$ et $\mu = 1 M$ . . . . .	71
4.16	Diagramme de spéciation des espèces protactinifères en présence d'ions sulfate à $60^\circ C$ et $\mu = 1 M$ . . . . .	71
5.1	Schéma de purification de $^{231}Pa$ vis-à-vis de ses descendants et du fer . . . . .	76
5.2	Spectres $\gamma$ enregistrés sur $10 \mu L$ de solutions de $^{231}Pa$ avant et après purification (temps de comptage : 100 s, distance détecteur-échantillon : 40 cm) . . . . .	77
5.3	Cellule EXAFS à compartiments de $200 \mu L$ . . . . .	78
5.4	Spectres XANES expérimentaux enregistrés sur des solutions de $Pa(V)$ , $U(VI)$ et $Np(V)$ au seuil $L_{III}$ de chaque élément . . . . .	81
5.5	Simulation du spectre XANES de $Pa(V)$ en utilisant la structure du cluster bipyramidal pentagonal de $UO_2(H_2O)_5$ (1 à 3) et simulation de $PaF_7$ (4) . . . . .	82
5.6	Spectre EXAFS et module de la transformée de Fourier du spectre de l'échantillon de $Pa(V)$ en milieu $HF 0,5 M$ . . . . .	83

5.7	Spectre EXAFS et module de la transformée de Fourier de l'échantillon de $Pa(V)$ en milieu $HF$ $0,05 M$ . . . . .	83
5.8	Spectre EXAFS et module de la transformée de Fourier de l'échantillon de $Pa(V)$ en milieu $H_2SO_4$ $13 M$ . . . . .	85
5.9	Spectre EXAFS et module de la transformée de Fourier de l'échantillon de $Pa(V)$ en milieu $H_2SO_4$ $4 M$ (structure 1 ■, structure 2 ●) . . . . .	86
C.1	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 0,75 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 10^\circ C$ ) . . . . .	101
C.2	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 1 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 10^\circ C$ ) . . . . .	102
C.3	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 1,5 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 10^\circ C$ ) . . . . .	102
C.4	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 2 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 10^\circ C$ ) . . . . .	103
C.5	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 2,6 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 10^\circ C$ ) . . . . .	103
C.6	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 0,75 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 40^\circ C$ ) . . . . .	104
C.7	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 1 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 40^\circ C$ ) . . . . .	104
C.8	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 1,5 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 40^\circ C$ ) . . . . .	105
C.9	Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 2 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 40^\circ C$ ) . . . . .	105

---

C.10 Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 2,6 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 40^\circ C$ ) . . . . .	106
C.11 Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 0,75 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 60^\circ C$ ) . . . . .	106
C.12 Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 1 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 60^\circ C$ ) . . . . .	107
C.13 Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 1,5 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 60^\circ C$ ) . . . . .	107
C.14 Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 2 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 60^\circ C$ ) . . . . .	108
C.15 Variations du coefficient de distribution de $Pa(V)$ et de $[(D_0/D) - 1]$ en fonction de la concentration de sulfate libres pour $\mu = 2,6 M$ ( $[H^+] = 0,1M$ , $C_{TTA} = 0,025M$ et $\theta = 60^\circ C$ ) . . . . .	108



# Liste des tableaux

1.1	Constantes d'hydrolyse de $Pa(V)$ (unité molale) à 25°C et 20°C issues de la littérature . . . . .	7
1.2	Constantes d'hydrolyse de $Pa(V)$ $\log K_2$ et $\log K_3$ extrapolées à force ionique nulle . . . . .	8
1.3	Constantes de formation des complexes sulfato et bisulfato de $Pa(V)$ disponibles dans la littérature. . . . .	19
2.1	Valeur du paramètre $\Delta\epsilon_{ij}$ associé à l'équilibre de dissociation de $HSO_4^-$ en fonction de la température . . . . .	28
3.1	Durées d'agitation pour le système $Pa/TTA/$ toluène $/H_2O/Na_2SO_4/NaClO_4/HClO_4$ . . . . .	48
4.1	Constantes de formation des complexes sulfato de $Pa(V)$ à différentes forces ioniques en unité molaire et à 25°C . . . . .	61
4.2	Constantes de formation des complexes sulfato de $Pa(V)$ à différentes forces ioniques en unité molale et à 25 °C . . . . .	62
4.3	Constantes de formation des complexes sulfato de $Pa(V)$ à dilution infinie et valeurs de $\Delta\epsilon$ à 25°C . . . . .	62
4.4	Constantes de formation de complexes sulfato d'actinides à force ionique nulle et à 25°C . . . . .	63
4.5	Constantes de formation des complexes sulfato de $Pa(V)$ en unité molale en fonction de la force ionique et de la température . . . . .	65
4.6	Constantes de formation à force ionique nulle et variations stœchiométrique du coefficient d'interaction spécifique à différentes températures . . . . .	67
4.7	Coefficients d'interaction spécifique impliquant les complexes sulfato de $Pa(V)$ à 10, 25, 40 et 60 °C en milieu $NaClO_4$ . . . . .	67



---

4.8	Grandeurs thermodynamiques standard $\Delta G^0$ , $\Delta H^0$ et $\Delta S^0$ relatives aux équilibres de complexation de $Pa(V)$ par les ions sulfate . . . . .	68
5.1	Paramètres obtenus lors de l'ajustement des spectres EXAFS enregistrés sur des échantillons fluorhydrique de $Pa(V)$ ( $S_0^2$ est le facteur d'amplitude global et $e_0$ le décallage en énergie) . . . . .	84
5.2	Paramètres d'ajustement des spectres EXAFS enregistrés sur des solutions sulfuriques de $Pa(V)$ . . . . .	87

# Introduction

L'énergie nucléaire fait partie intégrante de plusieurs scénarios envisagés pour répondre aux besoins énergétiques du futur. Parmi les systèmes à l'étude à l'heure actuelle figurent les réacteurs avec un combustible à base thorium [1, 2]. Alors que la radiotoxicité de la filière actuelle est dominée par le plutonium, un nouvel isotope radiotoxique apparaît dans le cycle thorium : l'isotope de masse 231 du protactinium, produit par réaction  $(n, 2n)$  sur  $^{232}\text{Th}$ . Dans cette filière, le protactinium intervient également sous la forme de l'isotope  $^{233}\text{Pa}$ , intermédiaire dans la formation du noyau fissile  $^{233}\text{U}$ , selon la réaction nucléaire :  $^{232}\text{Th} (n, \gamma) ^{233}\text{Th} (\beta^-, 22 \text{ min}) \rightarrow ^{233}\text{Pa} (\beta^-, 27 \text{ jours}) \rightarrow ^{233}\text{U}$ .

Dans la perspective d'un stockage des déchets générés par ce type de réacteurs, l'élément protactinium joue un rôle important. La percolation d'eaux souterraines au contact des colis de déchets peut en effet entraîner un relargage du protactinium, dont la mobilité dans l'environnement est conditionnée par le degré d'oxydation et la forme chimique sous laquelle cet élément sera présent. Par ailleurs, l'augmentation de la température au voisinage des colis peut également influencer sur la mobilité de l'élément. Il est donc nécessaire de disposer de données thermodynamiques et structurales sur les espèces protactinifères en solution afin de prévoir leur comportement dans l'environnement, en particulier en présence de certains anions susceptibles d'être présents dans les eaux souterraines, ou formés suite aux perturbations apportées par les opérations d'excavation. Par exemple, la présence d'une quantité non négligeable de sulfates a été mise en évidence dans certains sites argileux en France et en Belgique, envisagés pour le stockage de déchets nucléaires [3, 4].

En marge de l'impact éventuel du protactinium sur l'environnement, l'étude des propriétés physico-chimiques de cet élément présente un intérêt fondamental en raison de sa position singulière dans la série des actinides : il s'agit du premier élément de la série dont les orbitales  $5f$  sont impliquées dans des liaisons chimiques. A l'état solide et en solution, le protactinium existe en effet aux degrés d'oxydation +4 et +5, ce qui correspond aux configurations  $5f^1$  et  $5f^0$  respectivement. Mais à la différence de  $\text{Th(IV)}$  qui se comporte comme un élément de transition  $6d$  en raison de l'énergie élevée de ses orbitales  $5f$ , les orbitales  $5f$  vacantes de  $\text{Pa(V)}$  peuvent participer directement à des liaisons chi-

miques, ce qui peut conférer un caractère partiellement covalent aux liaisons impliquant le protactinium.

En solution aqueuse, le protactinium( $V$ ) –degré d’oxydation le plus stable– se caractérise par une tendance très marquée vis-à-vis de l’hydrolyse, la polymérisation et la sorption sur tout support solide, particulièrement en l’absence d’ions complexants. Ainsi,  $Pa(V)$  existe sous une forme hydrolysée dès  $pH = 0$  ( $PaO(OH)^{2+}$ ) [5].

Cette tendance très marquée vis-à-vis de l’hydrolyse est à l’origine d’une chimie du protactinium qualifiée de capricieuse, qui se reflète dans une littérature souvent contradictoire. Par suite, les données thermodynamiques relatives aux équilibres de formation de complexes de  $Pa(V)$  avec des ions minéraux ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ..) ou organiques (oxalate, tartrate..) sont rares et souvent limitées à des forces ioniques élevées et une seule valeur de température (25 °C ou ambiante). Par ailleurs, même si  $Pa(V)$  présente ponctuellement quelques analogies avec des éléments du groupe 5 (niobium et tantale), il n’en présente aucune avec les actinides( $V$ ). La différence principale entre  $Pa(V)$  et les actinides du début de la série dans leurs degrés d’oxydation les plus élevés, est l’absence de la liaison linéaire trans-dioxo dans les espèces impliquant le protactinium. En revanche, dans certains milieux acides, l’existence d’une bande d’absorption intense en spectrophotométrie UV-Vis vers 205 nm a été attribuée à une liaison mono-oxo  $Pa = O$  [6, 7]. Toutefois, étant donné que la solution acide seule absorbe également très fortement dans cette même zone de longueur d’onde, des interférences ne peuvent pas être exclues.

Le présent travail est axé sur l’étude des propriétés de  $Pa(V)$  en milieu acide en présence d’ions sulfate selon une double approche, thermodynamique et structurale. En raison de l’instabilité des solutions concentrées de protactinium, l’étude thermodynamique a été réalisée avec l’élément à l’échelle des traces ( $C_{Pa} < 10^{-10}$  M, isotope  $^{233}Pa$ ), ce qui permet de s’affranchir des phénomènes de polymérisation mais limite le choix des techniques expérimentales. L’étude structurale impliquant des quantités pondérables de matière (isotope  $^{231}Pa$ ), a été réalisée essentiellement par spectroscopie d’absorption X.

Ce rapport est divisé en 3 parties. La première partie rassemble des données bibliographiques sur les propriétés chimiques du protactinium( $V$ ) en solution aqueuse ainsi que sur les outils théoriques et expérimentaux utilisés dans de ce travail. Dans la deuxième partie, consacrée à la présentation de l’étude thermodynamique, sont décrits les résultats issus de l’étude systématique des variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  dans le système  $TTA$ /toluène/ $H_2O$ / $Na_2SO_4$ / $NaClO_4$ / $HClO_4$  en fonction des concentrations des espèces, de la force ionique et de la température. La dernière partie présente les résultats d’absorption X relatifs au  $Pa(V)$  dans les milieux sulfurique et fluorhydrique.

# Première partie

## Bibliographie



# Chapitre 1

## Protactinium

### 1.1 Généralités

Le protactinium, radioélément de numéro atomique 91, se situe, dans la classification périodique entre le thorium et l'uranium. Sur les 29 isotopes identifiés à ce jour [8], ce sont essentiellement les isotopes  $^{231}\text{Pa}$  et  $^{233}\text{Pa}$  qui ont été utilisés à des fins d'études physico-chimiques. L'isotope de masse 231 est un isotope naturel, présent à 0,3 ppm dans les minerais d'uranium. Descendant de  $^{235}\text{U}$ , c'est un émetteur  $\alpha$  de 32700 ans de période. L'isotope  $^{233}\text{Pa}$  en revanche, est un isotope artificiel pouvant être produit par irradiation neutronique de  $^{232}\text{Th}$ . C'est un émetteur  $\beta^-$  de 27 jours de période, utilisé généralement lors d'études impliquant l'élément à l'échelle des traces. C'est également un descendant de  $^{237}\text{Np}$ .

En phase condensée, le protactinium existe essentiellement aux degrés d'oxydation IV et V, la forme la plus stable étant  $\text{Pa}(V)$ . Les réducteurs chimiques utilisés à l'échelle des traces ainsi qu'à l'échelle pondérable sont l'amalgame de zinc,  $\text{Cr}(II)$  et  $\text{Eu}(II)$ . Le potentiel normal du couple  $\text{Pa}(IV)/\text{Pa}(V)$  reste difficile à estimer en raison de l'ambiguïté sur les formes chimiques des espèces [5]. Néanmoins, des valeurs de  $-0,1\text{V}$  et  $-0,29\text{V}/\text{ENH}$  sont proposées dans la littérature, en milieu  $\text{HCl}$  0,1 et 6 M [9,10]. Récemment, dans une étude théorique sur les espèces protactinifères à différents degrés d'oxydation, R. Guillaumont *et al.* ont retenu la valeur de  $-0,1\text{V}$  pour le couple  $\text{Pa}^{4+}/\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$  en solution aqueuse de  $\text{pH}$  égal à zéro [11].

Le protactinium fait partie des éléments du groupe 5. Quelques similitudes avec ses homologues inférieurs  $\text{Nb}$  et  $\text{Ta}$  sont décrites dans la littérature. Ainsi, au degré d'oxydation V, ces deux éléments forment des anions halogénés ou oxo-halogénés selon l'acidité et la concentration d'ions fluorure et chlorure [12]. Mais la chimie en solution aqueuse de

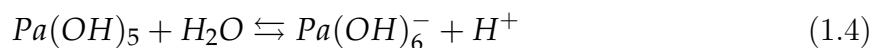
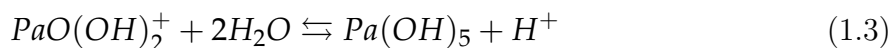
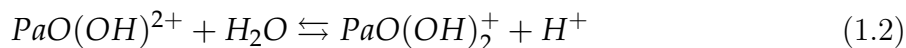
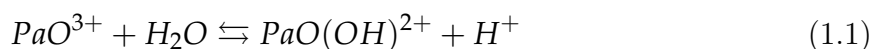
ces éléments reste toutefois mal connue. En revanche, à l'état d'oxydation  $V$ , correspondant à une configuration électronique  $5f^0$ , le comportement chimique du protactinium est difficilement comparable à celui des autres actinides.

## 1.2 Protactinium (V) en absence de complexant : hydrolyse

L'une des caractéristiques du comportement de  $Pa(V)$  en solution aqueuse est une tendance extrêmement marquée à l'hydrolyse. Cette propriété est à l'origine de phénomènes de sorption, de formation de colloïdes et de polymères, qui dépendent de nombreux facteurs difficilement contrôlables (mode de préparation, âge des solutions, flaconnage, acidité,  $C_{Pa} \dots$ ). Il s'ensuit une littérature controversée, dans laquelle la chimie du protactinium est souvent qualifiée de capricieuse [5, 8].

En raison de l'instabilité thermodynamique des solutions concentrées de  $Pa$ , la forme des espèces probables présentes en milieu perchlorique ainsi que les constantes d'hydrolyse ont été déduites d'études systématiques réalisées avec l'élément à l'échelle des indicateurs ( $C_{Pa} < 10^{-10} M$ ). Cette échelle permet de s'affranchir des phénomènes de polymérisation et donc d'étudier des réactions mettant en jeu des formes monomères de protactinium. Mais ces formes ne sont définies qu'à une ou plusieurs molécule(s) d'eau près [13, 14].

En milieu perchlorique, considéré comme non complexant, les équilibres successifs d'hydrolyse de  $Pa(V)$  s'écriraient :



L'espèce  $PaO^{3+}$  existerait en milieu perchlorique de concentration supérieure à  $8 M$ , mais son existence n'a jamais été mise en évidence. En revanche, l'espèce similaire aux actinides ( $V$ ) :  $PaO_2^+$ , proposée par G.A. Welch dans les années 50 [15] a rapidement été sujette à caution et cette hypothèse a été rejetée par la suite par de nombreux auteurs. La possibilité d'existence de  $Pa(H_2O)_y^{5+}$ , en raison d'une constante d'hydrolyse estimée à 1000 est également exclue [16]. L'espèce anionique  $Pa(OH)_6^-$  serait présente en milieu alcalin. Mais le très faible taux de protactinium solubilisé par fusion alcaline [17–19] et la très forte sorption de  $Pa(V)$  sur les parois des récipients [20] ou des conditions expérimentales

discutables [21, 22] ne permettent pas de tirer des conclusions fiables sur la spéciation de  $Pa(V)$  dans un tel milieu.

La forme des deux premiers complexes hydroxo,  $PaO(OH)^{2+}$  et  $PaO(OH)_2^+$  qui équivalent formellement à  $Pa(OH)_3^{2+}$  et  $Pa(OH)_4^+$  a été déduite d'études expérimentales par chromatographie d'échange d'ions ou d'extraction par solvant [5], soit en milieu perchlorique soit en présence d'une faible concentration d'anions peu complexants. Néanmoins, ces formes, soit polymérique soit monomérique, ne sont pas équilibrées d'un point de vue structural.

En milieu  $HNO_3$  ou  $HCl$  de concentration inférieure à  $10^{-2}$  M, le comportement du protactinium est le même qu'en milieu perchlorique de même acidité. Ainsi, en milieu nitrique faiblement concentré,  $Pa(V)$  serait également présent sous forme de deux cations :  $Pa(OH)_3^{2+}$  et  $Pa(OH)_4^+$  [23, 24]. En revanche, L.D. Sheidina *et al.* concluent à l'existence d'un ion de composition moyenne  $Pa(OH)_{4,5}^{0,5+}$  en milieu  $HNO_3$  de concentration comprise entre  $10^{-2}$  et 1 M [25].

La détermination des constantes associées aux équilibres (1.2) et (1.3) a fait l'objet de quelques études dans les années 60 : il s'agit des travaux de R. Guillaumont [26–28] et de J.O. Liljenzin *et al.* [29] réalisés par la technique d'extraction liquide–liquide avec un agent chélatant (2–thényltrifluoroacétone TTA, dibenzoylmethane DBM, acétylacétone ACA) et qui ont conduit aux valeurs regroupées dans le tableau 1.1.

Référence	Milieu	$PaOOH^{2+} + H_2O$ $\longrightarrow PaO(OH)_2^+ + H^+$	$PaO(OH)_2^+ + 2H_2O$ $\longrightarrow Pa(OH)_5 + H^+$
[13] (25°C)	3,5 m $LiClO_4/HClO_4$	$\log K_2^m = -0,89 \pm 0,33$	
[27] (25°C)	3,5 m $LiClO_4/HClO_4$		$\log K_3^m = -4,7 \pm 0,4$
[28] (25°C)	3,5 m $LiClO_4$		$\log K_3^m = -5,5$
[29] (20°C)	6,6 m $NaClO_4$		$\log K_3^m = -5 \pm 1$

TAB. 1.1 – Constantes d'hydrolyse de  $Pa(V)$  (unité molale) à 25°C et 20°C issues de la littérature

Plus récemment, les constantes des équilibres (1.2) et (1.3) ont été déterminées pour différentes valeurs de force ionique et de température à partir des variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  dans le système  $TTA$ /toluène/ $HClO_4$ / $NaClO_4$  [30].

Les constantes à force ionique nulle déduites de cette étude systématique sont regroupées dans le tableau 1.2.



$\theta[^\circ\text{C}]$	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_2} \text{PaO}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	$\text{PaO}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_3} \text{PaO}(\text{OH})_5 + \text{H}^+$
10	$-1,32 \pm 0,15$	$-6,7 \pm 0,4$
25	$-1,24 \pm 0,02$	$-7,03 \pm 0,15$
40	$-1,22 \pm 0,1$	$-5,3 \pm 1,0$
60	$-1,19 \pm 0,12$	$-5,4 \pm 0,9$

TAB. 1.2 – Constantes d’hydrolyse de  $\text{Pa}(V)$   $\log K_2$  et  $\log K_3$  extrapolées à force ionique nulle, pour quatre valeurs de température d’après C. Jaussaud [30]

La figure 1.1 présente le diagramme de répartition des espèces hydrolysées de  $\text{Pa}(V)$  à  $25^\circ\text{C}$  pour une force ionique égale à  $0,5\text{ M}$ .

A titre de comparaison, l’hydrolyse de  $\text{Np}(V)$  débute vers  $pH = 10$  et celle de  $\text{U}(VI)$ , pour une concentration faible de l’élément, vers  $pH = 4 - 5$ . Il apparaît que le comportement hydrolytique de  $\text{Pa}(V)$  ne présente aucune analogie avec celui des actinides  $V$  et  $VI$ .

En revanche, la première constante d’hydrolyse de  $\text{Pa}(V)$  est beaucoup plus proche de celle associée à la formation du premier complexe hydroxo des actinides  $IV$  [31–33].

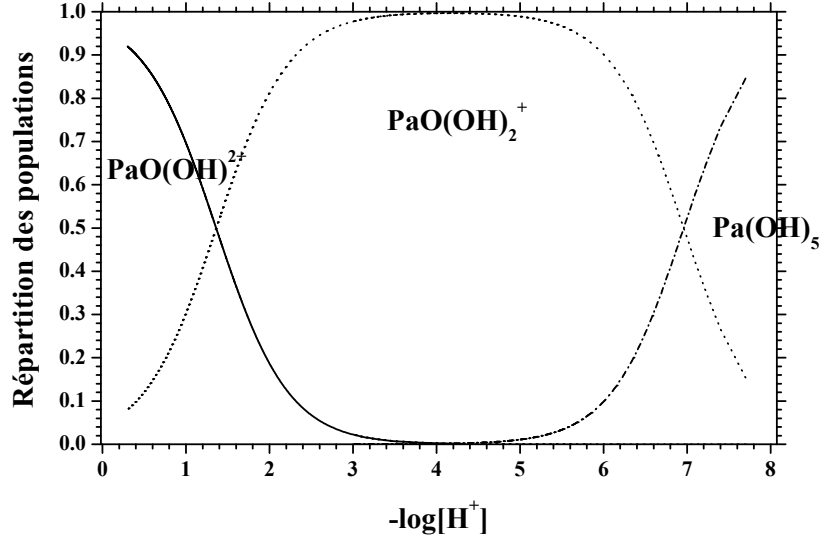


FIG. 1.1 – Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de  $\text{Pa}(V)$  en milieu  $\text{HClO}_4$  à  $25^\circ\text{C}$  pour une force ionique égale à  $0,5\text{ M}$

A l’échelle pondérable, l’apparition d’espèces polymérisées a été clairement mise en évidence dans des solutions perchloriques de concentration inférieure à  $1\text{ M}$  [13]. La présence de ces formes hydrolysées, dont l’évolution est extrêmement difficile à maîtriser

expérimentalement, a entraîné l'observation, par de nombreux auteurs, d'un comportement non reproductible de  $Pa(V)$  [7, 13, 16, 23, 28, 29, 34]. L'instabilité thermodynamique des solutions de  $Pa(V)$  vis-à-vis de l'hydrolyse a, en effet, été mise en évidence dans les milieux  $HCl$ ,  $HNO_3$  et  $HClO_4$  concentrés, à l'échelle pondérable comme à l'échelle des traces [6, 28]. En général, cette instabilité augmente avec la concentration de l'élément et dépend du mode de préparation des solutions [23, 35]. Expérimentalement, ce phénomène se traduit par une modification dans le temps des paramètres caractéristiques de la propriété étudiée : absorbance, coefficient de distribution, . . . En solution perchlorique ( $3 M \leq C_{HClO_4} \leq 12 M$ ,  $C_{Pa} \sim 10^{-6} M$ ), la bande à  $208 - 210 nm$ , attribuée à la liaison  $Pa = O$  disparaît au bout de 8 jours [7]. En extraction liquide-liquide, la non-coïncidence entre les valeurs de partage issues d'extraction directe et en retour, et/ou la diminution des coefficients de distribution avec l'âge de la solution de  $Pa$  dans les systèmes tri-butyl-phosphate(TBP)/ $HNO_3$  [23, 36], di-isobutyl-cétone (DIBK)/ $HCl$  [37], di-isobutyl-carbinol (DIBC)/ $HCl$  [38], TBP/ $HCl$  [39, 40], sont corrélées à la formation d'entités colloïdales ou de polymères inextractibles. Par exemple, une solution de  $^{233}Pa$  en milieu  $HNO_3$  6 M, âgée de plusieurs mois, renfermerait plus de 40% de forme(s) inextractible(s) par le TBP [36].

### 1.3 Sorption

L'utilisation de milieux très acides (8 à 10 M) et/ou complexants (fluorure, citrate) permet en général de garantir la stabilité dans le temps des solutions de  $Pa(V)$  à l'échelle des indicateurs [16, 27]. L'expérimentateur reste néanmoins confronté à un problème majeur : la forte sorption de cet élément sur de nombreux supports (verre, métaux, graphite).

Des courbes de sorption de  $Pa(V)$  sur gel de silice, sur quartz et sur verre Vycor, établies notamment dans les milieux nitrique et perchlorique [24, 41–48], ainsi que certaines informations recueillies ponctuellement dans la description de protocoles expérimentaux, indiquent une très forte sorption de  $Pa(V)$  sur ce type de matériau. Le processus de sorption est extrêmement lent : un temps de contact d'une durée supérieure à 200 heures est nécessaire à l'établissement de l'équilibre [43, 47, 48]. La figure 1.2 illustre les variations du pourcentage de  $Pa(V)$  fixé en fonction de  $C_{HClO_4}$ , sur gel de silice ainsi que sur résines échangeuses de cations et d'anions.

Selon V.I. Spitsyn *et al.*, la partie ascendante entre  $HClO_4$  0,01 et 0,2 M traduirait une transformation progressive d'espèces hydrolysées colloïdales non ioniques, vers des formes cationiques "sorbables". Dans la zone 0,1 – 1 M prédomineraient les espèces  $PaO(OH)^{2+}$  et  $PaO(OH)_2^+$  qui s'adsorbent sur gel de silice et sur échangeur de cations [46].

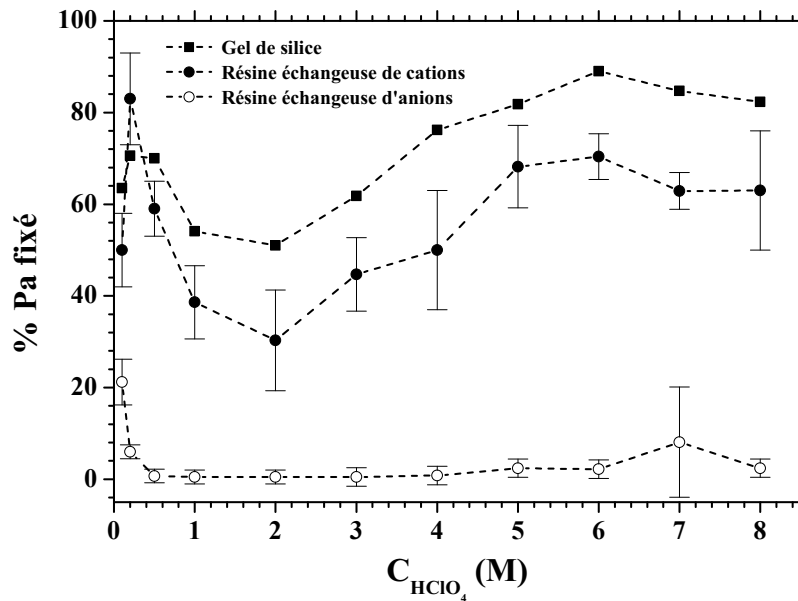


FIG. 1.2 – Variations du pourcentage de  $Pa(V)$  fixé en fonction de la concentration de  $HClO_4$  pour trois types de supports : gel de silice, résine cationique  $KU - 2$  et résine anionique  $AV - 17$  [46]. Les courbes ne servent que de repères visuels.

Aux concentrations supérieures à 6 M, la diminution du pourcentage de  $Pa$  sorbé serait due à une compétition croissante entre les processus de sorption des protons et des formes cationiques de  $Pa$ .

La similarité des courbes de sorption de  $Pa(V)$  sur gel de silice et sur échangeur de cations laisse supposer un mécanisme de sorption similaire sur les deux types de support, mais dépendant de l'acidité. Ainsi, dans la zone 0,1 – 1 M, les entités cationiques de  $Pa(V)$  s'échangeraient avec les protons des groupements silanol.

De plus, l'observation de pourcentages de sorption plus élevés dans le cas du gel de silice serait le reflet d'une liaison oxygène (de  $SiOH$ ) avec  $Pa(V)$  plus forte que celle impliquant les groupements fonctionnels sulfoniques de la résine. Aux acidités plus élevées, des formes neutres seraient également sorbées [46]. Le comportement complexe observé sur la figure 1.2 est en contradiction avec d'autres travaux, dans lesquels aucune variation significative du pourcentage de sorption avec la concentration d'acide perchlorique (et nitrique) n'est observée [44, 45] : le taux de sorption de  $Pa(V)$  est de l'ordre de 90 – 95% pour  $1 M \leq C_{HClO_4} \leq 8 M$  et  $1 M \leq C_{HNO_3} \leq 10 M$ . La divergence entre les résultats de ces équipes peut s'expliquer par des conditions opératoires difficilement comparables

(temps de contact entre phases, rapport volume de solution/masse de gel de silice ...) mais surtout par le mode de préparation très particulier utilisé par V.I. Spitsyn *et al.* : pour chaque acidité, les solutions de *Pa* ont été stockées pendant 3 à 5 jours avant utilisation, favorisant ainsi la formation d'entités colloïdales [46].

Même si le mécanisme de sorption est loin d'être établi, l'affinité de *Pa(V)* pour le verre est une propriété bien connue des expérimentateurs. La fixation sur le verre en milieu  $HNO_3$  10 M est même une méthode potentielle de séparation *Pa/Zr* [24]. La forte sorption sur le verre à partir de milieux nitriques concentrés est en effet une propriété chimique caractéristique des éléments du groupe 5, qui a même été utilisée lors de la première étude sur le comportement de *Db* ( $Z = 105$ ) en solution aqueuse [49]. Si cette propriété est à la base de méthodes efficaces de séparation, elle constitue un inconvénient majeur dans les expériences de partage. Même en milieu fortement acide, des pertes de matière par sorption sur les parois ont été observées [29, 50]. L'utilisation de métaux nobles [42] ou de polyéthylène permet de limiter ces phénomènes [42, 50]. H.L. Scherff *et al.* ont toutefois observé que la réutilisation de récipients en platine entraînait une augmentation du taux de sorption [51]. En milieu  $HNO_3$  15 M, K.E. Gregorich *et al.* mentionnent des pourcentages de sorption non négligeables sur ce même matériau pour les analogues *Nb* et *Ta* : 22 et 60% respectivement [49]. L'utilisation de matériaux plastiques comme le polyéthylène semble plus adaptée aux études sur le comportement de *Pa(V)* en solution. Toutefois, l'attaque chimique par des solvants organiques peut conduire à la formation d'impuretés susceptibles de modifier les valeurs des coefficients de distribution [23, 39]. Une sorption importante de *Pa(V)* sur Téflon a également été observée pour  $C_{HNO_3} \leq 3$  M et  $C_{HNO_3} \geq 12$  M [42].

En pratique, pour minimiser la sorption sur le verre, deux approches peuvent être envisagées :

- une saturation préalable des sites de la silice par d'autres éléments de chimie analogue, à l'échelle pondérable ;
- un traitement des parois par un composé organique inerte.

La saturation des sites par d'autres éléments, de préférence sous forme hydroxy, permet la formation de liaisons chimiques de type  $M - O - Si$  [52, 53]. Compte tenu des objectifs de cette étude, et pour des motifs de radioprotection évidents, il était exclu de saturer préalablement les parois des flacons de verre avec du protactinium (isotope  $^{231}Pa$ ), même si cette procédure a été utilisée dans des études similaires [36, 54]. De plus, des études ont montré une désorption possible au cours du temps et particulièrement sensible en fonction du *pH* [52, 55].

Le recouvrement des parois des flacons en verre par un composé organique "inerte" vis-à-vis du protactinium permet de s'affranchir du problème lié à la désorption. Le procédé de silanisation, consiste à déposer des composés organiques de type silane sur le verre ; il a été utilisé avec succès pour minimiser la sorption d'actinides [56–58]. D'autres auteurs ont utilisé des tubes « âgés » [13] ou ont enduit les parois à l'aide d'une graisse de silicone [59]. Enfin, un procédé industriel [60] impliquant un polymère : le parylène (ou galxyl/parylène) s'est avéré parfaitement adapté aux études envisagées dans ce travail [30]. Le dépôt surfacique uniforme de parylène C est hydrophobe, inerte vis-à-vis de nombreux solvants ainsi que vis-à-vis des solutions aqueuses acides ou alcalines. Il possède de plus une excellente résistance mécanique et thermique [60–62]. L'étude du comportement de  $Pa(V)$  dans le système  $TTA/Toluène/H_2O/NaClO_4/HClO_4$  a par ailleurs démontré que le type de flacottage (verre traité ou non) n'a pas d'influence sur les valeurs des coefficients de distribution de  $Pa(V)$  à l'équilibre. En revanche, en présence de verre recouvert de parylène, le taux de sorption de  $Pa(V)$  reste inférieur à 10%, même pour des concentrations d'extractant et de protons peu élevées, alors que dans les mêmes conditions, plus de 95% du protactinium est « perdu » par sorption sur le verre non traité [30].

## 1.4 Protactinium( $V$ ) en milieux sulfurique/sulfate

Les milieux contenant des ions sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) ou/et hydrogéo-sulfate ( $HSO_4^-$ ) font partie des milieux complexants les plus utilisés, avec les milieux fluorure, pour l'étude du protactinium en solution. En effet, leur pouvoir complexant permet de stabiliser le protactinium au degré d'oxydation 5 et donc d'assurer une reproductibilité des résultats. La plupart des auteurs ont mis en jeu des domaines de concentrations élevées d'ions sulfate et/ou de protons afin d'éviter les problèmes inhérents à l'hydrolyse et à la sorption du protactinium sur les parois des matériels utilisés.

Ces études ont été effectuées aussi bien avec l'isotope  $^{233}Pa$  à l'échelle des indicateurs qu'avec l'isotope  $^{231}Pa$  pour des concentrations macroscopiques (jusqu'à environ  $10^{-2} M$ ). Les techniques utilisées sont celles de la radiochimie classique, à savoir l'échange d'ions, la sorption sur silice, l'extraction par solvant et l'électrophorèse.

La très grande majorité des travaux publiés sur le comportement de  $Pa(V)$  dans ces milieux (une quarantaine d'articles) concerne essentiellement des données analytiques à des fins séparatives du protactinium vis-à-vis d'actinides, de ses descendants radioactifs, de ses analogues chimiques... Quelques études ont été consacrées à l'identification des espèces présentes en solution, aussi bien dans des milieux sulfato-perchloriques qu'en milieu acide sulfurique. Dans ce travail bibliographique, seuls les constantes de formation

issues des travaux de deux auteurs ont été retenues [13, 63–65]. Leur analyse est présentée au paragraphe 1.4.2.

### 1.4.1 Données qualitatives

#### Echelle des traces

Lors de la mise au point de méthodes de séparation et de purification du protactinium vis-à-vis d'actinides ou d'autres éléments, les auteurs ont souvent établi les courbes de variations des coefficients de distribution en fonction de la concentration d'acide sulfurique en phase aqueuse.

Qualitativement, les travaux réalisés avec le protactinium à l'échelle des indicateurs, impliquant une extraction par solvatation mettant en jeu les extractants TBP, DIBC (di-iso-butyl-carbinol) ou DIBK (di-isobutyl-cétone) [66–68] se traduisent par une augmentation des coefficients de distribution avec la concentration d'acide sulfurique, mais l'extraction de  $Pa(V)$  reste faible (pour  $C_{H_2SO_4} \sim 6 M$ , 10% par la DIBK, 50% par le TBP [66, 68]). En revanche, des variations inverses (diminution des coefficients avec l'augmentation de la concentration d'acide sulfurique) associées à des valeurs de coefficients de distribution plus élevées sont observées lors d'extraction par formation de chélate [13, 59, 63–65, 69–71] ou de paire d'ions [72–76], d'échange sur résine échangeuse d'anions [72, 77–79] ou de partage sur silice [44, 80, 81].

Cette différence dans les variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  avec  $C_{H_2SO_4}$  est illustrée figure 1.3 avec les données originales de certains auteurs. Notons que quelle que soit la technique mise en jeu, l'acidité de la phase aqueuse joue un rôle déterminant puisque ce paramètre régit l'équilibre entre les ions sulfate et hydrogéné-sulfate, l'équilibre de dissociation de l'agent chélatant (acide faible), le pourcentage de paires d'ions en phase organique, et par suite, la nature du complexe prédominant en phase aqueuse. Par ailleurs, toute variation dans la valeur de  $C_{H_2SO_4}$  induit une modification des concentrations des espèces libres et de la force ionique. L'exploitation des données de partage  $D = f(C_{H_2SO_4})$  telle que décrite dans l'annexe B ne peut donc pas être réalisée. Quelques informations sur les propriétés de  $Pa(V)$  en milieu sulfurique peuvent néanmoins être déduites. Ainsi, les maxima d'extraction par des amines et de rétention sur résine, observées pour  $0,1 - 0,5 M \leq C_{H_2SO_4} \leq \sim 1 - 3 M$  peuvent être corrélés à la prédominance d'une espèce anionique mono-chargée puisque dans le processus de partage mis en jeu, le contre-ion de l'ammonium est échangeable avec un complexe métallique chargé négativement. L'espèce pourrait s'écrire  $PaO(SO_4)_2^-$ . Pour des concentrations plus élevées d'acide sulfurique, la prédominance de complexes anioniques multichargés présentant une affinité moindre pour

l'amine ou la résine, serait à l'origine de la diminution des coefficients de distribution de  $Pa(V)$ . De façon similaire, sur silicagel [44, 81] ou verre Vycor [80], le faible pourcentage de  $Pa$  sorbé pour des valeurs élevées de  $C_{H_2SO_4}$  serait corrélé à la présence de complexes sulfato chargés négativement. Les interprétations divergent quant à la nature des espèces sorbées lorsque  $C_{H_2SO_4} \leq \sim 0,5 M$  : des complexes hydroxo-, sulfato- et mixtes ont été proposés, tous étant cationiques.

Par ailleurs, suite à des études sur échangeur d'anions (WOF-SBW) à partir de mélanges  $H_2SO_4 / HClO_4$  d'acidité et de force ionique fixées (1 M, 2 M), J. Nowikow *et al.* sont les seuls à conclure à l'existence des complexes sulfato (1,2) mais également (1,1) de  $Pa(V)$ , exclusivement sous forme anionique. Ils proposent les formulations  $PaO_x(OH)_y(SO_4)^-$  ( $2x + y = 4$ ) et  $PaO_x(OH)_y(SO_4)_2^-$  ( $2x + y = 2$ ), et leur associent des constantes de formation sans expliciter les équilibres associés.

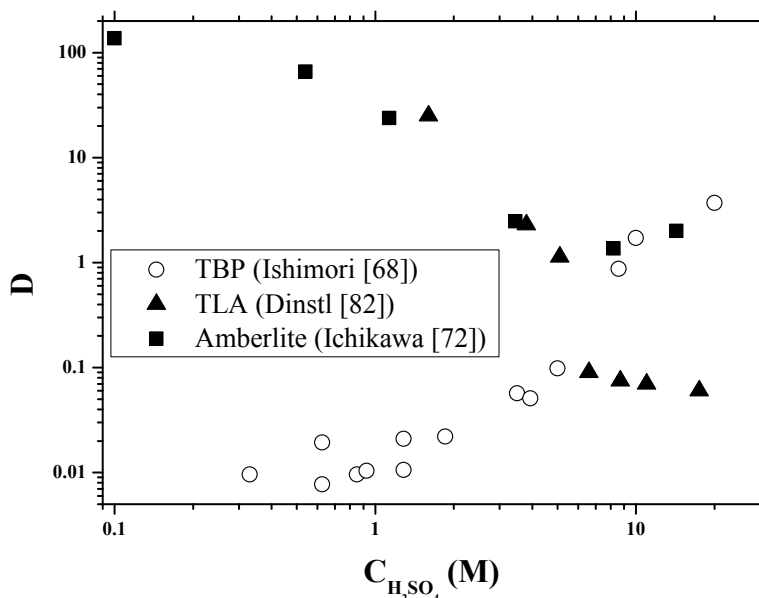


FIG. 1.3 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  en fonction de  $C_{H_2SO_4}$  dans différents systèmes d'extraction [68, 72, 82]

Ainsi, les données bibliographiques ne permettent pas d'identifier sans ambiguïté les espèces protactinifères présentes en milieu sulfurique avec l'élément à l'échelle des traces. Il apparaît néanmoins que  $Pa(V)$  forme avec les ions sulfate des complexes d'ordre 1 à 3, pouvant s'écrire :  $PaO(SO_4)^+$ ,  $PaO(SO_4)_2^-$  et  $Pa(SO_4)_3^-$ . La formation de  $Pa(SO_4)_3^-$

après celle de  $PaO(SO_4)_2^-$  se justifierait par le fait que la double liaison  $Pa = O$  existerait probablement dans les complexes dont le rapport  $Pa/SO_4$  est supérieur à  $1/2$  [5]. Cette hypothèse va à l'encontre des résultats de K.W. Bagnall *et al.* qui ont synthétisé l'acide tri-sulfato-protactinique  $H_3PaO(SO_4)_3$  [83, 84]. Ce composé, qui cristallise dans une phase hexagonale, met en évidence un motif  $PaO^{3+}$  dans un complexe sulfato d'ordre 3. Malheureusement, lors de l'analyse du spectre infrarouge de  $H_3PaO(SO_4)_3$ , la présence de la bande caractéristique de la liaison  $Pa = O$  s'est avérée masquée par celle des sulfate. Dans la suite de cette partie bibliographique, la formulation choisie par les auteurs sera respectée. En revanche, à partir du chapitre 2, nous écrirons le complexe d'ordre 3 sous la forme  $PaO(SO_4)_3^{3-}$ .

Les études mettant en jeu un agent chélatant et permettant d'accéder à la charge moyenne et au nombre moyen de ligands sont présentées au paragraphe 1.4.2.

### Echelle pondérable

Le milieu sulfurique concentré est l'un des rares dans lequel il est possible d'atteindre des concentrations de protactinium voisines de  $10^{-2}$  M mais l'association  $C_{Pa} \sim 10^{-2}$  M et  $C_{H_2SO_4} < 4$  M est à l'origine de problèmes de reproductibilité [85]. De même, des solutions  $10^{-6}$  M en protactinium ne sont pas stables lorsque la concentration de  $H_2SO_4$  devient faible ( $0,2 - 0,5$  M); des phénomènes de précipitation, conséquence de processus d'hydrolyse, sont observés pour  $C_{H_2SO_4} < 0,1$  M [86]. Ainsi ce n'est que pour une concentration en élément inférieure à  $\sim 10^{-5}$  M et pour  $C_{H_2SO_4} > 0,5$  M que les coefficients de distribution apparaissent indépendants de  $C_{Pa}$  [72, 85, 87].

Les quelques données disponibles dans la littérature mettent en évidence une augmentation des coefficients de distribution de  $Pa(V)$  avec la concentration de protactinium en solution [69, 71, 85, 88]. Cette observation est corrélée par les auteurs à l'apparition progressive de polymères présentant une affinité pour la phase organique plus grande que les espèces monomères.

La concentration de  $Pa$  en solution affecte également la cinétique d'extraction. Par exemple, dans le système HPMBP(1-phényl-3-méthyl-4-benzoyl-pyrazolone-5)/Benzène/ $H_2SO_4$ , l'équilibre est atteint en moins d'une minute lorsque l'élément est à l'échelle des indicateurs; en présence de  $C_{Pa} = 10^{-4}$  M, l'équilibre n'est toujours pas atteint au bout de 40 minutes d'agitation [71]. De même, dans le système TLA (tri-lauryl-amine)/ $H_2SO_4$  2,5 M, l'équilibre n'est toujours pas atteint après 50 jours de contact entre phases [88].

Des études spectrophotométriques sont également décrites dans la littérature [7, 87, 89].



Sur la figure 1.4 sont présentés quelques spectres d'absorption de  $Pa(V)$  enregistrés sur des solutions fraîches pour différentes valeurs de  $C_{H_2SO_4}$  [89], ces solutions ayant été préparées par dilution d'une solution stock ( $6,5 M H_2SO_4$ ). Le maximum d'absorption observé vers  $213 nm$ , se déplace vers les longueurs d'onde plus élevées avec l'augmentation de  $C_{H_2SO_4}$  et semble se dédoubler au delà de  $9 M H_2SO_4$ . Cette « bande » ne vérifie pas la loi de Beer–Lambert et est également observée en milieu chlorhydrique. R. Guillaumont l'associe à une transition électronique dans le groupement  $Pa = O$  [7], d'autres à un transfert électronique dans le complexe chloro– de  $Pa(V)$  [6]. Etant donné que la solution acide seule absorbe également très fortement dans cette même zone de longueur d'onde, des interférences ne peuvent pas être exclues. Il est donc difficile de déduire des informations sur la nature des espèces, qu'elles soient monomères ou polymères, de mesures spectrophotométriques dans l'ultra-violet.

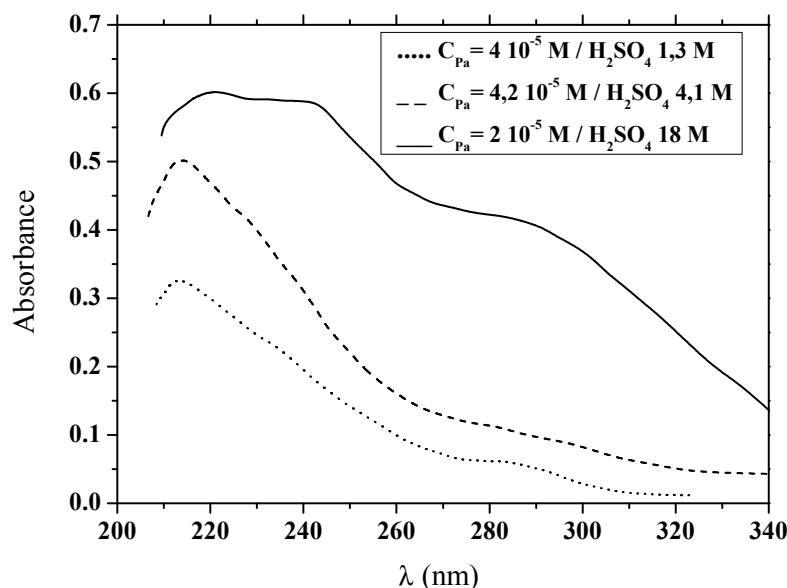


FIG. 1.4 – Spectres d'absorption de  $Pa(V)$  en milieu sulfurique d'après R. Guillaumont [89]

### 1.4.2 Constantes de formation

A l'échelle des traces, des informations sur la structure des espèces prédominantes impliquées dans les équilibres d'échange sont accessibles sous réserve de maintenir constantes la force ionique et la température (annexe B).

Ainsi, le comportement du protactinium à l'échelle des indicateurs a été étudié à 25°C en milieu sulfurique, par extraction par solvant à l'aide de solutions benzéniques de TTA [13, 65] en mettant en jeu différentes phases aqueuses :

- i)  $\mu = 3 M$ ,  $[H^+] = 1 M$  (mélanges  $H_2SO_4 - Li_2SO_4 - HClO_4 - LiClO_4$ ) [13]
- ii)  $\mu = 3 M$ ,  $[H^+] = 3 M$  (mélanges  $H_2SO_4 - HClO_4$ ) [13]
- iii)  $\mu = 1 M$  (mélanges  $HClO_4 - LiClO_4 - H_2SO_4 - Li_2SO_4$ ) [65]

Pour les solutions *i*) et *ii*) l'auteur a fait varier la concentration d'ions  $SO_4^{2-}$ , en calculant les volumes adéquats des solutions de chaque composant, tout en maintenant constantes les concentrations de protons et la force ionique. Toutefois, compte tenu du système étudié, la force ionique ne peut pas être assurée par les mêmes ions pour tous les points expérimentaux. Pour la solution *iii*), les concentrations analytiques « ont été déterminées par ordinateur », sans plus de précisions.

Les variations logarithmiques du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  en fonction de la concentration de TTA dans la phase organique, se présentent sous forme de droites parallèles de pente +4, en présence comme en absence d'agent complexant. Le chélate neutre extrait à partir des milieux complexants étudiés contient donc 4 molécules de TTA comme l'indique également les résultats obtenus par d'autres auteurs [59, 70, 90]. Cette valeur tend à diminuer avec l'acidité de la phase aqueuse [13].

Les courbes  $\log(D) = f(\log[SO_4^{2-}] \text{ ou } [HSO_4^-])$  ne présentant pas de maximum (figures 1.5 et 1.6), la valeur du nombre moyen de ligands sulfate dans le complexe extrait peut être considérée comme nulle. Selon R. Guillaumont, il s'agirait probablement de l'entité  $Pa(OH)_3(TTA)_2 \cdot 2HTTA$ . Un travail plus récent sur l'extraction du protactinium avec la TTA [90] a conclu que le complexe extrait serait en « milieu très acide »  $PaO(TTA)_3 \cdot HTTA$ . Ces considérations de structures de complexes ne modifient en rien les résultats expérimentaux de R. Guillaumont. Toutefois, elles ne permettent pas de définir précisément la nature de l'espèce extraite. Sur la figure (1.5), les pentes  $\partial \log D / \partial \log [SO_4^{2-}]$ , initialement égales à zéro, tendent vers  $-2$  et  $-3$  respectivement pour les acidités égales à  $3 M$  et  $1 M$ . De plus, pour chaque valeur de  $[SO_4^{2-}]$  dans la portion linéaire de pente  $-2$ , la pente  $\partial \log D / \partial \log [H^+]$  tend vers la valeur  $-3$ , ce qui, compte tenu du formalisme adopté par l'auteur, traduit la prédominance du complexe  $Pa(OH)_2(SO_4)_2^-$ , (ou  $PaO(SO_4)_2^-$ ), le complexe d'ordre inférieur étant  $Pa(OH)_2SO_4^+$  (ou  $PaOSO_4^+$ ). De la même façon, sur la figure 1.6, la pente maximale des variations de  $\log(D)$  avec  $\log[HSO_4^-]$  tend vers  $-2$ , et celle de  $\log(D)$  avec  $\log([H^+])$  est légèrement supérieure à 1 (en valeur absolue). Les auteurs concluent que le complexe de  $Pa(V)$  en phase aqueuse se caractérise par un nombre de ligands hydrogène-sulfate compris entre 0 et 2,

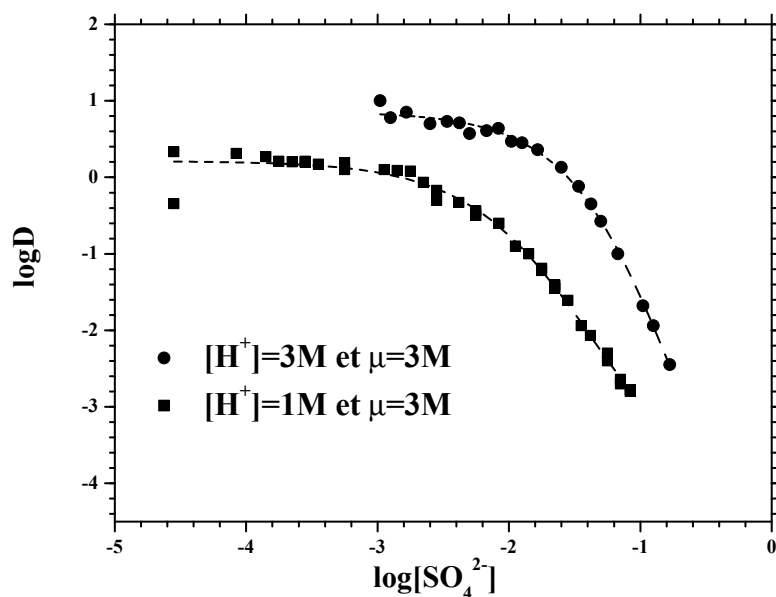


FIG. 1.5 – Variations logarithmiques du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  en fonction de  $[SO_4^{2-}]$  à  $25^\circ C$  pour deux valeurs de concentration de protons et  $C_{TTA} = 0,2 M$ , d'après R. Guillaumont [13]

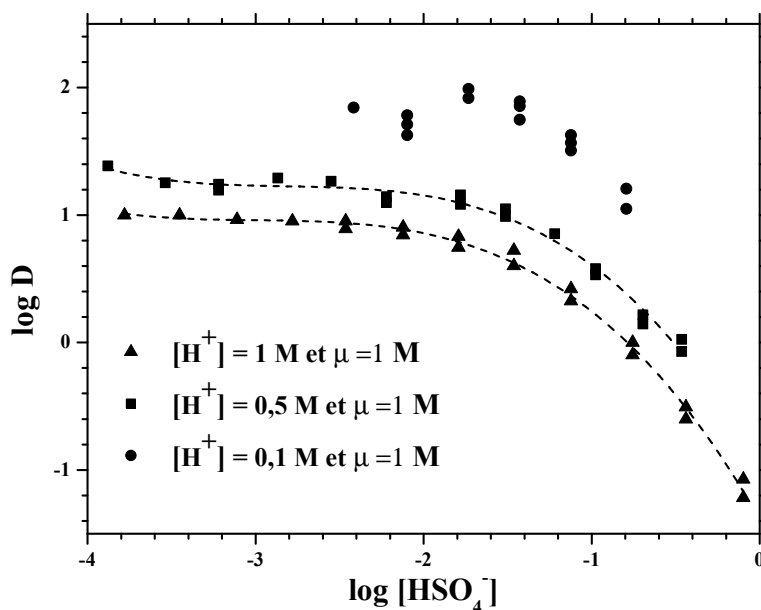


FIG. 1.6 – Variations logarithmiques du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  en fonction de  $[HSO_4^-]$  à  $25^\circ C$  pour trois valeurs de concentration de protons, d'après M.F. Le Cloarec *et al.* [65]

et porte une charge positive (+1 ou +2) ; ils proposent les formules  $PaO(OH)(HSO_4)^+$  et  $PaO(HSO_4)_2^+$ . Rappelons qu'à l'échelle des traces, les espèces sont définies à une ou plusieurs molécule(s) d'eau près.

L'écriture du complexe (1,1) est donc équivalente pour les deux auteurs. En revanche, un désaccord est observé concernant la formulation du complexe (1,2). Enfin, R.T. Kolarich *et al.*, en mettant en jeu le même système ( $TTA/Benzène/HClO_4/H_2SO_4$ ) considèrent, sans les justifier, les espèces  $Pa(SO_4)^{3+}$  et  $Pa(SO_4)_2^+$  [59].

Après avoir identifié les espèces et ainsi défini les équilibres de complexation en phase aqueuse, les constantes associées ont été déterminées différemment selon les auteurs :

- graphiquement [13, 63]
- mathématiquement à l'aide d'une expression polynomiale de  $D_0/D$  (où  $D_0$  désigne le coefficient de distribution en absence de complexant, cf § 2.1.3 et annexe B).

Ces constantes sont regroupées dans le tableau 1.3.

Equilibre	Constante	Référence	$\mu$	$H^+$
$PaO(OH)^{2+} + HSO_4^- \longleftrightarrow PaO(SO_4)^+ + H_2O$	$\beta_1 = 19,3$	[63]	3 M	3 M
$PaO(OH)^{2+} + 2HSO_4^- \longleftrightarrow PaO(SO_4)_2^- + H^+ + H_2O$	$\beta_2 = 320 \pm 21$	[63]	3 M	3 M
$PaO(OH)^{2+} + HSO_4^- \longleftrightarrow PaO(OH)(HSO_4)^+$	$\beta_1 = 31$	[64, 65]	1 M	0,1 – 1 M
$PaO(OH)^{2+} + 2HSO_4^- + H^+ \longleftrightarrow PaO(HSO_4)_2^+ + H_2O$	$\beta_2 = 250$	[64, 65]	1 M	0,1 – 1 M

TAB. 1.3 – Constantes de formation des complexes sulfato et bisulfato de  $Pa(V)$  disponibles dans la littérature.

Les seules constantes disponibles dans la littérature se réfèrent donc à des milieux de force ionique supérieure à 1 M et à une température de 25°C. Par ailleurs, seuls les équilibres de formation des complexes (1,1) et (1,2) ont été étudiés avec, de plus, un désaccord sur le deuxième complexe.

**Remarque 1** *Les valeurs prédictives de P.L. Brown et al. [91] n'ont pas été incluses dans le tableau 1.3 en raison du formalisme erroné choisi par les auteurs (écriture de l'ion  $Pa(V)$  sous forme  $PaO_2^+$ ).*

### 1.4.3 Analogues inférieurs du protactinium

En solution, le comportement des éléments *Nb* et *Ta* au degré d'oxydation 5 en milieu sulfurique ou sulfate n'a fait l'objet d'aucune étude systématique permettant la détermination de grandeurs thermodynamiques relatives aux équilibres de complexation. En absence de complexant fort, la forte tendance à l'hydrolyse et à la polymérisation de ces éléments est à l'origine de résultats contradictoires, difficilement exploitables de façon quantitative, ou conduisant à l'utilisation par certains expérimentateurs, d'agent stabilisant comme  $H_2O_2$  qui modifie la nature des complexes en solution [92, 93].

Quelques études mettant en jeu des systèmes résines échangeuse d'anions/acide sulfurique, ont mis en évidence une sorption de *Nb(V)* et *Ta(V)* sur ce type d'échangeur, aussi bien à l'échelle pondérable qu'à l'échelle des indicateurs, les coefficients de distribution diminuant avec l'augmentation de la concentration de  $H_2SO_4$  [79, 92]. Le tantale est néanmoins plus fortement sorbé que le niobium. Mais la sorption de ces deux éléments reste toujours très inférieure à celle de *Pa(V)* [79]. En revanche, aucune adsorption ne serait observée sur échangeur de cations, toujours en milieu sulfurique [94]. L'ensemble de ces observations semble être en faveur de l'existence de complexes sulfato de *Nb(V)* et *Ta(V)*. Toutefois, le fait d'observer un maximum d'adsorption aux faibles concentrations de  $H_2SO_4$  a été corrélé par certains auteurs, à la rétention d'espèces hydrolysées.

En extraction par solvant, différentes variations du coefficient de distribution ont été observées en fonction de l'augmentation de la concentration de  $H_2SO_4$  : une diminution dans le cas de l'acide di-éthyl-hexyl-phosphorique (HDEHP), une augmentation dans le cas du TBP [95, 96].

Dans la littérature, l'absence de données exploitables pour évaluer les constantes de complexation se reflète dans les différentes compilations de données thermodynamiques [97–99] dans lesquelles les éléments *Ta* et *Nb* en solution aqueuse sulfurique sont quasi-inexistants. Par ailleurs, à l'état solide, les sulfates de *Nb* et *Ta* se caractérisent par la présence de deux atomes métalliques dans la maille unitaire, mais se différencient par la présence ou non d'atome d'oxygène :  $Nb_2O(SO_4)_4$ ,  $Nb_2O_3(SO_4)_2$ ,  $Nb_2O_2SO_4$  et  $Ta_2(SO_4)_5$  [12]. Cette formulation diffère notablement de l'acide trisulfatoprotactinique  $H_3PaO(SO_4)_3$  : dans des conditions de synthèse similaires, les sulfates de *Pa(V)* n'ont aucune ressemblance avec ceux de *Nb(V)* et *Ta(V)* [83].

## 1.5 Bilan bibliographique et approche expérimentale

L'étude bibliographique consacrée aux propriétés chimiques du protactinium(V) a clairement mis en évidence les carences de la littérature quant à la spéciation des espèces protactinifères et à leurs constantes de formation, notamment en présence d'ions sulfate. Avec le protactinium, la mise en œuvre d'expériences à l'échelle pondérable se heurte à des problèmes de solubilité et de stabilité des solutions, quel que soit le milieu considéré, excepté le milieu fluorure. Par conséquent, l'obtention de données thermodynamiques relatives aux équilibres de complexation de  $Pa(V)$  sous forme monomère, avec différents ligands, requiert l'utilisation d'une échelle de concentration particulière que le domaine de la radiochimie peut couvrir. La radiochimie couvre effectivement une gamme très étendue de concentration d'isotopes radioactifs : du pondérable à l'atome unique [100]. Entre ces deux extrêmes, l'échelle des traces correspond à des concentrations d'élément lourd entre  $10^{-15}$  et  $10^{-10}$  M. Dans ces conditions, seules des réactions entre macro-composants et entre micro- et macrocomposants sont observables, ce qui exclut les réactions de polymérisation. De plus, à l'échelle des traces, la loi d'action de masse est valide, indépendamment de la cinétique. L'inconvénient de cette échelle réside dans le choix limité des techniques pouvant être mises en œuvre, à savoir des méthodes de transport et de partage. Parmi les méthodes de transport figurent la diffusion et l'électromigration, où il y a déplacement d'espèces sous l'effet d'un gradient de concentration ou de champ électrique. Dans l'extraction par solvant, la co-précipitation et la chromatographie d'échange d'ions (méthodes de partage), l'élément se distribue entre deux phases. Dans le présent travail, la technique choisie pour l'étude thermodynamique de la complexation de  $Pa(V)$  par les ions sulfate est l'extraction liquide-liquide, avec une phase organique constituée de TTA dissoute dans le toluène, et une phase aqueuse constituée d'un mélange de solutions de  $NaClO_4$ ,  $Na_2SO_4$  et  $HClO_4$ .

Le choix de la TTA comme extractant se justifie de la façon suivante :

- la TTA est un agent chélatant qui permet une exploitation mathématique des variations des coefficients de distribution de l'ion métallique en fonction des concentrations d'espèces (extractant, proton, ligand). Dans ce type de système, le comportement du soluté étudié peut en effet être considéré proche de l'idéalité [101] à la différence de ce qui s'observe par exemple avec des extractants de type amine (formation d'aggrégats).
- L'étude systématique de l'équilibre de partage de la TTA dans des conditions voisines de celle mises en œuvre lors de notre étude de la complexation du protactinium(V) par les ions sulfate, a déjà été réalisée au laboratoire [30].

- La TTA est l'extractant utilisé par R. Guillaumont dont la thèse soutenue en 1966 constitue l'un des travaux majeurs sur la chimie du protactinium aux degrés d'oxydation 4 et 5, en milieux non complexant et complexant. Des comparaisons pourront donc être établies.

Les constantes de formations des complexes sulfato de  $Pa(V)$  déduites d'expériences d'extraction liquide–liquide, dans les conditions décrites précédemment, seront ensuite extrapolées à force ionique nulle, en utilisant le modèle d'interaction ionique spécifique (TIS ou théorie de Brønsted–Guggenheim–Scatchard). Le choix de ce modèle de correction de force ionique, se justifie dans la mesure où dans notre étude :

- la force ionique restera inférieure à 3 M ;
- le nombre limité de valeurs de constantes de formation sera compatible avec le nombre de paramètres ajustables de la TIS.

De plus, les données sur le protactinium pourront être comparées avec celles relatives à d'autres actinides, disponibles dans la base de données thermochimiques de l'AEN.

Dans le contexte de stockage des déchets nucléaires, l'influence de la température sur la spéciation et la coordination des espèces susceptibles de migrer, est à prendre en considération. Or les constantes de formation des complexes sulfato de  $Pa(V)$  disponibles dans la littérature correspondent à une température de 25°C. La détermination de ces constantes sera donc réalisée à différentes températures. L'estimation des variations standard d'enthalpie et d'entropie permettra d'apporter des informations sur le mode de coordination des complexes formés.

La technique d'extraction liquide–liquide avec l'élément à l'échelle des traces conduit à une définition des espèces à une ou plusieurs molécule(s) d'eau près ainsi qu'à une incertitude sur la forme du ligand dans l'écriture du complexe ( $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ). Pour compléter l'étude thermodynamique, une étude structurale impliquant le protactinium en quantité pondérable sera réalisée par spectroscopie d'absorption X, d'une part en milieu fluorhydrique, d'autre part en milieu sulfurique. De façon similaire aux données thermodynamiques, les spectres XANES et EXAFS de  $Pa(V)$  seront comparés à ceux d'autres actinides.

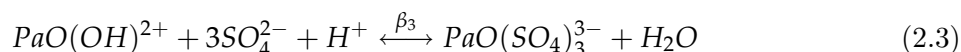
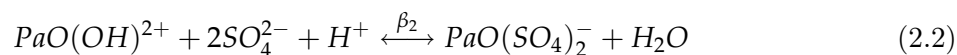
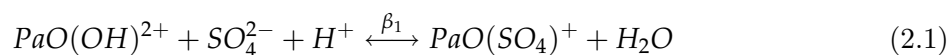
L'objectif étant ainsi défini, nous allons décrire dans le prochain chapitre, les outils nécessaires à la réalisation des études thermodynamique et structurale ainsi qu'à l'exploitation des résultats expérimentaux.

## Chapitre 2

# Outils nécessaires à la réalisation de l'étude expérimentale

### 2.1 Etude thermodynamique

L'objectif de l'étude thermodynamique est de déterminer les constantes  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  associées aux équilibres de formation des complexes sulfato de  $Pa(V)$  selon :



Dans cette étude, le protactinium est à l'échelle des traces et les constantes sont déduites de l'analyse des variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  entre une phase organique (TTA/Toluène) et une phase aqueuse ( $HClO_4/NaClO_4/Na_2SO_4$ ).

#### 2.1.1 Phase organique

##### Spéciation de la TTA

La thénoltrifluoroacétone désignée par l'acronyme TTA, est une  $\beta$ -dicétone qui peut exister sous différentes formes représentées sur la figure 2.1. Il s'agit d'une molécule extrêmement sensible à la lumière.

La forme  $\beta$ -dicétone (composé *I* figure 2.1) est un composé solide à température ambiante, de masse molaire  $222,2 \text{ g mol}^{-1}$ , qui se présente sous forme de cristaux dont la couleur varie entre l'ambre [102] et le jaune paille [103] suivant les auteurs.



Sa température de fusion est comprise entre 42,5 et 43,2 °C [103].

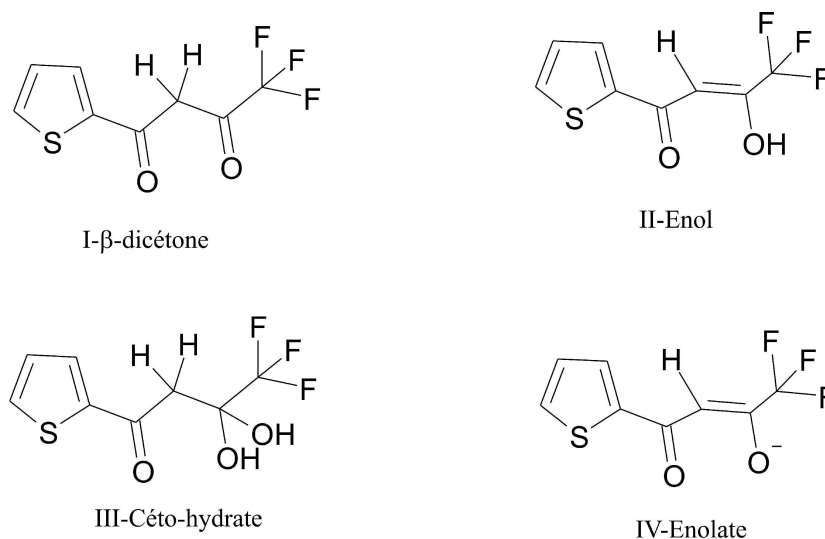


FIG. 2.1 – Formules développées des différentes espèces de TTA

La forme  $\beta$ -dicétone semble ne pas exister dans des solvants “inertes” (type benzène) ni dans l’eau, ou alors dans des proportions extrêmement minoritaires, indécélables expérimentalement. Néanmoins, par un bilan de matière, certains auteurs [102] affirment que l’on peut s’attendre à trouver un maximum de 2% de la forme cétonique dans le benzène, et dans une phase aqueuse, moins de 1% de cette même forme. La forme énol (composé *II* figure 2.1) est issue de l’équilibre de tautomérisation de la  $\beta$ -dicétone. Elle prédomine en phase organique inerte [102]. En phase aqueuse acide, une autre forme de TTA devient prédominante : le céto-hydrate (composé *III* figure 2.1), de masse molaire  $240,2 \text{ g mol}^{-1}$ , qui, à l’état solide, se présente sous la forme de cristaux blancs [102].

Le proton de la forme énol confère un caractère d’acide faible à la molécule de TTA permettant la formation de l’énolate (composé *IV* figure 2.1). Dans le système benzène/ $\text{NaClO}_4$  1 M, la valeur de  $pK_a$  à 25°C recommandée à l’heure actuelle est de 6,20 [104]. La TTA est en effet beaucoup plus acide que les  $\beta$ -dicétones symétriques comme l’acétylacétone ou le dibenzoyl-méthane, en raison de la présence du groupement  $\text{CF}_3$ , électro-attracteur. Cette propriété est à l’origine de l’utilisation de la TTA comme extractant d’une grande variété de cations métalliques de solutions acides, limitant ainsi les interférences liées aux phénomènes d’hydrolyse [101]. Dans l’exemple de  $(\text{Zr}(\text{TTA})_4)$  [105, 106] représenté sur la

figure 2.2 , la TTA joue en rôle de chélatant bidentate exclusivement, par l'intermédiaire du groupements  $C = O$  et  $O - H$ , ce qui confère une coordinance 8 à l'ion  $Zr(IV)$ .

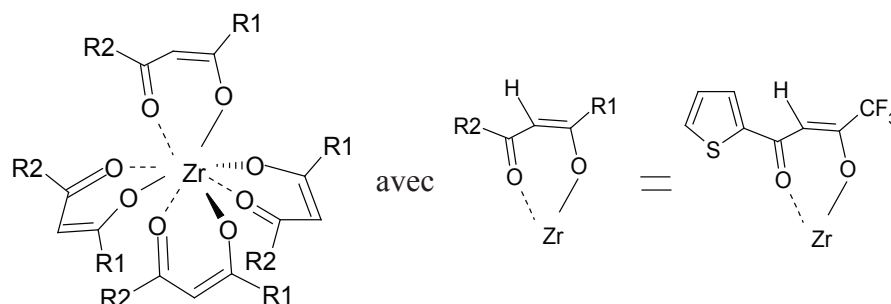


FIG. 2.2 – Structure du complexe  $Zr(TTA)_4$  [105,106]

Dans les conditions expérimentales mises en œuvre dans ce travail, les espèces prédominantes seront l'énol et le céto-hydrate. Les proportions relatives de ces formes varient suivant la nature du solvant utilisé et la quantité d'eau solubilisée dans le solvant.

En phase aqueuse, la forme prédominante est la forme céto-hydrate (J.C. Reid *et al.* [107] ont montré que dans cette phase, seul 1,6% de la TTA est présent sous forme émol), tandis que dans des solvants apolaires tel le benzène, la forme principale est la forme émol. De plus, puisque la molécule d'eau réagit avec la  $\beta$ -dicétone pour former le céto-hydrate, la proportion d'émol, dans la phase organique, varie avec la quantité d'eau solubilisée dans le solvant. Par exemple, dans le benzène anhydre, 94,5% de la TTA est présent sous la forme émol; lorsque ce même solvant est saturé par une phase aqueuse, 12% de la TTA se trouve sous forme hydrate [102].

D'un point de vue cinétique, l'émol introduit en phase aqueuse est instantanément transformé en céto-hydrate. Inversement, la transformation de l'hydrate en émol dans un solvant apolaire du type benzène est plus lente (2 ou 3 jours) [102]. Plus récemment, T. Sekine *et al.* [108] ont montré d'une part, qu'en phase aqueuse, la vitesse de transformation émol  $\rightarrow$  céto-hydrate est approximativement 200 fois plus rapide que la réaction inverse, et d'autre part, qu'en phase organique, la vitesse d'émolisation est environ 100 fois plus rapide que la vitesse de transformation émol  $\rightarrow$  céto-hydrate.

### Partage de la TTA

La cinétique de partage de la TTA entre deux milieux non miscibles n'a fait l'objet que de peu d'études [30,102,108,109].

Les coefficients de distribution de la TTA varient tout d'abord très rapidement en fonction du temps de contact entre les phases, puis beaucoup plus lentement. Les variations rapides seraient corrélées au partage des formes majoritaires céto-hydrate et énol présentes initialement. L'établissement de l'équilibre céto-énolique dans chacune des phases conduirait ensuite à une redistribution plus lente au cours du temps. Le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre de partage dépendrait notamment de la spéciation initiale de la TTA et de la nature du solvant.

De plus, selon T. Sekine *et al.*, la mise en solution de la TTA en phase organique ou en phase aqueuse conduirait à la même valeur du coefficient de distribution à l'équilibre, quelle que soit la spéciation initiale du composé solide [108].

Récemment, l'étude de C. Jaussaud a permis d'identifier certains paramètres influençant le partage de la TTA dans le système TTA/toluène/ $H_2O/Na^+/H^+/ClO_4^-$ , à savoir la force ionique et la température. En revanche, la spéciation initiale de la TTA de même que la concentration d'extractant (concentration maximale mise en jeu  $10^{-2} M$ ) et l'acidité de la phase aqueuse ( $C_{H^+} \leq 0,5 M$ ), n'ont pas d'influence sur les valeurs des coefficients de distribution de la TTA à l'équilibre.

### 2.1.2 Milieu sulfate

Classiquement, la détermination des constantes thermodynamiques requiert l'utilisation de milieux de force ionique constante afin de limiter les variations des coefficients d'activité des espèces impliquées dans les réactions étudiées. Compte tenu des propriétés hydrolytiques de  $Pa(V)$ , l'étude expérimentale de complexation par les ions sulfate doit être réalisée en milieu acide, ce qui limite la concentration de sulfate libres accessibles. En effet, dans un milieu acide dont la force ionique est imposée par  $NaClO_4$ , les ions sulfate réagissent avec les protons et  $Na^+$  pour former respectivement les espèces  $HSO_4^-$  et  $NaSO_4^-$ . Par conséquent, l'étude de la complexation de  $Pa(V)$  par les ions sulfate, dans un mélange constitué de solutions de  $NaClO_4$ ,  $HClO_4$  et  $Na_2SO_4$ , nécessite une connaissance préalable du milieu. En particulier, il est impératif de maîtriser les effets de force ionique et de température sur les équilibres (2.4) et (2.5) qui régissent les concentrations des espèces libres en solution.



Cet équilibre a fait l'objet de nombreuses études expérimentales afin de déterminer

les grandeurs thermodynamiques standard ( $K^0$ ,  $\Delta H^0$  ...) et de tester la validité des modèles de correction de force ionique et de température. La valeur recommandée associée à l'équilibre de dissociation de  $HSO_4^-$  à dilution infinie et à  $25^\circ\text{C}$  est  $\log K_a^0 = -1,98 \pm 0,05$  [31]. La valeur retenue pour la variation d'enthalpie de réaction standard est :  $\Delta H_r^0 = -22,4 \pm 1,1 \text{ kJ/mol}$ . Des ajustements empiriques des variations de  $K_a^0$  en fonction de la température sont proposées dans la littérature [110–114]. Nous avons utilisé l'expression de S.L. Clegg *et al* pour calculer les valeurs de  $K_a^0$  aux températures mises en jeu dans ce travail. Les valeurs de constante à la force ionique souhaitée ont ensuite été calculées en utilisant le modèle TIS (Annexe A) selon l'équation :

$$\log K_a(I_m, \theta) = \log K_a^0(\theta) - 4D_{DH} - \Delta\epsilon_{ij}I_m \quad (2.6)$$

Soulignons toutefois que même si l'équilibre (2.5) fait l'objet de nombreuses publications, d'une part des divergences significatives peuvent être constatées, d'autre part, les milieux et les températures d'étude diffèrent de nos conditions opératoires.

Les paramètres  $\Delta\epsilon_{ij}$  à différentes températures ont été déterminés en milieu  $NaClO_4$  et  $NaCl$ , à partir des travaux de R.S. Sapienko *et al.* [115] et A.G. Dickson *et al.* [116] respectivement. Ainsi, les variations de la constante  $K_a$ , corrigée du terme de Debye–Hückel, en fonction de la température sont représentées sur les figures 2.3 et 2.4, en accord avec le modèle TIS. Les pentes  $\Delta\epsilon_{ij}$  ainsi déterminées sont regroupées dans le tableau 2.1.

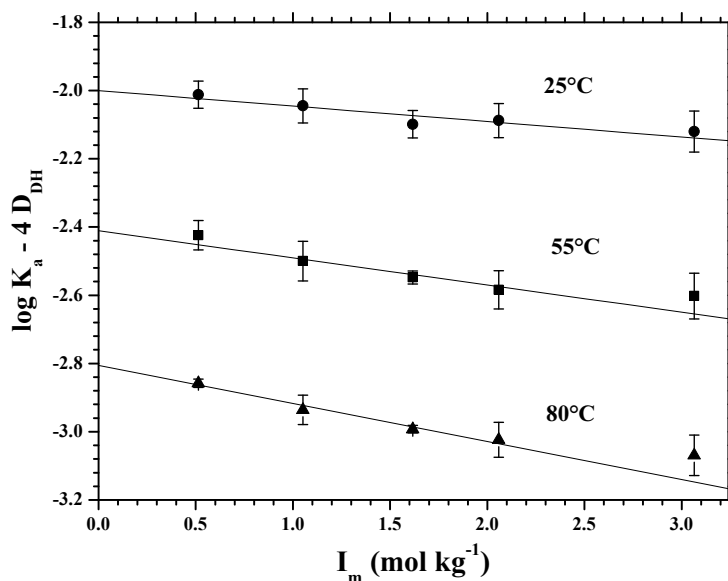


FIG. 2.3 – Variations de  $(\log K_a - 4D_{DH})$  pour différentes températures, en fonction de la force ionique imposée par  $NaClO_4$  [115]

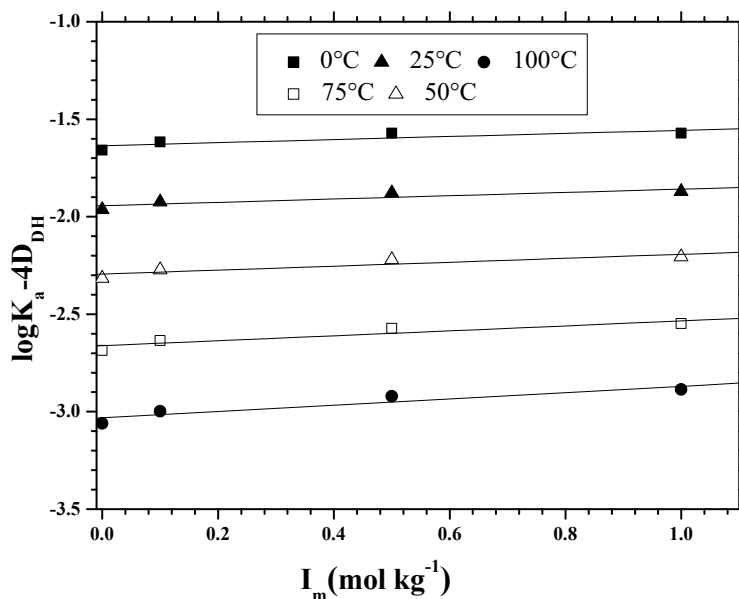


FIG. 2.4 – Variations de  $(\log K_a - 4D_{DH})$  pour différentes températures, en fonction de la force ionique imposée par  $NaCl$  [116]

Température (°C)	Milieu $NaClO_4$	Milieu $NaCl$
0		$-0,079 \pm 0,035$
25	$-0,041 \pm 0,010$	$-0,085 \pm 0,031$
50		$-0,102 \pm 0,032$
55	$-0,068 \pm 0,015$	
75		$-0,127 \pm 0,036$
80	$-0,081 \pm 0,012$	

TAB. 2.1 – Valeur du paramètre  $\Delta\epsilon_{ij}$  associé à l'équilibre de dissociation de  $HSO_4^-$  en fonction de la température

En milieu  $NaClO_4$ , les variations de  $\Delta\epsilon_{ij}$  apparaissent linéaires sur le domaine de température mis en jeu dans ce travail ( $10 - 60^\circ C$ ). Elles ont donc été ajustées par l'expression :

$$\Delta\epsilon_{ij} = -7,3310^{-4} \cdot \theta - 0,024 \quad (2.7)$$

avec un coefficient de corrélation : 0,98.

Même si la capacité de complexation de l'ion  $Na^+$  est faible, l'association entre  $Na^+$  et l'ion sulfate peut avoir une influence sur la spéciation des espèces en solution, notamment en milieu concentré ou/et à température élevée. Peu de constantes relatives à l'équilibre

(2.4) sont disponibles dans la littérature comme l'illustre la figure 2.5.

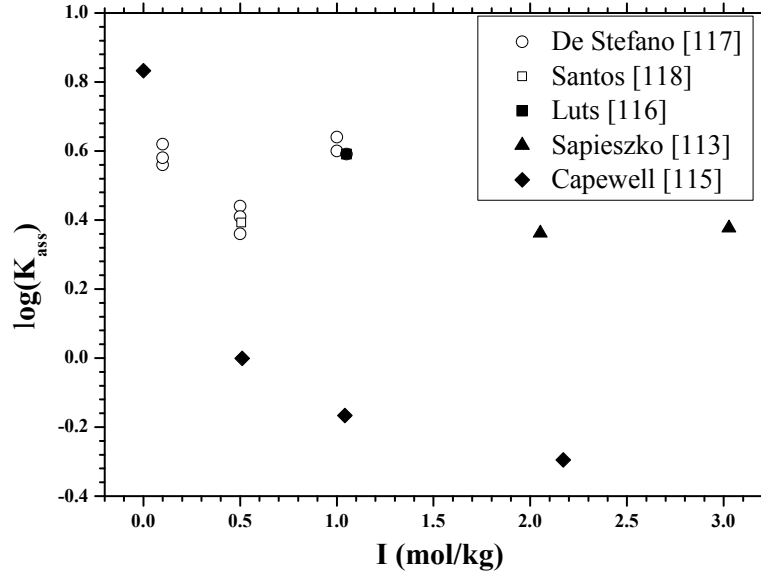


FIG. 2.5 – Variation de la constante d'association de  $NaSO_4^-$  avec la force ionique à  $25^\circ C$  (symboles ouverts : milieu  $NaClO_4$  [115, 117]; symboles pleins : milieu à base chlorure [118–120])

Compte tenu du faible nombre de points expérimentaux déterminés dans un milieu donné, nous n'avons pas appliqué de modèle de correction de force ionique pour évaluer  $K_{ass}$  à dilution infinie mais simplement répertorié les valeurs existantes. Ainsi, les valeurs de  $K_{ass}$  à dilution infinie et à  $25^\circ C$  proposées dans la littérature s'échelonnent de 0,65 à 1,10 [99, 117, 121]. Dans ce travail, la valeur :  $\log K_{ass}^0 = 0,745 \pm 0,015$  a été retenue. Il s'agit d'une moyenne arithmétique sur les données existantes.

Quelques valeurs de  $K_{ass}^0$  en fonction de la température pour  $0 \leq \theta \leq 100^\circ C$  sont disponibles dans la littérature; nous les avons représentées sur la figure 2.6.

L'ensemble des données existantes a été ajusté à l'aide d'une fonction polynomiale du second ordre (Eq. 2.8) qui sera utilisée pour estimer les valeurs de  $K_{ass}^0$  aux températures d'étude choisies (§3.1.2).

$$\log K_{ass}^0 = 1,3882 - 0,00786 \cdot T + 1,915 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \quad (2.8)$$

Dans cette expression, la température  $T$  est exprimée en Kelvin. Le coefficient de corrélation de l'ajustement est de 0,987.

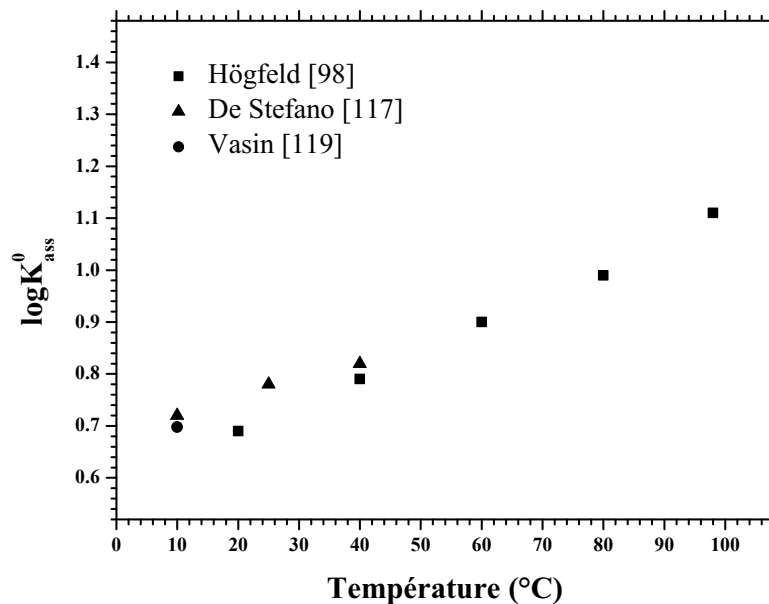


FIG. 2.6 – Variations de la constante d'association de  $NaSO_4^-$  à dilution infinie en fonction de la température

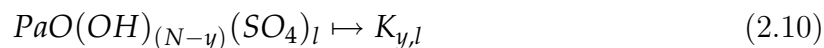
Les valeurs des constantes  $K_{ass}$  aux forces ioniques et températures mises en jeu dans ce travail ont été calculées en utilisant l'équation 2.8 et en appliquant la théorie de Debye-Hückel :

$$\log K_{ass}(I, T) = \log K^0(T) - 4D_{DH}(I, T) \quad (2.9)$$

Où  $D_{DH}$  désigne le paramètre de Debye-Hückel (annexe A).

### 2.1.3 Détermination des constantes de formation de $Pa(V)$

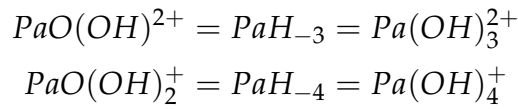
Dans l'annexe B, nous avons décrit le cas général de l'extraction par solvant d'un élément à l'état de chélate. Le formalisme de J. Rydberg, appliqué au cas du protactinium(V) en présence d'ions sulfate, conduit à écrire les formes monomères présentes en phase aqueuse, lorsque l'équilibre de distribution est atteint (avec leur constante associée), selon :



avec :

- $x_1$  : nombre de molécules de TTA participant à la formation du chélate ;
- $N$  : charge du protactinium( $V$ ) ;
- $l$  : nombre de ligands, i.e. nombre d'ions sulfate dans le complexe ( $0 \leq l \leq 3$ ) ;
- $y$  : nombre de groupements hydroxo liés à l'ion métallique ( $y = 3$  ou  $4$ ).

En phase aqueuse acide, le protactinium existe sous deux formes hydrolysées :  $PaO(OH)^{2+}$  et  $PaO(OH)_2^+$ , liées par la constante d'hydrolyse  $K_2$ . Selon le formalisme de J. Rydberg [122], ces deux cations peuvent s'écrire :



Etant donné que les deux espèces peuvent être impliquées dans les équilibres de formation des complexes sulfato, nous avons indiqué par  ${}^3K_{y,l}$  la constante de complexation de  $PaO(OH)^{2+}$  et par  ${}^4K_{y,l}$  la constante de complexation de  $PaO(OH)_2^+$ , ce qui correspond à  $y = 3$  et  $y = 4$ , respectivement.

**Remarque 2** *L'écriture symbolique de Rydberg montre que l'utilisation exclusive des méthodes d'extraction d'un métal à l'échelle de traces par un chélatant permet de définir les complexes à une ou plusieurs molécule(s) d'eau près ; il subsiste également une incertitude sur le ligand dans l'écriture du complexe ( $SO_4^{2-}$ ,  $H_2SO_4$ ). En outre, la forme du complexe 2.1.3 est équivalente à  $Pa(OH)A_{x_1}$  ou  $PaOA_{x_1-1}HA$ .*

Dans le cas de l'extraction de  $Pa(V)$  d'un milieu sulfate, les expressions des coefficients de distribution en présence ( $D$  Eq. (B.16)) et en absence de complexant ( $D_0$  Eq. (B.17)) deviennent :

$$D = \frac{{}^3K_{x_1,N} \lambda_{x_1,N} [TTA]^{x_1} [H^+]^{-N}}{\sum_{l=0}^3 \sum_{y=3}^4 {}^3K_{y,l} [SO_4^{2-}]^l [H^+]^{-y}} \quad (2.12)$$

$$D_0 = \frac{{}^3K_{x_1,N} \lambda_{x_1,N} [TTA]^{x_1} [H^+]^{-N}}{\sum_{y=3}^4 {}^3K_y [H^+]^{-y}} \quad (2.13)$$

$$(2.14)$$

Afin de développer la somme de  $D_0$  et  $D$ , les définitions suivantes sont introduites :

- ${}^3K_{y,l} = 1$  pour  $y = 3$  par définition ;
- ${}^3K_{y,l} = 0$  sauf pour  $y = 4$  ;
- ${}^3K_{4,l} = K_2$  est la constante d'hydrolyse.



où  $l$  varie entre 0 et 3. Le rapport  $D_0/D$  utilisé pour le traitement des données expérimentales est :

$$\frac{D_0}{D} = \frac{[H^+]}{([H^+] + K_2)} ({}^3K_3[SO_4^{2-}]^3 + {}^3K_2[SO_4^{2-}]^2 + {}^3K_1[SO_4^{2-}]) + 1 \quad (2.15)$$

où les constantes  ${}^3K_1$ ,  ${}^3K_2$  et  ${}^3K_3$  correspondent respectivement aux constantes  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  des réactions 2.1 à 2.3.

## 2.2 Spectroscopie d'absorption X

### 2.2.1 Principe

La description des structures géométriques et électroniques des liaisons impliquées dans la sphère de coordination est fondamentale pour la compréhension de la nature des liaisons chimiques qui les composent ainsi que de leur réactivité.

La spectroscopie d'absorption X permet la détermination de la structure locale (distances, nombre de voisins) autour d'un atome absorbant, appelé absorbeur, quel que soit l'état du matériau (solide cristallin ou amorphe, solution, gaz...). Cette technique est chimiquement sélective d'un niveau d'énergie bien défini de l'atome absorbeur ; elle n'est pas limitée à certains noyaux ou états électroniques. L'interaction d'un photon X d'énergie bien choisie avec le système considéré permet de remonter à l'environnement de l'atome absorbeur, dans notre cas  $Pa(V)$  en connaissant les longueurs des liaisons chimiques mises en jeu, le nombre et la nature de voisins dans le polyèdre de coordination. Dans certains cas, il est possible de remonter à l'état électronique de cet atome (degré d'oxydation formel, champs de ligands, état de spin).

Selon l'énergie du photon incident, différents processus physiques conduisent à différentes structures du spectre d'absorption X. Sur la figure 2.7 est présenté le spectre d'absorption, enregistré au seuil K, correspondant à l'excitation d'un électron 1s du nickel d'un complexe moléculaire  $CsNi[Cr(CN)_6]$  et les différents processus mis en jeu :

- à basse énergie la transition d'un électron à partir du niveau sélectionné n'est pas encore possible. Cette région du spectre est appelée préseuil.
- Dans un domaine énergétique très étroit, qui s'étend de quelques  $eV$  en dessous du seuil à environ 50  $eV$  au-delà, le coefficient d'absorption augmente rapidement. Ce phénomène traduit l'accession possible par l'électron à des états vides juste au-dessus du niveau HOMO. Il s'agit du seuil. Lorsque l'énergie du photon est légèrement

supérieure à l'énergie d'ionisation  $E_0$ , le photoélectron est impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnants. Cette partie du spectre est appelé XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).

- Pour les hautes énergies, qui s'étendent de 50 à 1000 eV au delà du seuil d'absorption, le coefficient d'absorption comporte des modulations d'amplitude décroissante, correspondant à des transitions vers les états du continuum. Cette structure est appelée EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Dans ce domaine d'énergie l'électron est transféré dans le milieu avec une énergie résiduelle  $E_c$  (énergie cinétique), égale en première approximation, à l'énergie du photon moins celle de l'énergie de liaison.

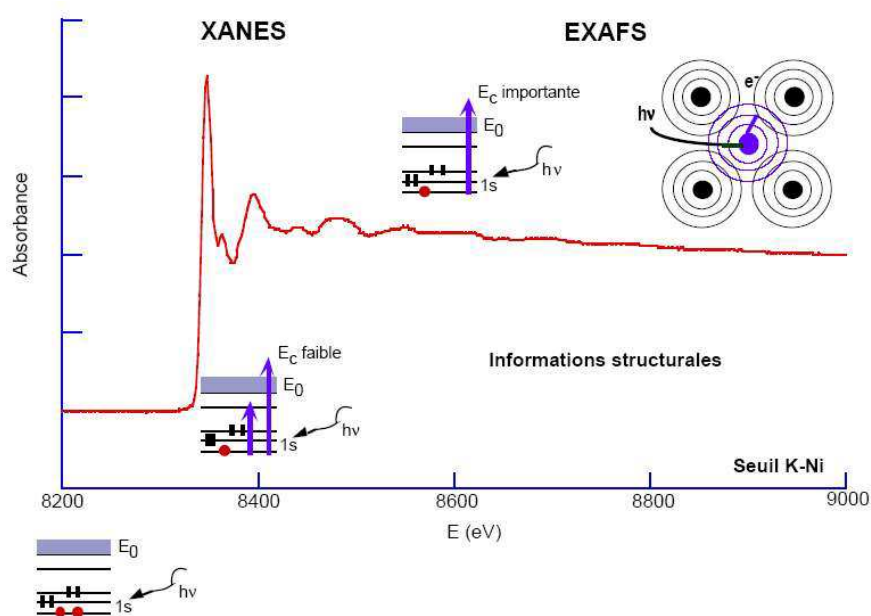


FIG. 2.7 – Spectre d'absorption (seuil K du nickel) pour le solide moléculaire  $CsNi(Cr(CN)_6)$  [123]

Plus précisément, le spectre EXAFS permet de caractériser la nature des voisins de l'atome absorbeur, les distances absorbeur–voisins et parfois un désordre au sein du matériau [124]. Les processus de rétro-diffusion à l'origine du phénomène sont le plus souvent facilement modélisables. Le spectre XANES contient des informations sur la symétrie autour de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique. Les processus physiques décrivant l'état du système autour du seuil sont à ce jour toujours difficiles à modéliser. Malgré cela, ils peuvent être utilisés soit dans une approche purement phénoménologique

soit à l'aide de modèles simplifiés [123].

De très nombreux travaux ont été publiés sur la spectroscopie d'absorption  $X$  et sur son utilisation afin de décrire les structures géométriques et électroniques des composés moléculaires. L'utilisation de la spectroscopie d'absorption  $X$  est préférable dans le cas des éléments en solution dont l'emploi direct des techniques de résolution structurale par diffraction de rayons  $X$  ou neutrons est difficile. Cette technique a cependant des limites ; en particulier les facteurs d'amplitude sont une source d'erreur qui ne permet pas de définir les nombres de coordination avec précision.

Pour le traitement des données d'absorption  $X$ , la notion de composé modèle de structure connue est fondamentale car c'est le point de départ à la détermination des différents paramètres structuraux contenus dans l'expression des oscillations EXAFS. Le système modèle simple et parfaitement connu (connaissance de l'arrangement tridimensionnel atomique) évolue vers des édifices plus complexes et que l'on suppose proche du système de départ. Les composés modèles peuvent être déterminés par diffraction des rayons  $X$  et principalement par les méthodes de résolution de structure sur monocristal [125]. Il convient alors d'effectuer un choix judicieux de la molécule modèle qui sera représentative du composé à analyser par SAX.

Le choix d'un composé modèle est encore plus difficile dans le cas de composés des éléments actinide pour lesquels très peu de structures sont connues, notamment à cause de leur radioactivité ou de leur rareté, qui rend difficile la croissance de monocristaux de qualité. Le composé modèle, souvent absent, peut être alors remplacé par un cluster construit avec les principes les plus élémentaires de modélisation moléculaire ou par des calculs de chimie quantique ou par des systèmes analogues connus.

### 2.2.2 Spectres XANES et EXAFS du motif actinyle

La spectroscopie d'absorption  $X$  est largement utilisée pour étudier la relation entre le polyèdre de coordination et la structure électronique des composés d'actinides.

Les éléments actinides peuvent présenter de nombreux degrés d'oxydation stables. Les orbitales  $5f$  et  $6d$  sont les premiers états partiellement ou totalement vacants et leurs propriétés reflètent la nature de la liaison actinide ligand.

Les seuils à considérer pour obtenir des informations sur la spéciation de l'ion sont donc les suivants : seuils  $L_{II,III}$  et  $M_{II,III}$  pour sonder les orbitales  $6d$ , seuils  $M_{IV,V}$  et  $N_{IV,V}$  pour sonder les orbitales  $5f$ . En particulier, le seuil  $L_{III}$  contient des informations structurales sur le polyèdre de coordination, mais très peu d'information électronique, car la faible durée de vie du trou profond à cette énergie (la largeur est de l'ordre de  $8\text{ eV}$ )

entraîne un élargissement du signal [126].

De nombreux auteurs ont étudié les spectres d'absorption X relatifs aux actinides en milieux complexant et non-complexant. Néanmoins, l'objectif de la présente étude n'est pas d'établir une bibliographie exhaustive, mais de rapporter des exemples utiles à la compréhension de l'étude structurale du protactinium(V) détaillée dans la suite de ce manuscrit. L'étude, soit de spectres XANES, soit de spectres EXAFS, apporte une connaissance physico-chimique sur les liaisons entre les actinides et les différents ions.

L'exemple le plus représentatif de l'influence de la coordinence sur le seuil  $L_{III}$  des éléments  $5f$  est sans doute celui des ions actinyle  $AnO_2^{n+}$  ( $An = U, Np, Pu$  et  $n = 1, 2$ ) qui se composent de deux liaisons  $An - O$  symétriques (l'actinide est à la position d'un centre d'inversion) avec une distance  $An - O$  de l'ordre de  $1,8 \text{ \AA}$ . Cette géométrie très particulière ainsi que le fort caractère covalent de la liaison se caractérisent par une contribution de diffusion résonante (appelée également diffusion multiple) à environ  $15 \text{ eV}$  du maximum du seuil d'absorption [127].

Dans les années 90, E.A. Hudson *et al.* [128] ont été les premiers auteurs à avoir réalisé des calculs théoriques dans le but d'analyser des spectres XANES expérimentaux de divers composés de l'uranium. Ainsi, la résonance déjà connue expérimentalement pour l'uranyle a été correctement modélisée en utilisant la diffusion multiple le long de la liaison axiale  $O - U - O$ . Pour leur part, C. Den Auwer *et al.* [129] ont utilisé la dynamique moléculaire afin de modéliser des clusters de type  $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ ,  $[NpO_2(H_2O)_5]^{2+}$  ou encore  $[NpO_2(OH)_4]^{2-}$ . Ces composés modèles ont ensuite été utilisés pour l'analyse des spectres XANES d'uranyle et neptunyle en solution aqueuse. Dans les deux cas, les résultats montrent l'importance de disposer de composés modèles pour l'interprétation des spectres expérimentaux acquis par spectroscopie d'absorption X. Dans cette démarche, C. Hennig *et al.* [130] ont utilisé les clusters  $Na_10[(UO_2)(SO_4)_4](SO_4)_2 \cdot 3H_2O$  et  $Cs_2Th(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$  pour analyser les spectres EXAFS de l'uranium et du thorium en milieu sulfate afin de rendre compte de la structure de différents motifs actinyles en milieu complexant. En revanche, dans le cas particulier du protactinium, les composés modèles sont quasi-inexistants. C'est pourquoi, dans le cadre de cette première étude structurale sur cet élément, le recours soit à des clusters analogues à base d'uranium, soit à l'utilisation de modèles prédictifs par chimie quantique ou dynamique moléculaire a été choisi.



**Deuxième partie**

**Etude thermodynamique**



## Chapitre 3

# Mise en oeuvre des expériences à l'échelle des traces

### 3.1 Phase aqueuse

L'eau utilisée pour la préparation des solutions est de l'eau désionisée de résistivité supérieure à  $18\text{ M}\Omega\text{ cm}$  (DirectQ5, MILLIPORE).

#### 3.1.1 Préparation de la solution mère de $Pa(V)$

L'isotope  $^{233}Pa$  est produit à partir de  $^{232}Th$  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  $5 \times 10^{18}\text{ n} \times \text{cm}^{-2}$ ) dans le réacteur OSIRIS du CEA Saclay (France). En fin d'irradiation, l'activité en  $^{233}Pa$  est voisine de  $3 \times 10^8\text{ Bq}$ .

L'attaque du copeau de thorium est réalisée en boîte à gants à température ambiante par 3 mL de  $HCl$  concentré ( $\approx 12\text{ M}$ ) pendant 2 jours. Un résidu non dissous subsiste et la 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  $HCl\ 12\text{ M}$ . Dans ce milieu,  $Pa(V)$  forme des complexes anioniques, fortement sorbés sur résine échangeuse d'anions [131, 132], tandis que le thorium, les lanthanides, les éléments alcalins et alcalino-terreux, ne sont pas retenus.

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

Le protactinium est ensuite élué par  $HCl\ 4,5\text{ M}$ . La fraction élue est évaporée sous épiradiateur dans un récipient en Teflon à fond conique.



Après évaporation à sec, le résidu est repris par 800  $\mu\text{L}$  de  $\text{HClO}_4$  8 M. Cette solution mère est conservée dans un flacon *PTFE*. Les sous-solutions de *Pa* sont préparées juste avant utilisation, par dilution d'une aliquote de 10  $\mu\text{L}$  de la solution mère dans de l'acide perchlorique dilué.

La solution mère de protactinium s'est avérée stable sur plusieurs mois. En particulier, la mesure d'activité des aliquotes au cours du temps est en bon accord avec la période de décroissance de  $^{233}\text{Pa}$ , ce qui implique une sorption négligeable de  $\text{Pa}(\text{V})$  et, en outre, aucune diminution des valeurs des coefficients de distribution n'a été observée.

Dans toutes les expériences réalisées, l'activité en protactinium 233 est déterminée par spectrométrie  $\gamma$  à partir de la raie de désexcitation du noyau fils la plus intense (33,7%) pour une énergie de 311,9 keV [133].

### 3.1.2 Solutions

La phase aqueuse est constituée d'un mélange de trois composants, chacun d'eux imposant une caractéristique à la solution :

- l'acide perchlorique concentré (ALDRICH, 70%), pour l'apport de protons, a été dilué et sa concentration a été déterminée par dosage avec une solution standard de soude (MERCK) ;
- $\text{NaClO}_4$  monohydrate (FLUKA, 99%), pour le maintien de la force ionique à une valeur constante. Le sel a été dissous dans l'eau et la solution dosée par gravimétrie ;
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ALDRICH, 99%) pour l'apport des sulfates. Le sel a été dissous dans l'eau et sa concentration a été déterminée par dosage conductimétrique avec une solution standard de  $\text{BaCl}_2$  (Riedel de Hahn).

L'erreur sur les concentrations des solutions mères de  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est respectivement de 0,5%, 0,7% et 1,9%.

Chaque solution mère a été filtrée sur unité STERICUP 0,22  $\mu\text{m}$  commercialisée par MILLIPORE. Compte tenu de la forte tendance de  $\text{Pa}(\text{V})$  à la sorption sur tout support solide, ce mode opératoire permet de limiter la quantité de micro-particules présentes qui pourraient contribuer à la formation de pseudo-colloïdes. En raison d'interactions entre les ions libres en solution  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ , qui conduisent à la formation de  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{NaSO}_4^-$ , un code de calcul itératif a été développé. Le code détermine les volumes des solutions mères à prélever pour préparer chaque phase aqueuse.

### Programme informatique

Le code de calcul a été écrit en langage C++. La figure (3.1) représente l'organigramme associé. Les données d'entrée du programme sont les concentrations des solutions mères de  $HClO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaClO_4$ , ainsi que la concentration de  $HClO_4$  des sous-solutions de  $Pa(V)$  et les valeurs souhaitées de force ionique, de concentration de protons et de sulfates libres, valeurs de référence notées  $I_{ref}$ ,  $H_{ref}$  et  $SO_{4ref}$ .

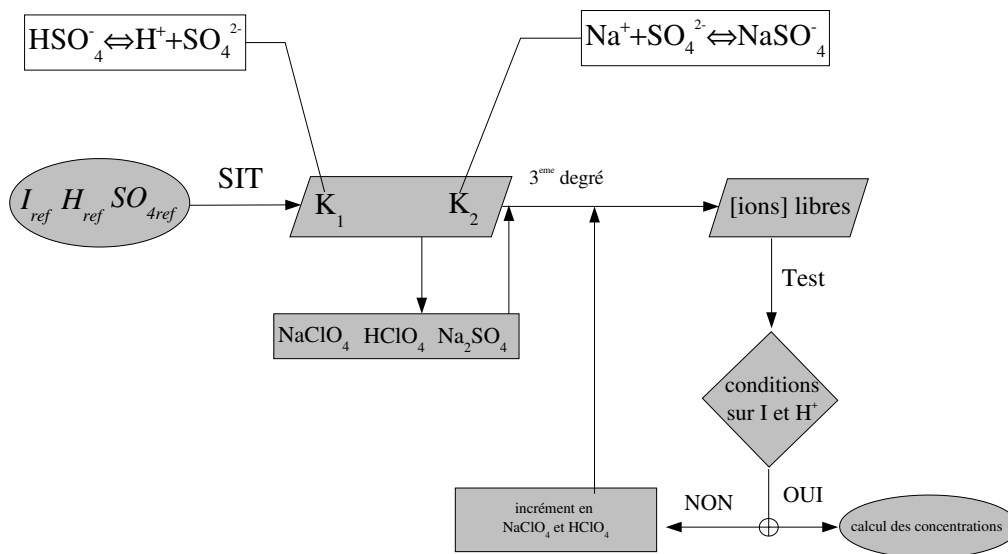


FIG. 3.1 – Organigramme du code de calcul

Pour une force ionique et une température données, le programme calcule les constantes d'association ( $K_{ass}$ ) et de dissociation ( $K_a$ ) des réactions (2.4) et (2.5) correspondant à la force ionique et à la température d'intérêt (§2.1.2).

En début de programme, les concentrations sont exprimées en unité molaire (concentration  $c$  en  $mol \times L^{-1}$ ). La conversion en unité molale (molalité,  $m$ , en  $mol \times kg^{-1}$ ) s'effectue en considérant l'équation :

$$m = \frac{1000c}{1000\rho - cM} \quad (3.1)$$

où  $M$  est la masse molaire du constituant et  $\rho$  la densité de la solution. Ce dernier paramètre est fonction de la température [134].

Pour calculer les concentrations des ions libres en solution, nous avons combiné les équations

tions de bilan de matière (3.2) à (3.4) avec les équations (2.4) et (2.5) et obtenu une équation du troisième degré en concentration de  $SO_4^{2-}$  libres ( $[SO_4^{2-}]$ ) (Eq. 3.5).

$$C_H = [H^+] + HSO_4^- = [H^+](1 + \frac{[SO_4^{2-}]}{K_a}) \quad (3.2)$$

$$C_{SO_4} = [NaSO_4^-] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}](1 + K_{ass} \times [Na^+] + \frac{[H^+]}{K_a}) \quad (3.3)$$

$$C_{Na} = [Na^+] + [NaSO_4^-] = [Na^+](1 + K_{ass} \times [SO_4^{2-}]) \quad (3.4)$$

$$C_{SO_4}(1 + K_a[SO_4^{2-}])(K_{ass} + [SO_4^{2-}]) = [SO_4^{2-}]^3 \times K_a + [SO_4^{2-}]^2(K_{ass} \times K_a + K_a \times C_{Na} + K_a \times C_H + 1) + [SO_4^{2-}](K_{ass} + K_{ass} \times K_a \times C_{Na} + C_H) \quad (3.5)$$

**Remarque 3** Les notations  $C_H$ ,  $C_{SO_4}$  et  $C_{Na}$  représentent les concentrations initiales des constituants et les notations entre crochets, les concentrations à l'équilibre.

Après résolution de l'équation 3.5, le programme détermine les concentrations des espèces libres et calcule les valeurs correspondantes d'acidité et de force ionique pour les comparer aux valeurs de référence. Plus précisément, si les valeurs de  $\mu$  et  $[H^+]$  calculées diffèrent des valeurs de référence de 1% et 0,1% respectivement, le programme incrémente ou diminue d'une quantité arbitraire ( $\pm 10^{-4}$  M) les valeurs des concentrations de  $NaClO_4$  et  $HClO_4$ . Quand les conditions sont vérifiées, le programme sort de la boucle et calcule les concentrations d'ions libres et le volume des trois solutions mères à prélever pour constituer la phase aqueuse.

### Validation du programme informatique

La vérification du code de calcul a consisté à déterminer la concentration totale de protons et la concentration des protons libres dans des phases aqueuses préparées selon des volumes de solutions mères calculées par le programme. Les concentrations des 3 solutions mères étant connues, les concentrations totales de sulfate, perchlorate et protons dans les mélanges obtenus le sont également. En raison de la difficulté de doser séparément les espèces  $NaSO_4^-$ ,  $HSO_4^-$  et  $SO_4^{2-}$ , nous n'avons déterminé expérimentalement que la concentration de protons libres et vérifié la concentration totale de protons dans les mélanges par titrage acido-basique.

L'équation 3.2 permet ensuite de calculer  $HSO_4^-$ ; puis en utilisant la valeur de  $K_{ass}$

adaptée aux conditions de force ionique et de température, il est possible de déduire  $[\text{SO}_4^{2-}]$  (§2.1.2).

Le code de calcul a été testé pour des solutions de force ionique 1 M à 25°C dont les valeurs attendues de concentrations protons et de  $\text{HSO}_4^-$  libre étaient comprises entre 0,01 – 0,05 M et 0,1 – 0,3 M respectivement. Les mesures potentiométriques ont été réalisées à l'aide d'une électrode de verre combinée de *pH* dont le liquide de remplissage initial (*KCl* 3 M / *AgCl*) a été remplacé par un mélange *NaClO*<sub>4</sub> 1 M *NaCl* 0,02 M auquel nous avons ajouté quelques grains de *AgCl*. Des solutions de force ionique 1 M exemptes de sulfate et caractérisés par des concentrations de protons comprises entre  $10^{-4}$  et 0,5 M ont été préparées afin d'étalonner le *pH*–mètre en concentration de  $\text{H}^+$  et à 25°C. Les mesures sur les solutions tests effectuées en utilisant la droite d'étalonnage ainsi établie, ont permis d'accéder à la concentration de protons libres. Un écart s'échelonnant de 4 à 10% par rapport aux valeurs calculées a été obtenu, l'écart le plus élevée correspondant à la concentration de protons la plus faible. En utilisant les valeurs de  $[\text{H}^+]$  et  $C_H$  déterminées expérimentalement, les valeurs de  $[\text{HSO}_4^-]$  présentent un écart compris entre 1% et 9% par rapport aux valeurs déterminées par le programme.

## 3.2 Préparation de la phase organique

La phase organique est constituée d'un chélatant : la 2-thényltrifluoroacétone (TTA) (MERCK, pureté 99%) en solution dans du toluène (FISHER, pureté supérieure à 99%). Dans nos conditions expérimentales, la TTA peut exister sous deux formes : la forme énol qui prédomine en phase organique inerte [102] et la forme cétohydrate qui prédomine en phase aqueuse acide. Ces deux formes sont représentées sur la figure 2.1.

A l'état solide, le réactif initial peut exister sous un mélange de formes dont la couleur varie de blanc à jaune. Afin de partir d'un composé parfaitement défini (cétohydrate, masse molaire 240,2 g/mol), et donc de limiter les erreurs sur la concentration initiale d'extractant, la TTA est préalablement hydratée par contact avec de l'eau désionisée, sous agitation et à l'abri de la lumière pendant 5 jours.

La TTA est ensuite purifiée par recristallisation dans l'éther diéthylique et le produit obtenu, de couleur blanche, est conservé à l'abri de la lumière et à une température de 8°C. Les spectres IR du réactif initial et de la TTA hydratée sont présentés sur la figure 3.2.

Le pic à  $1585\text{ cm}^{-1}$  présent seulement dans la forme énol est associée à la double liaison  $\text{C} = \text{C}$ . La bande large vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  caractérise la vibration des liaisons entre l'atome de carbone et les deux groupements *OH* présents dans la forme cétohydrate.

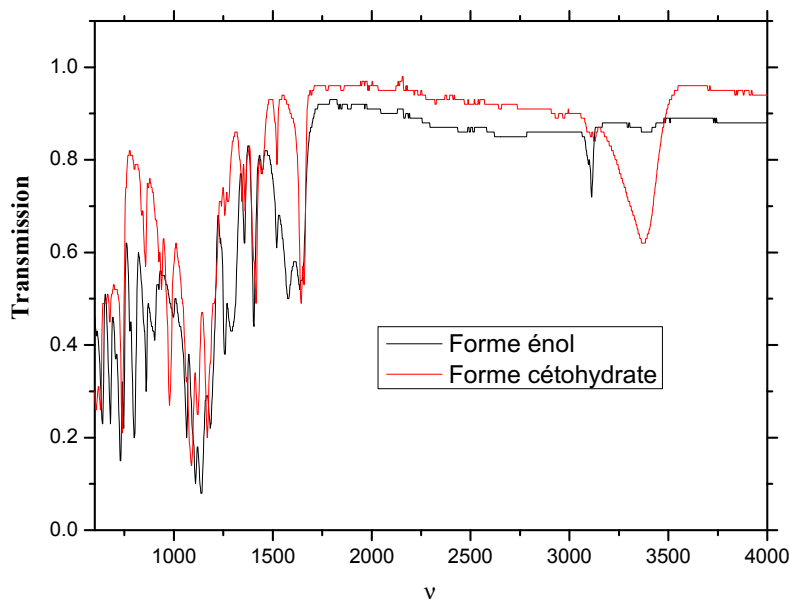


FIG. 3.2 – Spectres IR du réactif initial (forme éniol) et de la TTA hydratée (forme cétohydrate)

Les solutions de TTA (par série de 20) sont préparées par dissolution du cétohydrate dans du toluène pré-équilibré pendant 3 jours avec la phase aqueuse d'intérêt. La saturation de la phase organique permet d'éviter d'éventuelles modifications dans les propriétés de la phase aqueuse (force ionique et acidité). Les solutions sont ensuite filtrées sur filtre WHATMAN (grade 3) et utilisées dans l'heure qui suit leur préparation.

### 3.3 Partage de l'extractant

L'étude cinétique du partage de la TTA dans le système Toluène/ $H_2O/Na_2SO_4/NaClO_4/HClO_4$  a déjà été réalisée au laboratoire [30] : aucune influence significative de la concentration initiale de TTA et de protons sur les coefficients de distribution à l'équilibre n'a été mise en évidence, à la différence de ce qui a été observé en faisant varier la force ionique et la température.

Dans notre étude sur la complexation de  $Pa(V)$  par les ions sulfate, la détermination des constantes de formation des complexes fait intervenir le paramètre  $D_0/D$  (§2.1.3 et Annexe B) : les concentrations d'extractant à l'équilibre n'apparaissent pas dans le calcul. Nous n'avons pas réalisé une étude systématique du partage de la TTA en présence de sulfate, mais simplement comparé avec certains résultats à  $25^\circ C$  précédemment obtenus [30].

Pour cette étude, les conditions expérimentales adoptées sont les suivantes :  $C_{TTA} = 8 \times 10^{-3} M$ , et pour la phase aqueuse  $\mu = 1 M$ , les concentrations des sulfate libres et

des protons libres sont fixées à  $10^{-2} M$ ; le toluène a été pré-équilibré pendant 3 jours avec cette phase.

Le coefficient de distribution, noté  $D_{app}$ , est défini comme le rapport entre le nombre de moles de TTA présentes en phase organique et celles présentes en phase aqueuse. Avec des volumes de phase identiques, ce rapport devient égal au rapport des concentrations.

Ce coefficient a été déterminé à partir de la concentration de TTA initialement introduite ( $C_{TTA}$ ) et de celle en phase aqueuse après partage ( $C_{TTA}^{aq}$ ) mesurée par spectrophotométrie UV-visible, selon l'équation :

$$D_{app} = \frac{C_{TTA}^{org}}{C_{TTA}^{aq}} = \frac{C_{TTA} - C_{TTA}^{aq}}{C_{TTA}^{aq}} = \frac{C_{TTA}^{org} + C_{TTA}^{aq} - C_{TTA}^{aq}}{C_{TTA}^{aq}} \quad (3.6)$$

où  $C_{TTA}^{org}$  représente la concentration de TTA en phase organique. Sur la figure 3.3 et 3.4 sont représentées les variations de  $C_{TTA}^{aq}$  et de  $D_{app}$  en fonction de la durée d'agitation en présence et en absence d'ions sulfate.

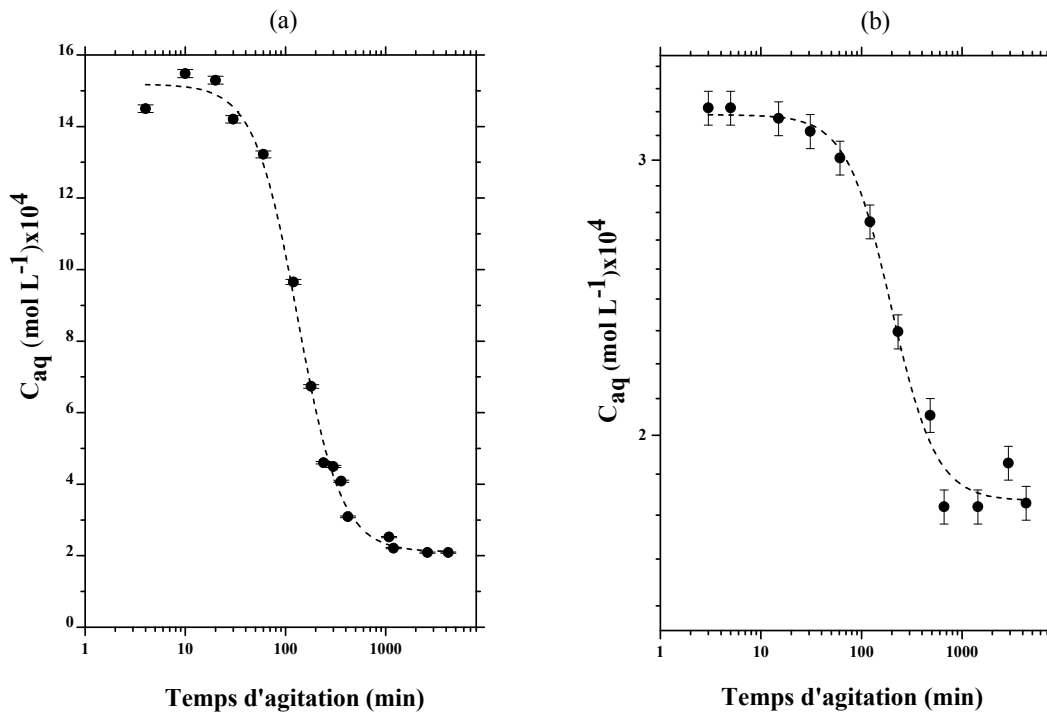


FIG. 3.3 – Variations de la concentration de TTA en phase aqueuse en fonction de la durée d'agitation en présence (a) ( $C_{TTA} = 8 \times 10^{-3} M$ ,  $\mu = 1 M$ ,  $[H^+] = 10^{-2} M$  et  $[SO_4^{2-}] = 10^{-2} M$ ,  $\theta = 25^\circ C$ ) et en absence (b) ( $C_{TTA} = 8 \times 10^{-3} M$ ,  $\mu = 1 M$ ,  $[H^+] = 7 \cdot 10^{-3} M$ ,  $\theta = 25^\circ C$ ) d'ions sulfate

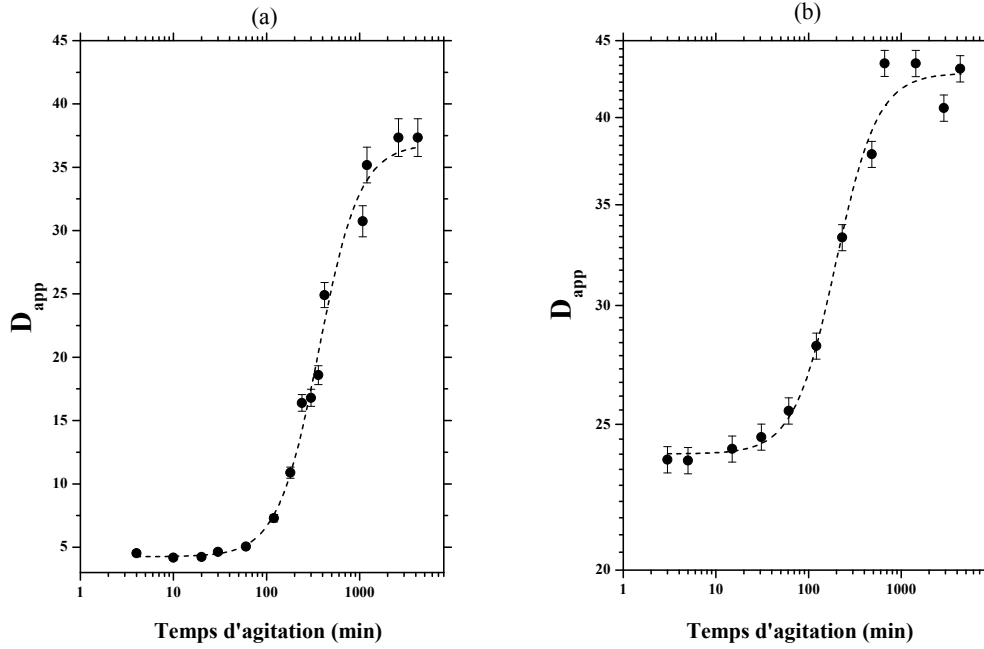


FIG. 3.4 – Variations du coefficient de distribution en fonction de la durée d’agitation en présence (a) ( $C_{TTA} = 8 \times 10^{-3} M$ ,  $\mu = 1 M$ ,  $[H^+] = 10^{-2} M$  et  $[SO_4^{2-}] = 10^{-2} M$ ,  $\theta = 25^\circ C$ ) et en absence (b) ( $C_{TTA} = 8 \times 10^{-3} M$ ,  $\mu = 1 M$ ,  $[H^+] = 7 \cdot 10^{-3} M$ ,  $\theta = 25^\circ C$ ) d’ions sulfate

L’erreur relative associée à chaque valeur de coefficient de distribution, peut être définie par :

$$\frac{\Delta D_{app}}{D_{app}} = \frac{1}{D_{app}} \times \left( \frac{\partial D_{app}}{\partial C_{TTA}^{org}} \times \Delta C_{TTA}^{org} + \frac{\partial D_{app}}{\partial C_{TTA}^{aq}} \times \Delta C_{TTA}^{aq} \right) \quad (3.7)$$

$$\frac{\Delta D_{app}}{D_{app}} = \frac{1}{D_{app}} \times \left( \frac{\partial D_{app}}{\partial C_{TTA}^0} \times \Delta C_{TTA}^0 + \frac{\partial D_{app}}{\partial C_{TTA}^{aq}} \times \Delta C_{TTA}^{aq} \right)$$

et en maximalisant :

$$\frac{\Delta D_{app}}{D_{app}} = \frac{D_{app} + 1}{D_{app}} \times \left( \frac{\Delta C_{TTA}^0}{C_{TTA}^0} + \frac{\Delta C_{TTA}^{aq}}{C_{TTA}^{aq}} \right) \quad (3.8)$$

$$\frac{\Delta D_{app}}{D_{app}} = \frac{D_{app} + 1}{D_{app}} \times (\%E(C_{TTA}^0) + \%E(C_{TTA}^{aq}))$$

où  $\%E(C_{TTA})$  et  $\%E(C_{TTA}^{aq})$  désignent les erreurs relatives sur la détermination des concentrations initiale et finale de TTA. Les valeurs initiales de  $C_{TTA}^{aq}$  obtenues en absence de sulfate [30] sont plus faibles que celles obtenues dans ce travail. Le décalage observé n’est

pas lié à la présence ou non de sulfate, mais plus vraisemblablement à la forme initiale de la TTA utilisé : 100% céto-hydrate dans la présente étude, mélange d'énol et de céto-hydrate lors de l'étude de C. Jaussaud. La TTA, introduite en phase organique, se distribue tout d'abord rapidement, en accord avec l'affinité respective de chaque forme (avant l'établissement des équilibres céto-énolique et de partage). L'énol introduit en phase aqueuse est instantanément transformé en céto-hydrate, tandis que la transformation en énol est plus lente. Sekine et al. ont montré qu'en phase aqueuse la transformation énol→céto-hydrate est approximativement 200 fois plus rapide que la réaction inverse et qu'en phase organique la vitesse d'énolisation est environ 100 fois plus rapide que la vitesse de transformation énol→céto-hydrate. La plus grande proportion de céto-hydrate dans notre étude se traduit donc par une valeur de  $C_{TTA}^{aq}$  plus élevée dans les premières minutes de contact entre phases. En revanche, la spéciation initiale n'a pas d'influence sur la durée d'agitation nécessaire à l'établissement de l'équilibre de partage : après 24 h, une valeur de  $D_{app}$  représentant 96% de la valeur d'équilibre est obtenue. Cette valeur ( $\sim 40$ ) est en accord avec les résultats de la littérature [135].

Dans nos conditions expérimentales de concentration et de température (voisines de celles de C. Jaussaud), nous pouvons considérer que la présence d'ions sulfate dans la phase aqueuse n'a pas d'influence sur le partage de l'extractant.

## 3.4 Partage du protactinium

### 3.4.1 Conditions expérimentales

Des volumes identiques de phase aqueuse et de phase organique (5 mL), fraîchement préparées selon le protocole décrit aux paragraphes 3.1 et 3.2, sont mis en contact dans des flacons de verre recouverts de galxyl-parylène (COMTELEC, Suisse) afin de limiter la sorption de Pa sur le verre. Une aliquote (50  $\mu$ L) d'une sous-solution de Pa préparée juste avant l'utilisation en milieu  $HClO_4$  0,08 M est ensuite introduite dans chaque flacon. L'agitation simultanée de 20 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  $-30^\circ C$  à  $+150^\circ C$  (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 spectro-



métrie  $\gamma$ .

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

$$D = \frac{A_{org}}{A_{aq}} \quad (3.9)$$

où  $A$  correspond à l'aire nette du pic à 311 keV.

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. Une étude cinétique pour déterminer cette durée a déjà été réalisée au laboratoire et a montré que les équilibres céto-énoliques de la TTA gouvernent l'équilibre de partage du  $Pa$ . En conséquence, la réaction de complexation  $Pa/TTA$  peut être considérée comme très rapide par rapport à l'établissement de l'équilibre céto-énolique.

Pour l'étude de la complexation de  $Pa(V)$  par les ions sulfate, les durées d'agitation choisies sont regroupées dans le tableau 3.1.

Température d'étude	Conditions opératoires
10 °C	24 h à 25 °C ; 48 h à 10 °C
25 °C	26 h
40 °C	18 h
60 °C	18 h

TAB. 3.1 – Durées d'agitation pour le système  $Pa/TTA/$  toluène / $H_2O/Na_2SO_4/NaClO_4/HClO_4$

Au préalable, nous avons vérifié la validité de ce choix en réalisant une étude cinétique du partage de  $Pa(V)$  à 10 °C dans les conditions suivantes :  $C_{TTA} = 0,025 M$ ,  $\mu = 1,5 M$ ,  $[H^+] = 0,1 M$  et  $[SO_4^{2-}] = 7 \times 10^{-4} M$ . La figure (3.5) présente les variations du coefficient de distribution  $D$  de  $Pa(V)$  en fonction de la durée d'agitation, obtenues à 10 °C. A titre de comparaison, nous avons également représenté les variations de  $D$  (en absence de sulfate et de  $Pa$ ) obtenues après 24 h à 25 °C et 48 h à 10 °C.

La figure 3.5 montre que l'équilibre est atteint après environ 5 jours. Nous avons choisi d'agiter à 25 °C pendant 24 h, puis à 10 °C pendant 48 h pour limiter la durée des expériences.

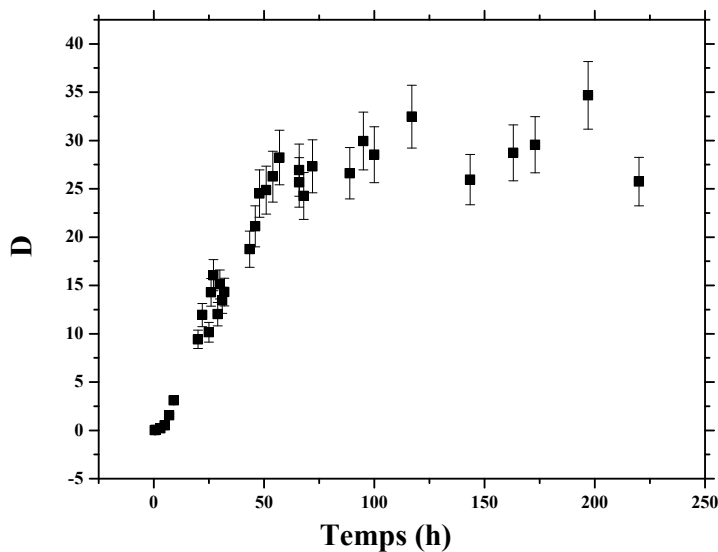


FIG. 3.5 – Variations du coefficient de distribution en fonction du temps d’agitation ( $C_{TTA} = 0,025 M$ ,  $\mu = 1,5 M$ ,  $[H^+] = 0,1 M$ ,  $[SO_4^{2-}] = 7 \times 10^{-4} M$  et  $\theta = 10^\circ C$ )

En conclusion, il apparaît qu’en présence de sulfate, l’équilibre de partage de  $Pa(V)$  est également gouverné par l’équilibre de partage de la TTA.

### 3.4.2 Réversibilité

La détermination des constantes de complexation à partir des variations de  $D$  dans le système  $TTA$ /toluène/ $H_2O$ / $Na_2SO_4$ / $NaClO_4$ / $HClO_4$  suppose que l’équilibre est atteint. Dans le cas de l’élément étudié dans ce travail, l’instabilité connue des solutions de  $Pa(V)$  peut entraîner une modification des coefficients de distribution.

Les coefficients  $D$  de  $Pa(V)$  obtenus en extraction directe ont été comparés à ceux obtenus en extraction retour dans les conditions expérimentales suivantes :  $25^\circ C$ ,  $\mu = 3 M$ ,  $[H^+] = 0,1 M$ ,  $C_{TTA} = 0,025 M$  et  $0 \leq [SO_4^{2-}] \leq 10^{-3} M$ . Ces conditions expérimentales ont été choisies en raison de la valeur de  $D$  (voisine de 1) attendue. Ainsi, les activités en  $^{233}Pa$  de chaque phase sont comparables et les erreurs statistiques limitées.

Les valeurs de  $D$  correspondant à l’extraction retour ont été déterminées de deux façons différentes. Après  $26 h$  d’agitation pour des échantillons correspondant à la même phase aqueuse :

1. la phase organique ( $4 mL$ ) issue de l’extraction directe est prélevée et contactée immédiatement avec  $4 mL$  de phase aqueuse “fraîche”, sans  $Pa$ .

2. la phase organique est prélevée pour un comptage  $\gamma$  puis mise en contact avec un même volume de phase aqueuse “fraîche”. Le comptage des deux phases donne accès à la valeur associée à l’extraction directe.

Les systèmes issus des étapes 1 et 2 sont à nouveau agités pendant 26 h à l’abri de la lumière. Après séparation des phases, le coefficient de distribution est déterminé comme décrit au paragraphe 3.4.1. Ce protocole expérimental, qui conduit à l’obtention de deux valeurs de  $D_{retour}$  et une valeur de  $D_{direct}$  a été mis en place en raison de la sorption possible de  $Pa(V)$  sur le matériel de prélèvement et de comptage utilisé lors de l’étape 2. La figure 3.6 montre la réversibilité de l’équilibre de partage puisque les valeurs du coefficient obtenues en extraction directe et retour sont proches, indiquant que l’équilibre de partage étudié dans ces conditions est réversible.

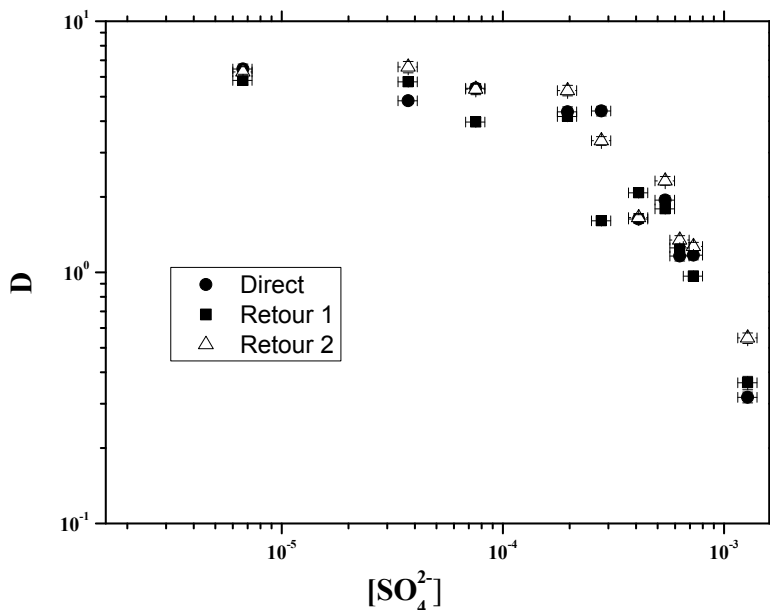


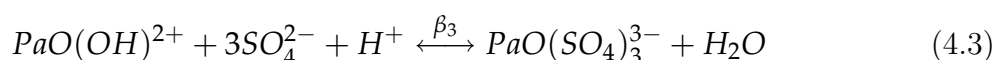
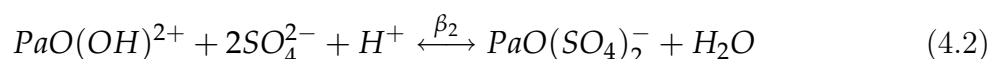
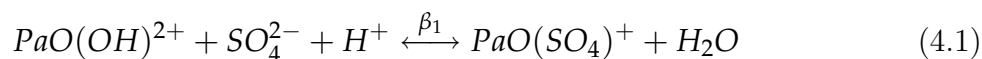
FIG. 3.6 – Variation du coefficient de distribution  $D$  de  $Pa(V)$  obtenu par extraction directe et retour, en fonction de la concentration de sulfate ( $C_{TTA} = 0,025 M$ ,  $\mu = 2,6 M$ ,  $C_{H^+} = 0,1 M$ ,  $\theta = 25^\circ C$ )

# Chapitre 4

## Résultats et discussion

### 4.1 Système $Pa/TTA/$ toluène $/H_2O/NaClO_4/Na_2SO_4$ $/HClO_4$ à 25 °C [136]

L'objectif est de déterminer les constantes de formation des complexes sulfato de  $Pa(V)$ , associées aux équilibres suivants :



L'élément étant à l'échelle des traces, il est nécessaire de réaliser une étude systématique des variations de  $D$  en fonction de différents paramètres : force ionique ( $\mu$ ), température ( $\theta$ ), concentration de protons libres ( $[H^+]$ ), concentration d'agent chélatant ( $C_{TTA}$ ), concentration de sulfate libres ( $[SO_4^{2-}]$ ). En effet, si l'échelle des traces ne permet pas d'établir la structure des espèces en solution (définies à une ou plusieurs molécule(s) d'eau près), il est cependant possible, si  $\mu$  et  $\theta$  sont maintenues constantes, de déterminer d'après les équations B.13 à B.15 :

- le nombre moyen de chélatant dans le chélate neutre extrait en phase organique ;
- la charge moyenne des espèces présentes en solution ;
- le nombre moyen de ligands dans l'espèce prédominante en phase aqueuse.

Pour accéder à ces paramètres ainsi qu'aux constantes  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$ , nous avons déterminé les variations du coefficient de distribution  $D$  en fonction de la concentration de sulfate libre, pour différentes valeurs de  $C_{TTA}$ ,  $[H^+]$ ,  $\mu$  (0,75 – 2,6 M) et  $\theta$  (10 – 60 °C).

### 4.1.1 Description d'une courbe $D = f([SO_4^{2-}])$

La figure 4.1 illustre un exemple de variation de  $D$  avec la concentration de sulfate libre.

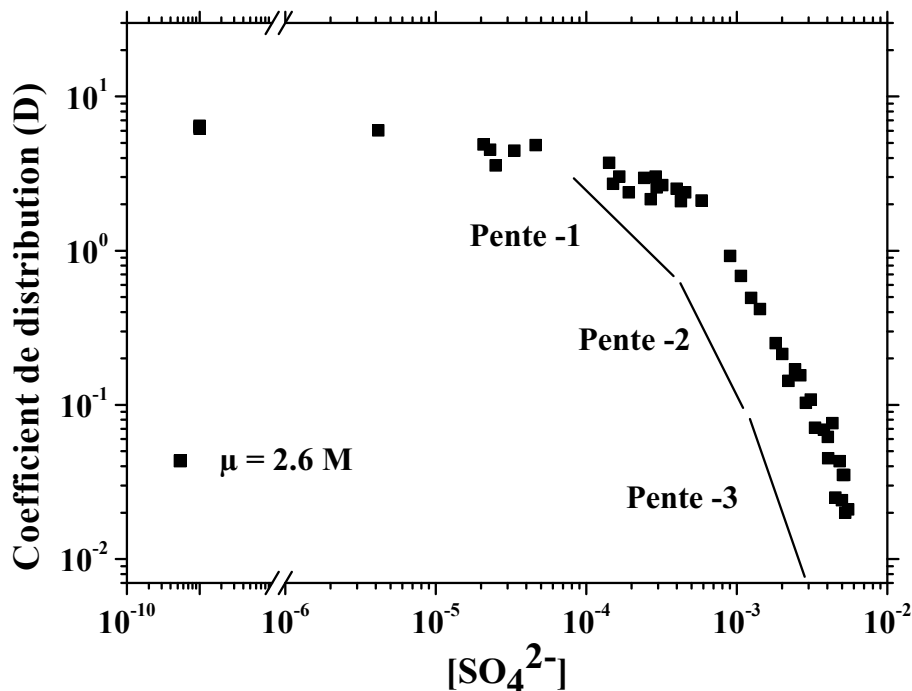


FIG. 4.1 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  en fonction de la concentration de sulfate libre ( $\mu = 2,6$  M,  $[H^+] = 0,1$  M,  $C_{TTA} = 0,025$  M et  $\theta = 25^\circ C$ )

L'allure des courbes expérimentales s'est avérée identique quel que soit le paramètre d'étude mis en jeu dans ce travail. La courbe ne présente pas de maximum : il n'y a donc pas de ligand sulfate dans l'espèce extraite [137]. Dans le cas du système d'extraction impliquant  $Pa(V)$  et la TTA, cette forme de courbe a également été observée dans d'autres phases aqueuses complexantes contenant  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$  et  $C_2O_4^{2-}$  [13,137]. En revanche, en présence de  $CCl_3COOH$ , R. Guillaumont et al. ont observé la présence d'un maximum sur les courbes d'extraction. Dans ce cas, les équations B.13 à B.15 et B.18 ne sont plus valides. Sur la figure 4.1, les coefficients de distribution  $D_0$  obtenus en absence de complexant ont été représentés arbitrairement à  $[SO_4^{2-}] = 10^{-9}$  M. La courbe expérimentale se caractérise par la présence d'un plateau pour les faibles valeurs de concentration de ligand. Puis le coefficient de distribution diminue fortement lorsque la concentration de

sulfate augmente. Cette tendance traduit la complexation progressive de  $Pa(V)$  par les ions sulfate. En raison de l'absence de ligand sulfate dans les espèces extraites ( $\langle \bar{l} \rangle = 0$ ), la pente de la fonction  $\log D = f(\log[SO_4^{2-}])$  est une indication du nombre moyen de ligands dans les espèces prédominantes en phase aqueuse. Sur la figure 4.1 sont représentées les droites théoriques associées aux complexes (1,1), (1,2) et (1,3) et caractérisées respectivement par les pentes  $(-1)$ ,  $(-2)$  et  $(-3)$ .

Sur l'exemple présenté, les complexes  $PaOSO_4^+$  et  $PaO(SO_4)_2^-$  sont prédominants pour  $4 \times 10^{-6} M \lesssim [SO_4^{2-}] \lesssim 10^{-4} M$  et  $10^{-4} M \lesssim [SO_4^{2-}] \lesssim 8 \times 10^{-4} M$  respectivement. Aux concentrations de sulfate plus élevées, l'espèce trisulfato devient majoritaire. Dans les conditions expérimentales mises en œuvre par R. Guillaumont [13], le complexe limite obtenu est l'espèce (1,2) (figure 1.5).

#### 4.1.2 Influence de la concentration d'extractant sur le partage de $Pa(V)$

Pour cette étude, trois concentrations de TTA ont été mises en jeu :  $0,1 M$ ,  $0,05 M$  et  $0,025 M$ . La figure 4.2 illustre l'influence de ce paramètre sur le coefficient de distribution de  $Pa(V)$ . Entre la concentration la plus faible ( $0,025 M$ ) et la plus élevée ( $0,1 M$ ), nous observons un écart d'environ un ordre de grandeur sur les valeurs de  $D$ .

D'après l'équation B.13, le nombre moyen de chélatant dans le chélate neutre extrait en phase organique,  $\overline{n_{TTA}}$ , s'identifie à la pente des variations logarithmiques de  $D$  avec  $C_{TTA}$ . Ces variations sont illustrées figure 4.3 pour différentes concentrations de sulfate libres. Les valeurs de  $\overline{n_{TTA}}$  ainsi déduites sont à considérer comme des estimations étant donné le nombre de point expérimentaux et la gamme relativement étroite de  $C_{TTA}$  mise en jeu. Néanmoins, il apparaît que la valeur de  $\overline{n_{TTA}}$  ne dépend pas de la quantité de sulfate libre et est égale à  $3,0 \pm 0,5$  (figure 4.4).

Dans nos conditions d'acidité ( $0,1 M$ ),  $Pa(V)$  est présent sous les formes  $PaO(OH)^{2+}$  et  $PaO(OH)_2^+$ . La formation d'un chélate neutre (sans ligand sulfate), fait intervenir une étape de neutralisation, qui peut être assurée respectivement par 2 et 1 molécules de TTA, chaque molécule occupant 2 sites de coordination de l'atome métallique central [30]. L'obtention de valeurs de  $\overline{n_{TTA}}$  non entières, est le reflet de l'existence d'un mélange d'espèces. En particulier, dans nos conditions expérimentales, la neutralisation (condition nécessaire à la formation du chélate) pourrait être assurée par 2 et 1 molécule(s) de TTA respectivement pour  $PaO(OH)^{2+}$  et  $PaO(OH)_2^+$ , chaque molécule d'extractant occupant 2 sites de coordination de l'atome métallique central. La molécule de TTA supplémentaire, non dissociée complèterait la coordination de  $Pa(V)$ .

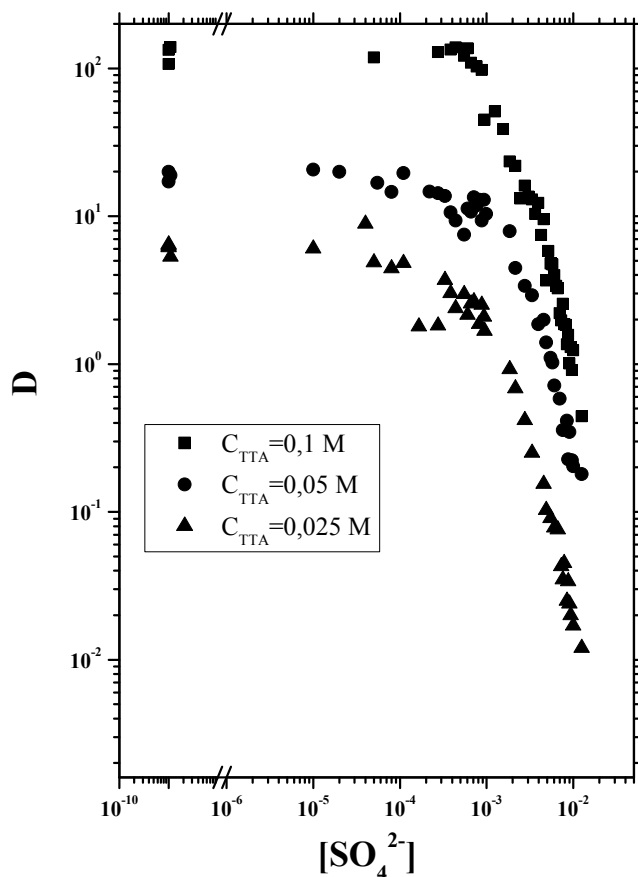


FIG. 4.2 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  en fonction de la concentration d'ions sulfate libres pour les trois concentrations de TTA étudiées ( $\mu = 2,6 M$ ,  $\theta = 25\text{ }^\circ\text{C}$  et  $[H^+] = 0,1 M$ )

Ce type de complexe, dit d'auto-addition, est souvent rencontré dans le cas des actinides et des lanthanides, caractérisés par un nombre de coordination élevé [138].

Sans tenir compte ni de la solvataion par le toluène, ni de l'hydratation, les espèces extraites peuvent donc s'écrire  $Pa(OH)(TTA)_2(HTTA)$  et  $Pa(OH)_2(TTA)(HTTA)$ , les molécules non dissociées HTTA venant compléter la sphère de coordination de l'atome de  $Pa$ , engagé dans un cycle à 6 membres avec la TTA.

Le faible pouvoir solvatant du toluène laisse néanmoins supposer qu'il n'y a pas de molécules de toluène dans le complexe extrait. L'observation par R. Guillaumont d'un rapport constant entre les coefficients de distribution de  $Pa(V)$  dans le système TTA/benzène et TTA/ $CCl_4$  est en faveur de cette hypothèse [13].

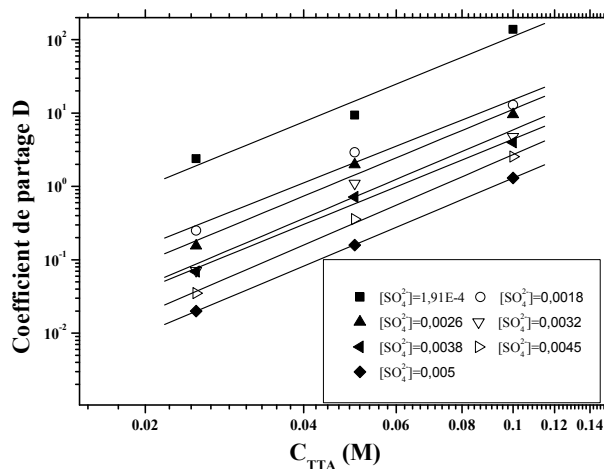


FIG. 4.3 – Variations, à  $25^{\circ}\text{C}$ , du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  en fonction de la concentration initiale de TTA ( $C_{TTA}$ ) pour différentes valeurs de  $[\text{SO}_4^{2-}]$  et pour  $\mu = 2,6 \text{ M}$

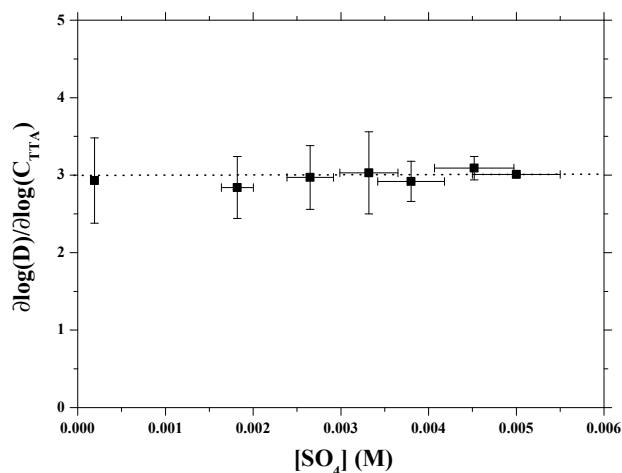


FIG. 4.4 – Nombre moyen de molécule de TTA dans le chélate neutre extrait en phase organique ( $\mu = 2,6 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$  et  $\theta = 25^{\circ}\text{C}$ )

Cependant, selon R. Muxart *et al.* [5], dans les systèmes d'extraction impliquant  $Pa(V)$  à l'échelle des traces et la TTA comme agent chélatant, le nombre moyen de molécules de TTA dans l'espèce extraite serait fixé par l'acidité de la phase aqueuse et non par la nature du complexant. Ainsi pour des concentrations de protons supérieures à  $1 \text{ M}$  (prédominance de  $PaO(OH)^{2+}$ ), l'espèce extraite contiendrait 4 molécules de TTA ; elle n'en contiendrait plus que 3 lorsque le  $pH$  de la phase aqueuse est égal à 2 (prédominance de  $PaO(OH)_2^+$ ) [5]. Pour des acidités intermédiaires, la phase organique contiendrait un mélange de ces deux espèces, conduisant à des valeurs de  $\overline{n_{TTA}}$  non entières, comprises entre 3 et 4.



### 4.1.3 Influence de la concentration de protons sur le partage de $Pa(V)$

Selon le même principe que précédemment, la charge moyenne de l'espèce prédominante en phase aqueuse peut être évaluée à partir des variations logarithmiques de  $D$  avec la concentration de protons libres. Toutefois, en raison de l'interdépendance des concentrations des espèces (interactions conduisant à la formation de  $NaSO_4^-$  et  $HSO_4^-$ ), il n'a pas été possible, dans nos conditions expérimentales, d'atteindre des concentrations élevées de sulfate libres et de protons, simultanément.

Ainsi, les variations de  $D$  en fonction de la concentration de sulfate libres présentées figure 4.5, apparaissent incomplètes pour les valeurs de  $[H^+]$  les plus élevées.

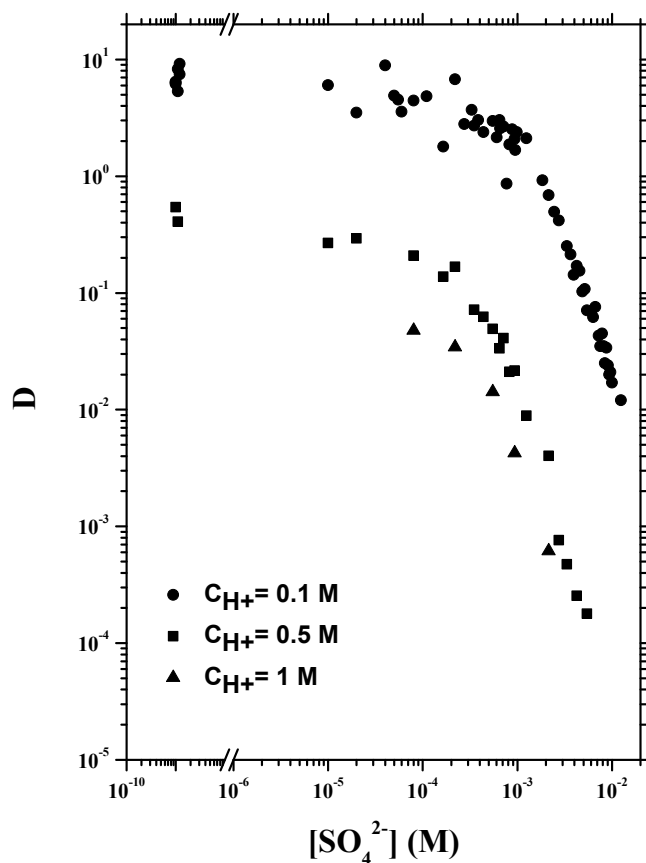


FIG. 4.5 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  en fonction de la concentration d'ions sulfate libres pour différentes concentrations de protons ( $\mu = 2,6$  M,  $\theta = 25$  °C,  $C_{TTA} = 0,025$  M)

Qualitativement, pour une concentration de sulfate donnée, le coefficient de distribution de  $Pa(V)$  diminue lorsque l'acidité augmente. Cette observation peut être corrélée à

une affinité de  $Pa(V)$  plus grande pour une phase aqueuse plus acide. Mais un effet de l'acidité sur le partage de l'extractant seul n'est pas à exclure [30].

A partir des courbes de la figure 4.5, nous avons estimé la charge moyenne des espèces prédominantes en phase aqueuse. Dans nos conditions expérimentales ( $\theta = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 2,6\text{ M}$ ), la charge moyenne varie de  $+1,3$  à  $-2$  lorsque la concentration de sulfate libres augmente. Ces valeurs sont en accord avec la présence de  $Pa(V)$  initialement sous les formes des espèces  $PaO(OH)_2^{2+}$  et  $PaO(OH)_2^+$ . Puis, la formation progressive des complexes sulfato se traduit par une diminution de la charge moyenne. Nos conditions expérimentales n'ont toutefois pas permis d'atteindre la valeur  $(-3)$  associée à la prédominance de  $PaO(SO_4)_3^{3-}$ .

#### 4.1.4 Constantes de complexation à $25\text{ }^\circ\text{C}$

Les constantes de formation des complexes sulfato de  $Pa(V)$  ont été déterminées pour 5 valeurs de force ionique :  $0,75\text{ M}$ ,  $1,0\text{ M}$ ,  $1,5\text{ M}$ ,  $2,0\text{ M}$  et  $2,6\text{ M}$ . Pour chaque force ionique, les variations de  $D$  en fonction de la concentration d'ions sulfate libres ont été exploitées sous la forme  $[(D_0/D) - 1]$  en accord avec l'équation 2.15. Les courbes expérimentales brutes ainsi que les ajustements de  $[(D_0/D) - 1]$  sont présentés figures (4.6) à (4.10).

Pour faciliter la lecture, les erreurs sur les coefficients de distribution n'ont pas été représentées sur les figures, mais elles ont été prises en compte lors de la détermination des erreurs associées à  $[(D_0/D) - 1]$ . Ces erreurs représentent la somme quadratique des erreurs affectées aux valeurs de  $D_0$  et  $D$ .

L'ordre de grandeur du coefficient de distribution est toujours le même quelle que soit la valeur de force ionique considérée. Nous observons toutefois une légère diminution des valeurs de  $D$  avec l'augmentation de la force ionique. Les courbes  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de  $[SO_4^{2-}]$  ont été ajustées à l'aide d'un polynôme d'ordre trois, conformément à l'équation établie au chapitre 2 (Eq. 2.15) et en accord avec nos résultats décrits au paragraphe 4.1.1 qui mettent en évidence la formation d'un complexe limite d'ordre 3 dans nos conditions expérimentales. Le terme constant  $\frac{[H^+]}{([H^+] + K_2)}$  de cette équation a été inclus dans les constantes  $\beta_i$ . Ainsi, les paramètres d'ajustement s'écrivent :

$$P_i = \frac{[H^+]}{([H^+] + K_2)} \times [SO_4^{2-}]^i \times \beta_i \quad (4.4)$$

Les ajustements ont été réalisés à l'aide d'un programme informatique (PAW++).

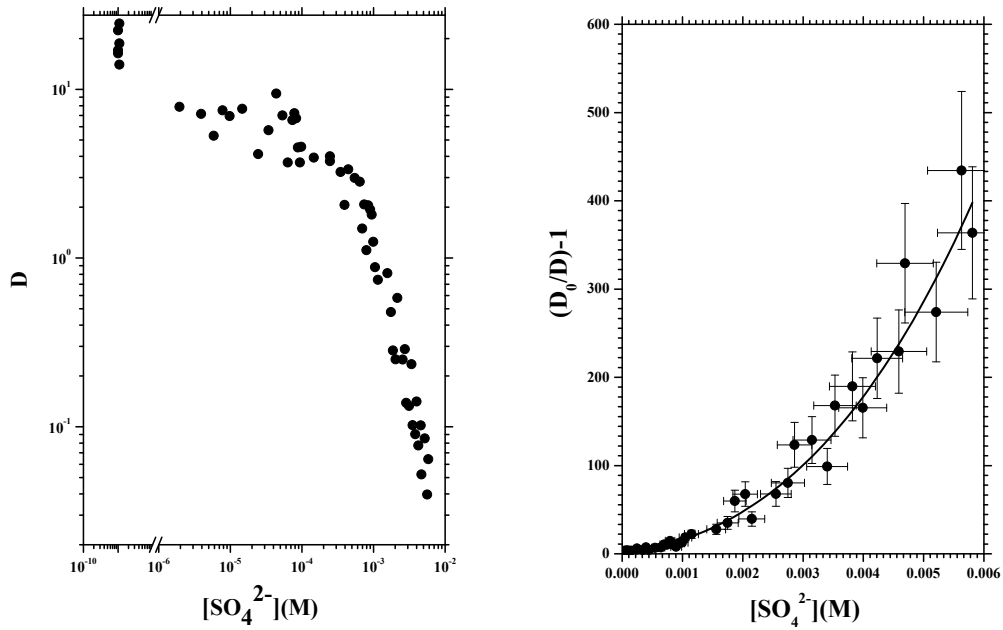


FIG. 4.6 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 0,75 \text{ M}$  ( $[H^+] = 0,1 \text{ M}$ ,  $C_{TTA} = 0,025 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ )

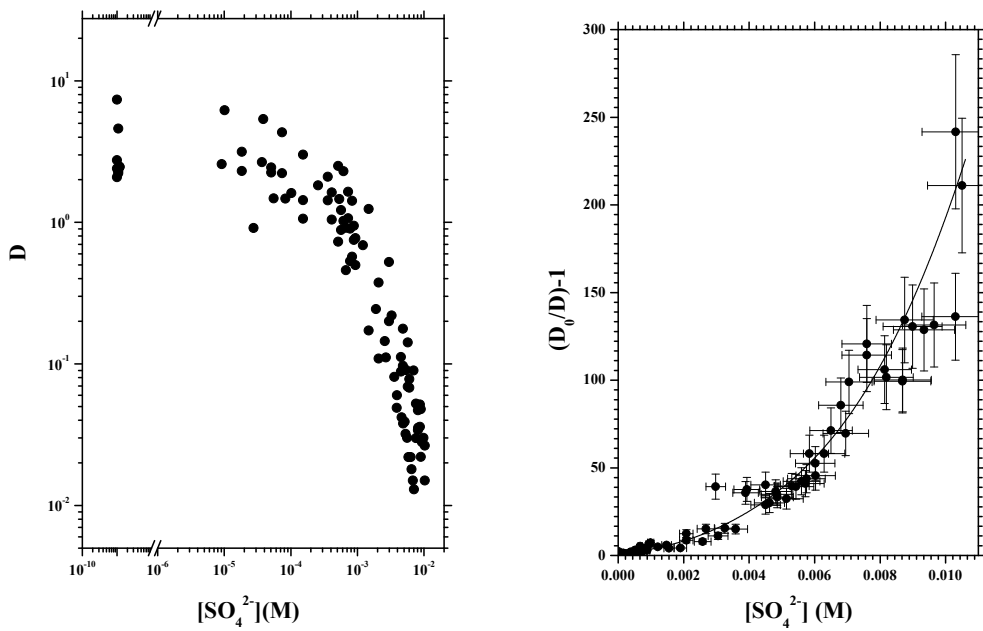


FIG. 4.7 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 1 \text{ M}$  ( $[H^+] = 0,1 \text{ M}$ ,  $C_{TTA} = 0,025 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ )

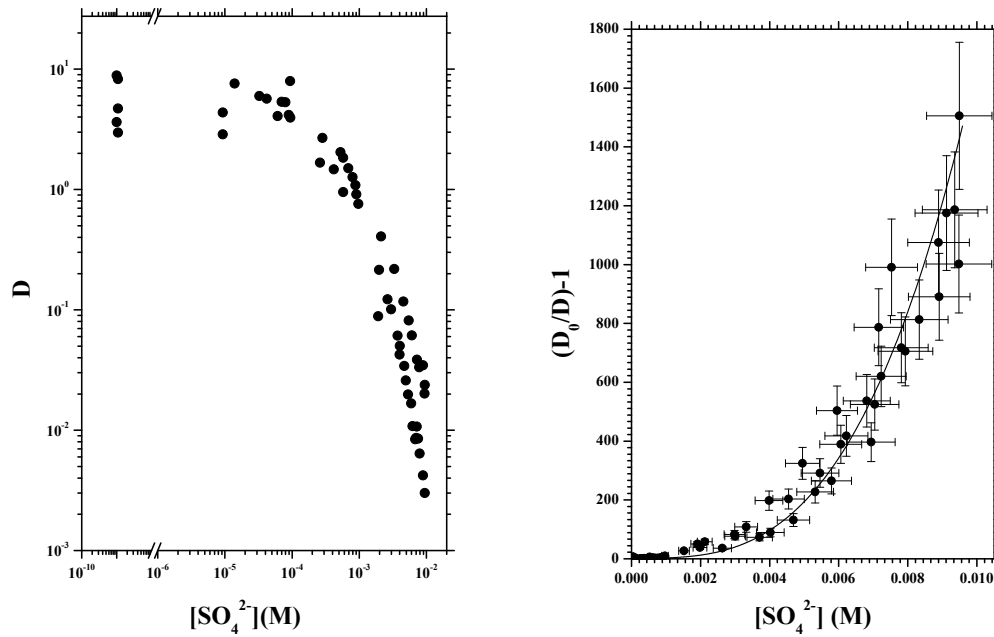


FIG. 4.8 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 1,5 M$  ( $[H^+] = 0,1 M$ ,  $C_{TTA} = 0,025 M$  et  $\theta = 25^\circ C$ )

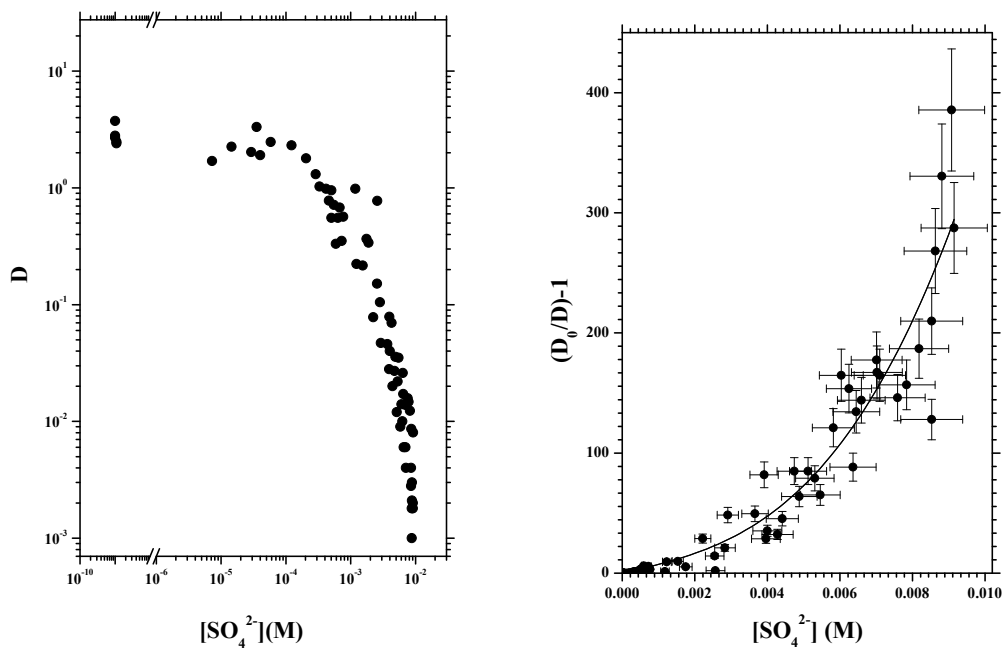


FIG. 4.9 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 2 M$  ( $[H^+] = 0,1 M$ ,  $C_{TTA} = 0,025 M$  et  $\theta = 25^\circ C$ )

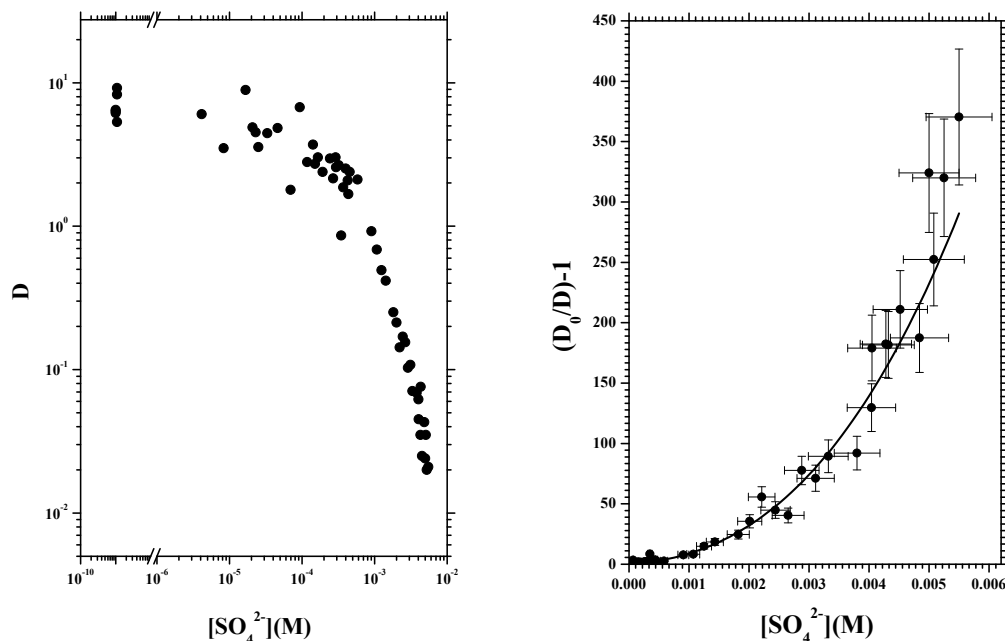


FIG. 4.10 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 2,6 M$  ( $[H^+] = 0,1 M$ ,  $C_{TTA} = 0,025 M$  et  $\theta = 25^\circ C$ )

Les erreurs associées aux constantes de formation ont deux origines :

- l'erreur sur les paramètres  $P_i$  (Eq. (4.4)) due à l'ajustement des courbes. Elle est déterminée en minimisant les valeurs de  $\chi^2$  et est comprise entre 5 et 10% selon la qualité des points expérimentaux.
- L'erreur sur la constante d'hydrolyse de  $PaO(OH)^{2+}$ , issue de la référence [30]. Cette contribution s'est avérée la plus importante.

L'erreur totale sur les constantes  $\beta_i$  représente la somme quadratique de ces deux contributions.

Le tableau 4.1 regroupe les valeurs des trois constantes de formation  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  en fonction de la force ionique exprimée en unité molaire.

Ces constantes tendent à diminuer quand la force ionique augmente. Cette tendance a été observée pour les complexes sulfato de l'uranium(VI) [139]. En revanche, une tendance inverse est mentionnée dans le cas de  $Np(V)$  en milieu  $NaClO_4/Na_2SO_4$  [140]. Par ailleurs, dans ce système, seul le complexe (1,1) est formé avec une constante très inférieure à celle du premier complexe sulfato de  $Pa(V)$  ( $\log\beta_1 = 0,065$  à  $25^\circ C$  et pour  $\mu = 1 M$ ). Les valeurs des constantes de complexation de  $Pa(V)$  disponibles dans la littérature (tableau 1.3) sont plus faibles que celles obtenues dans ce travail.

$\mu(\text{molL}^{-1})$	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$
0,75	$2,5 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,2$
1,0	$1,9 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,5$	$6,3 \pm 0,3$
1,5	$1,6 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,3$	$7,4 \pm 0,3$
2,0	$1,5 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,3$
2,6	$1,7 \pm 0,3$	$4,6 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,1$

TAB. 4.1 – Constantes de formation des complexes sulfato de  $Pa(V)$  à différentes forces ioniques en unité molaire et à 25°C

Cette observation peut s'expliquer par des conditions opératoires différentes, en particulier, une acidité supérieure à 1 M et un milieu mixte  $H_2SO_4/HClO_4$ .

#### 4.1.5 Extrapolation à force ionique nulle

Les constantes de formation des complexes sulfato à dilution infinie ont été déterminées en utilisant le modèle de l'interaction spécifique décrit dans l'annexe A. Les équations associées aux équilibres 4.1 à 4.3 sont :

$$\log\beta_1 = \log\beta_1^0 - 8 \times D_{DH}(I_m) - \Delta\epsilon(I_m) \quad (4.5)$$

$$\log\beta_2 = \log\beta_2^0 - 12 \times D_{DH}(I_m) - \Delta\epsilon(I_m) \quad (4.6)$$

$$\log\beta_3 = \log\beta_3^0 - 8 \times D_{DH}(I_m) - \Delta\epsilon(I_m) \quad (4.7)$$

où  $I_m$  représente la force ionique en unité molale. Dans notre système, les paramètres  $\Delta\epsilon_i$  s'écrivent :

$$\Delta\epsilon_1 = \epsilon(PaO(SO_4)^+, ClO_4^-) - \epsilon(PaO(OH)^{2+}, ClO_4^-) - \epsilon(H^+, ClO_4^-) - \epsilon(Na^+, SO_4^{2-}) \quad (4.8)$$

$$\Delta\epsilon_2 = \epsilon(Na^+, PaO(SO_4)_2^-) - \epsilon(PaO(OH)^{2+}, ClO_4^-) - \epsilon(H^+, ClO_4^-) - 2\epsilon(Na^+, SO_4^{2-}) \quad (4.9)$$

$$\Delta\epsilon_3 = \epsilon(Na^+, PaO(SO_4)_3^{3-}) - \epsilon(PaO(OH)^{2+}, ClO_4^-) - \epsilon(H^+, ClO_4^-) - 3\epsilon(Na^+, SO_4^{2-}) \quad (4.10)$$

L'application des équations 4.5 à 4.7 nécessite de convertir les constantes ainsi que la force ionique de l'échelle molaire vers l'échelle molale. Le tableau 4.2 regroupe les données exprimées dans cette unité. La figure 4.11 représente la variation des constantes de complexation corrigées du terme de Debye–Hückel en fonction de la force ionique  $I_m$  exprimée en unité molale et la régression linéaire associée conformément aux équation 4.5 à 4.7. Les valeurs des constantes extrapolées à force ionique nulle et des termes  $\Delta\epsilon_i$  déduites respectivement de l'ordonnée à l'origine et de la pente des droites de la figure 4.11, sont regroupées dans le tableau 4.3.

$I_m(\text{mol kg}^{-1})$	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$
0,78	$2,5 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,2$
1,05	$1,8 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,5$	$6,2 \pm 0,3$
1,60	$1,5 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,3$
2,17	$1,4 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,3$
2,90	$1,7 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,1$

TAB. 4.2 – Constantes de formation des complexes sulfato de  $Pa(V)$  à différentes forces ioniques en unité molale et à  $25^\circ\text{C}$

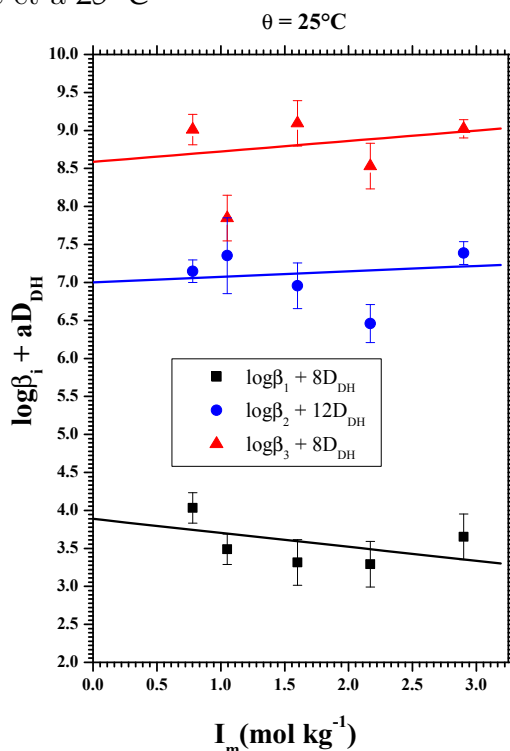


FIG. 4.11 – Variations des constantes de formation des complexes sulfato de  $Pa(V)$ , corrigées du terme  $D_{DH}$ , en fonction de la force ionique  $I_m$  à  $25^\circ\text{C}$

	$\log\beta_1^0$	$\log\beta_2^0$	$\log\beta_3^0$
	$3,9 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,2$	$8,6 \pm 0,2$
$\Delta\epsilon$	$0,2 \pm 0,1$	$-0,07 \pm 0,09$	$-0,14 \pm 0,09$

TAB. 4.3 – Constantes de formation des complexes sulfato de  $Pa(V)$  à dilution infinie et valeurs de  $\Delta\epsilon$  à  $25^\circ\text{C}$

La constante de stabilité du complexe sulfato (1,1) de  $Pa(V)$  déterminée en utilisant le modèle TIS est du même ordre de grandeur que celle des actinides au degré d'oxydation VI. En revanche, les complexes d'ordre supérieur se caractérisent par des constantes de formation beaucoup plus élevées dans le cas de  $Pa(V)$ , par rapport à celles de  $U(VI)$ ,

$Np(VI)$  et  $Pu(VI)$ . En ce qui concerne  $Np(V)$ , malgré un degré d'oxydation similaire à celui du protactinium, la constante de formation de  $NpO_2SO_4^-$  –seul complexe sulfato mis en évidence– s'avère inférieure de plus de 3 ordres de grandeur à celle de  $PaO(SO_4)^+$ .

Elément	Degré d'oxydation	$\log\beta_1^0$	$\log\beta_2^0$	$\log\beta_3^0$
$U$	$IV$	$6,58 \pm 0,19$	$10,51 \pm 0,2$	–
$U$	$VI$	$3,15 \pm 0,02$	$4,14 \pm 0,07$	$3,02 \pm 0,38$
$Np$	$IV$	$2,89 \pm 0,90$	$3,13 \pm 0,11$	–
$Np$	$V$	$0,44 \pm 0,27$	–	–
$Np$	$VI$	$3,25 \pm 0,06$	$4,7 \pm 0,1$	–
$Pu$	$III$	$-0,049 \pm 0,05$	$-2,22 \pm 0,97$	–
$Pu$	$IV$	$2,93 \pm 0,13$	$3,22 \pm 0,14$	–
$Pu$	$VI$	$3,38 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,2$	–
$Am$	$III$	$3,3 \pm 0,15$	$3,7 \pm 0,15$	–

TAB. 4.4 – Constantes de formation de complexes sulfato d'actinides à force ionique nulle et à 25°C [99]

Dans les équations 4.8–4.10 les quantités inconnues sont :  $\epsilon(PaO(SO_4)^+, ClO_4^-)$ ,  $\epsilon(Na^+, PaO(SO_4)^{2-})$  et  $\epsilon(Na^+, PaO(SO_4)_3^{3-})$ . Les valeurs des coefficients d'interaction spécifique  $\epsilon(Na^+, SO_4^{2-})$  et  $\epsilon(H^+, ClO_4^-)$  sont tabulées dans la littérature [141]. L'erreur de signe dans les valeurs de  $\Delta\epsilon$  relatives à l'étude de l'hydrolyse [30] a été corrigée et les valeurs des  $\epsilon_{(i,j)}$  relatifs aux espèces de  $Pa(V)$  avec  $ClO_4^-$  ont été recalculées. Ainsi, à 25°C :

- pour  $PaO(OH)^{2+}$  :  $\epsilon(PaO(OH)^{2+}, ClO_4^-) = 0,60 \pm 0,06 \text{ kg} \times \text{mol}^{-1}$  ;
- pour  $PaO(OH)_2^+$  :  $\epsilon(PaO(OH)_2^+, ClO_4^-) = 0,50 \pm 0,06 \text{ kg} \times \text{mol}^{-1}$

En utilisant ces données la résolution des équations 4.8–4.10, conduit à :

- $\epsilon(PaO(SO_4)^+, ClO_4^-) = 0,8 \pm 0,2 \text{ kg} \times \text{mol}^{-1}$  ;
- $\epsilon(Na^+, PaO(SO_4)_2^-) = 0,4 \pm 0,1 \text{ kg} \times \text{mol}^{-1}$  ;
- $\epsilon(Na^+, PaO(SO_4)_3^{3-}) = 0,2 \pm 0,1 \text{ kg} \times \text{mol}^{-1}$ .

Ces valeurs sont toutes positives et élevées, en particulier pour les deux premiers complexes. Dans la littérature, des coefficients d'interaction de l'ordre de 0,4 à 0,9 sont observés pour des cations actinides ou leurs complexes cationiques triplement chargés (par exemple  $\epsilon(PuCl^{3+}, ClO_4^-) = 0,85 \pm 0,09$  [99]). En revanche, les paramètres d'interaction de complexes anioniques fortement chargés avec  $Na^+$  mentionnés dans la littérature sont en général négatifs (par exemple  $\epsilon(NpO_2(CO_3)_2^{3-}, Na^+) = -0,3 \pm 0,2$  [99]).

Par définition, les coefficients  $\epsilon_{ij}$  sont spécifiques d'une paire d'ions donnée. Une comparaison est donc toujours délicate même si certaines corrélations entre ces coefficients et



la charge du cation métallique ou le potentiel  $Z/r$  ( $r$  étant le rayon ionique cristallographique) ont été établies [141]. Dans le cas de  $Pa(V)$ , la présence d'une seule liaison oxo confère une structure très asymétrique aux espèces protactinifères, difficilement comparable à celle des actinides ( $V$ ) et ( $VI$ ). L'absence d'analogie de charge ou/et de degré d'oxydation ainsi que de structure avec des systèmes impliquant d'autres actinides ne permet donc pas d'établir de comparaison.

## 4.2 Autres températures

L'étude systématique à  $25^\circ\text{C}$  a été reproduite pour 3 autres valeurs de température : 10, 40 et  $60^\circ\text{C}$ . Les variations de  $D$  en fonction de la concentration de sulfate libres sont représentées figure 4.12 pour les différentes températures étudiées.

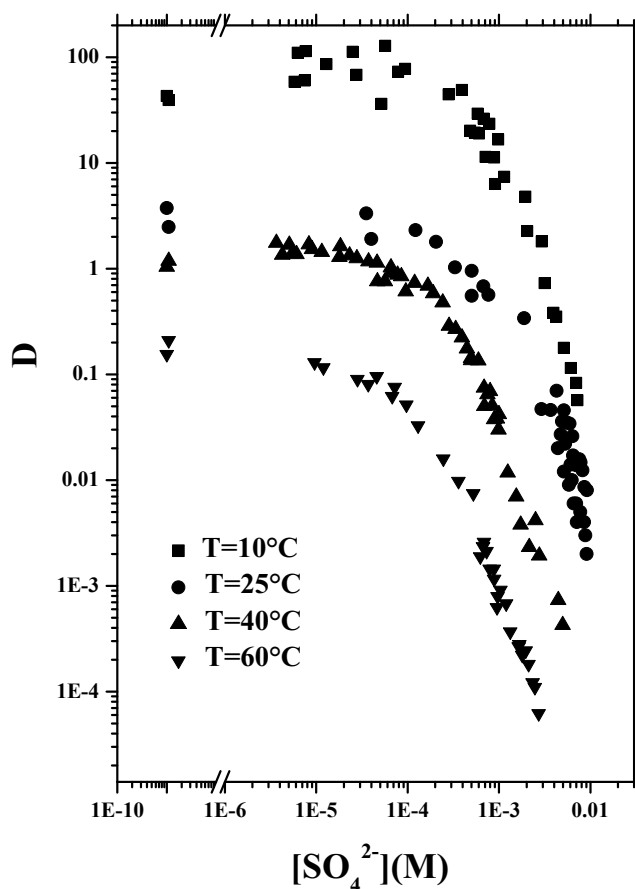


FIG. 4.12 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  en fonction de  $[SO_4^{2-}]$  à 10, 25, 40 et  $60^\circ\text{C}$  ( $[H^+] = 0,1\text{ M}$ ,  $C_{TTA} = 0,025\text{ M}$  et  $\mu = 2\text{ M}$ )

$\theta [^{\circ}\text{C}]$	$I_m [m]$	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$
10	1,0	$1,4 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,4$
10	1,6	$1,4 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,4$	$7,1 \pm 0,4$
10	2,1	$1,5 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,4$	$7,3 \pm 0,4$
10	3,4	$1,6 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,4$	$7,8 \pm 0,3$
40	0,78	$2,1 \pm 0,5$	$4,6 \pm 0,5$	$8,1 \pm 0,5$
40	1,05	$2,3 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$	$8,2 \pm 0,5$
40	1,6	$2,4 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,5$	$8,3 \pm 0,5$
40	2,2	$2,1 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,5$	$8,7 \pm 0,5$
40	3,5	$2,4 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,5$	$9,5 \pm 0,5$
60	0,78	$2,6 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,5$	$8,4 \pm 0,5$
60	1,1	$2,83 \pm 0,5$	$5,6 \pm 0,5$	$9,0 \pm 0,5$
60	1,6	$2,6 \pm 0,5$	$5,9 \pm 0,5$	$9,1 \pm 0,5$
60	2,2	$2,8 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,5$	$9,4 \pm 0,5$
60	3,5	$2,8 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,7$	$10,4 \pm 0,5$

TAB. 4.5 – Constantes de formation des complexes sulfato de  $Pa(V)$  en unité molale en fonction de la force ionique et de la température

Si ce paramètre n'a pas d'influence sur l'allure générale de la courbe, en revanche, un écart de presque 3 ordres de grandeur sur les coefficients de distribution est observé entre les températures minimale et maximale mises en jeu. Rappelons que l'effet de la température sur le partage de l'extractant seul est moins marqué (écart d'un facteur 3) et varie dans le sens inverse : les coefficients  $D_{app}$  de la TTA augmentent avec la température [30]. Dans le cas de l'hydrolyse du protactinium(V), les coefficients de distribution diminuent également avec l'augmentation de la température [30].

Comme précédemment à  $25^{\circ}\text{C}$ , les constantes de formation des complexes sulfato de  $Pa(V)$  ont été déterminées à partir de l'ajustement des courbes  $((D_0/D) - 1)$  en fonction de  $[\text{SO}_4^{2-}]$  par un polynôme de degré 3. L'ensemble des courbes est regroupé en annexe (C) et les constantes déduites des ajustements dans le tableau 4.5. La tendance généralement observée dans les réactions de complexation est une augmentation des constantes successives  $K_1$  ( $\beta_i = \prod K_i$ ) avec le nombre de ligands. Cette observation reflète simplement la diminution du nombre de positions accessibles pour une nouvelle substitution pour les complexes d'ordre de plus en plus élevé. Ce sens de variation n'est pas observé dans le cas des complexes sulfato de  $Pa(V)$ , même si quelques anomalies ponctuelles sont parfois constatées (tableaux 4.2 et 4.5). Des effets électroniques et/ou structuraux pourraient être à l'origine de cette tendance.

Les courbes d'extrapolation à force ionique nulle basées sur le modèle TIS sont représentées figure 4.13 et les valeurs sont regroupées dans le tableau 4.6.

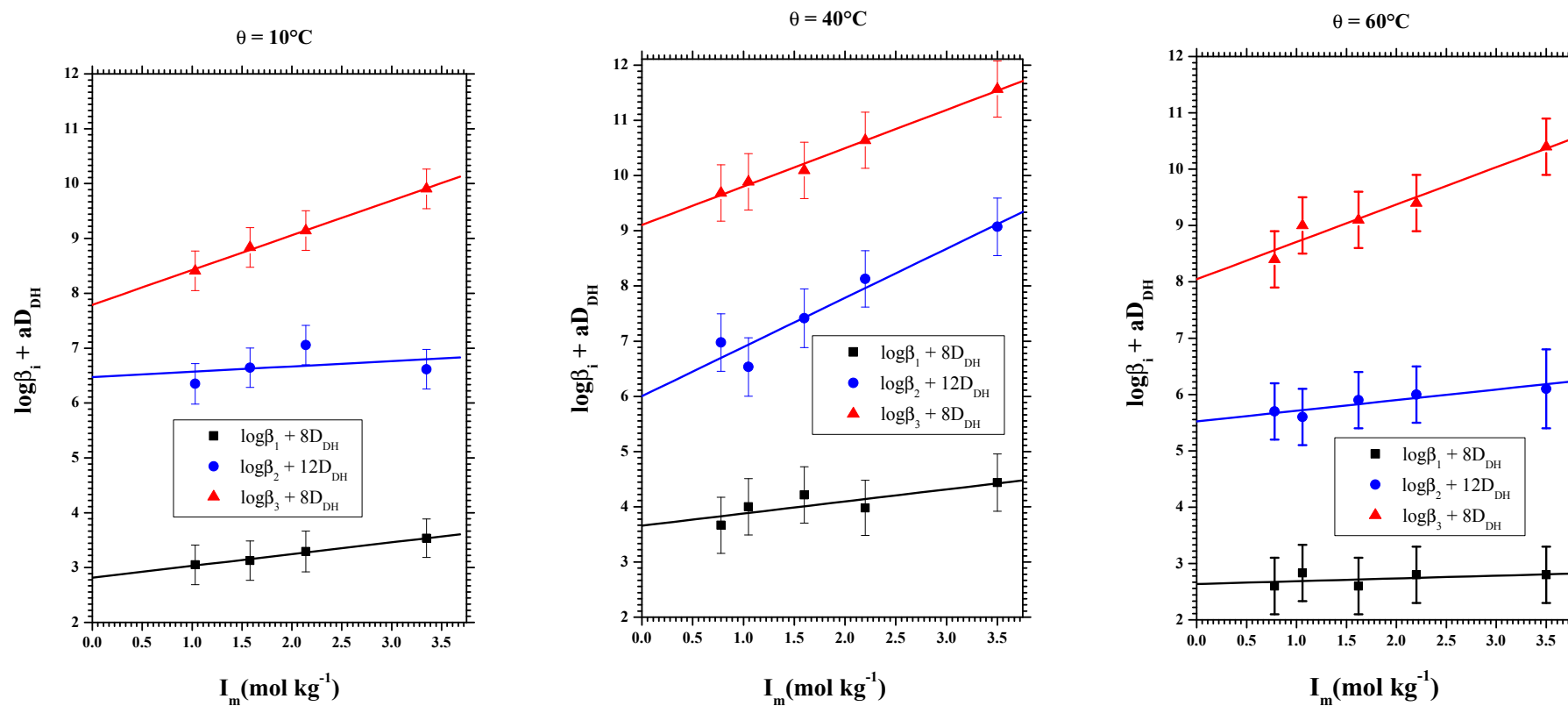


FIG. 4.13 – Variations des constantes de formation des complexes sulfato de  $Pa(V)$ , corrigées du terme  $D_{DH}$ , en fonction de la force ionique et pour les températures de 10, 40 et 60 °C

$\theta [^{\circ}\text{C}]$	$\log\beta_1^0$	$\Delta\epsilon_1$	$\log\beta_2^0$	$\Delta\epsilon_2$	$\log\beta_3^0$	$\Delta\epsilon_3$
10	$2,8 \pm 0,5$	$-0,2 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,5$	$0,1 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,5$	$-0,6 \pm 0,2$
25	$3,9 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$	$7,0 \pm 0,20$	$-0,07 \pm 0,09$	$8,6 \pm 0,2$	$-0,14 \pm 0,09$
40	$3,7 \pm 0,5$	$-0,2 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,5$	$-0,9 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,5$	$-0,7 \pm 0,2$
60	$4,3 \pm 0,3$	$-0,2 \pm 0,2$	$8,4 \pm 1,3$	$-0,5 \pm 0,3$	$9,6 \pm 0,4$	$-0,8 \pm 0,2$

TAB. 4.6 – Constantes de formation à force ionique nulle et variations stœchiométrique du coefficient d'interaction spécifique à différentes températures

La détermination des coefficients d'interaction spécifique selon les équations 4.8 à 4.10 fait intervenir les valeurs de  $\epsilon(H^+, ClO_4^-)$  et  $\epsilon(Na^+, SO_4^{2-})$  à une température autre que 25°C. L'absence de données dans la littérature nous a conduits à utiliser les coefficients  $\epsilon$  à 25°C. Cette approximation se justifie dans la mesure où la dépendance de  $\epsilon$  avec  $\theta$  est faible sur une gamme étroite de température [142]. Les valeurs des coefficients d'interaction spécifique des sulfato complexes de  $Pa(V)$  en milieu  $NaClO_4$  sont regroupées dans le tableau 4.7.

$\theta [^{\circ}\text{C}]$	$\epsilon(PaO(SO_4)^+, ClO_4^-)$	$\epsilon(Na^+, PaO(SO_4)_2^-)$	$\epsilon(Na^+, PaO(SO_4)_3^{3-})$
10	$0,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,3$	$-0,3 \pm 0,3$
25	$0,8 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$
40	$0,2 \pm 0,4$	$-0,6 \pm 0,4$	$-0,5 \pm 0,4$
60	$-0,2 \pm 0,4$	$-0,6 \pm 0,5$	$-1,1 \pm 0,5$

TAB. 4.7 – Coefficients d'interaction spécifique impliquant les complexes sulfato de  $Pa(V)$  à 10, 25, 40 et 60 °C en milieu  $NaClO_4$

Ces valeurs sont entachées d'une large incertitude. Néanmoins, leurs variations en fonction de la température n'apparaissent ni faibles, ni linéaires, contrairement à ce qui est décrit dans la littérature : les coefficients  $\epsilon_{ij}$  relatifs aux complexes sulfato de  $Pa(V)$  tendent à diminuer lorsque la température augmente au delà de 25°C. Toutefois, les faibles variations mentionnées dans la littérature se réfèrent à des interactions entre ions d'électrolytes 1 : 1 et 2 : 1 ( $H^+Cl^-$ ,  $Li^+Cl^-$ ,  $Na^+Cl^-$ ,  $K^+Cl^-$ ,  $Sr^{2+}Cl^-$ ) et non à celles impliquant un complexe métallique dans un électrolyte donné. L'erreur induite par l'hypothèse de la non variation de  $\epsilon(H^+, ClO_4^-)$  avec la température ne représente donc probablement qu'une faible contribution à l'erreur sur les valeurs de  $\epsilon$  du tableau 4.7.

### 4.3 Grandeurs thermodynamiques

La connaissance des constantes d'équilibre à différentes températures permet de déterminer les grandeurs  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta C_p$  standard ( $I_m = 0$ ) ou effectives ( $I_m \neq 0$ ). L'intégration de l'équation de Van't Hoff :

$$\left(\frac{d \ln K}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (4.11)$$

avec certaines approximations, conduit à exprimer  $\ln K$  en fonction de  $1/T$ , en faisant ou non intervenir le paramètre  $\Delta C_p$ . Nous avons représenté figure 4.14 les variations de  $\ln \beta_i$  et  $\ln \beta_i^0$  en fonction de l'inverse de la température.

Compte tenu du faible nombre de points expérimentaux et de leur dispersion, nous nous sommes limités à ajuster les variations de  $\ln \beta_i^0$  avec l'expression la plus simple, qui consiste à négliger les variations de  $\Delta H$  avec la température ( $\Delta C_p = 0$ ), soit :

$$\ln K(T) = \ln K^0(T_0) + \frac{\Delta H^0(T_0)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad (4.12)$$

où  $T^0$  désigne une température de référence.

Les variations de  $\ln \beta_i$  obtenues à différentes forces ioniques tendent à suivre la même évolution que celle des constantes à dilution infinie. Le jeu de données déterminées en utilisant le modèle TIS apparaît donc cohérent. Les résultats des ajustements de  $\ln \beta_i^0$  sont regroupés dans le tableau 4.8.

<i>complex</i>	$\Delta G^0 [kJ \times mol^{-1}]$	$\Delta H^0 [kJ \times mol^{-1}]$	$\Delta S^0 [J \times (K \times mol)^{-1}]$
(1,1)	$-22 \pm 1$	$45 \pm 18$	$227 \pm 90$
(1,2)	$-40 \pm 1$	$55 \pm 49$	$318 \pm 283$
(1,3)	$-49 \pm 1$	$64 \pm 6$	$379 \pm 40$

TAB. 4.8 – Grandeurs thermodynamiques standard  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  relatives aux équilibres de complexation de  $Pa(V)$  par les ions sulfate

Comme tous les actinides, quel que soit leur degré d'oxydation,  $Pa(V)$  peut être considéré comme un acide dur. Selon le principe HSAB, une interaction forte de ce cation avec  $SO_4^{2-}$ , base dure, est attendue. Les valeurs de  $\Delta G^0$  regroupées dans le tableau 4.8 reflètent effectivement une très grande stabilité des complexes sulfato de  $Pa(V)$ , d'autant plus grande que l'ordre du complexe est élevé. De plus, les réactions de formation de complexes entre acide et base durs se caractérisent très souvent par des valeurs positives

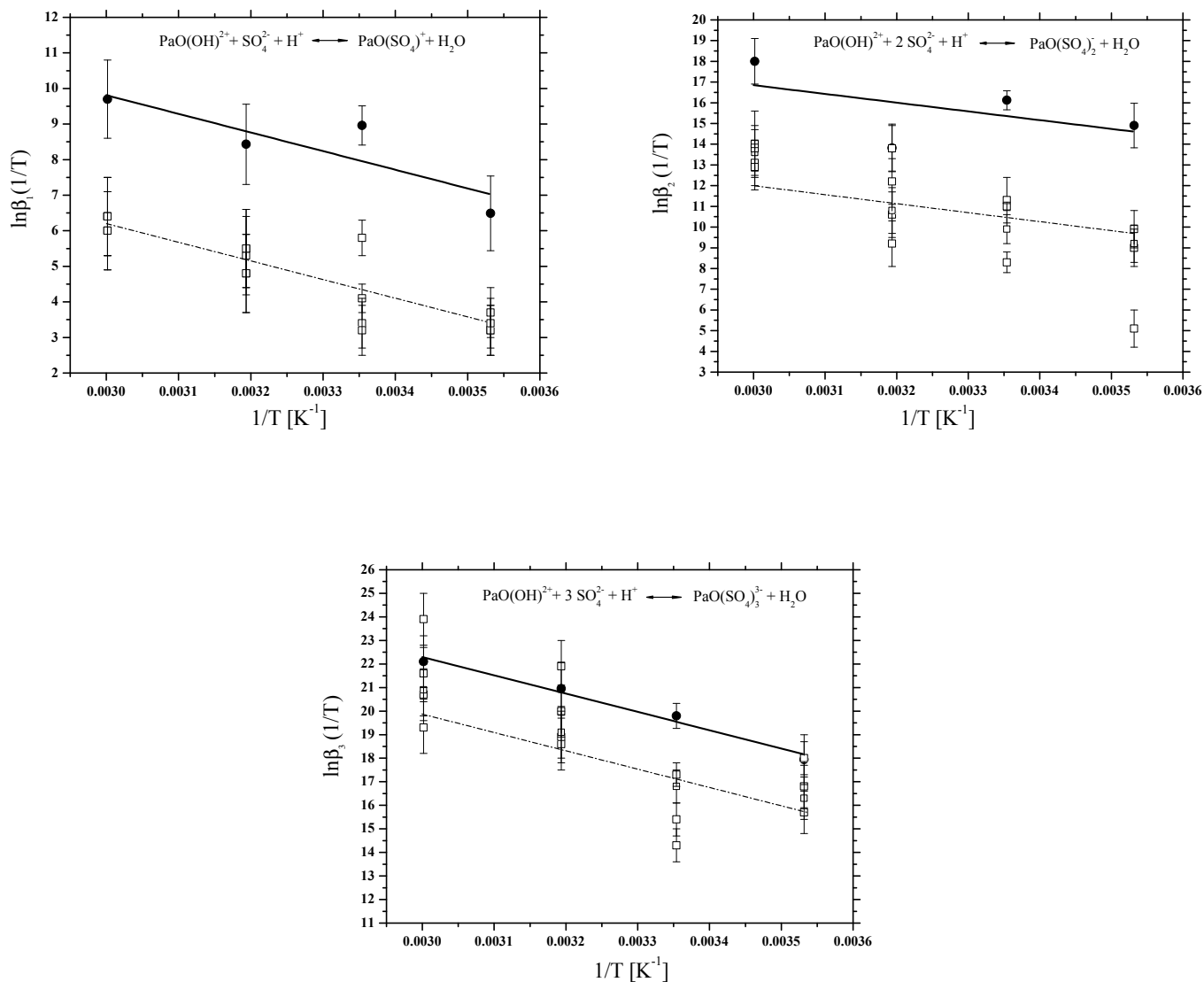


FIG. 4.14 – Variations des constantes de formation des complexes sulfato de  $Pa(V)$  à force ionique nulle (●) et à différentes forces ioniques (□) en fonction de la température

d'enthalpie et d'entropie. C'est le cas des réactions de formation des complexes sulfato de  $Pa(V)$  qui sont donc endothermiques. Mais cet effet énergétique défavorable à la stabilité de l'espèce est compensée par une valeur largement positive de  $\Delta S^0$  [143].

Le fait que ces réactions soient contrôlées par l'entropie, caractérise, selon S. Ahrland [144], la formation de complexes de sphère interne. Dans ce type de complexe, des molécules d'eau de la première sphère de coordination sont libérées et remplacées par les ligands (pas nécessairement dans le rapport 1 : 1). La réaction globale de complexation fait donc inter-

venir une étape de «désolvatation» des réactifs suivie d'une recombinaison des entités désolvatées. Etant donné que les cations des éléments  $4f$  et  $5f$  se caractérisent par une enthalpie d'hydratation élevée (et négative), le processus de «désolvatation» de l'ion métallique qui traduit la rupture des liaisons cations-eau et eau-eau, est fortement endothermique. En revanche, la perturbation de la structure de l'eau au voisinage du cation et du ligand conduit à une variation positive d'entropie. Les effets inverses sont observés lors de l'étape de recombinaison : l'enthalpie de combinaison des deux entités désolvatées conduisant à la formation de liaison métal-ligand est négative, alors que l'entropie associée est négative (diminution du désordre du système suite à la création de cette liaison). Les valeurs expérimentales regroupées dans le tableau 4.8 sont donc le reflet des contributions de ces deux processus. Dans ce cas du système  $Pa(V)$ /sulfate, les valeurs positives de  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  indiquent que la contribution prédominante est liée au processus de désolvatation.

Les équilibres de formation des complexes sulfato d'autres actinides à différents degrés d'oxydation ainsi que des lanthanides, se caractérisent également par des variations standard d'enthalpie et d'entropie positives [140, 145, 146]. Les valeurs obtenues sont cependant plus faibles que celles relatives à  $Pa(V)$  déterminées dans ce travail. La tendance du ligand sulfate à former préférentiellement des complexes de sphère interne est donc confirmée avec l'élément protactinium.

## 4.4 Conclusion de l'étude thermodynamique

Les constantes de stabilité des complexes sulfato de  $Pa(V)$  ont été déterminées pour différentes valeurs de température et de force ionique, avec l'élément à l'échelle des traces ( $C_{Pa} < 10^{-10} M$ ). Ces résultats sont illustrés figures 4.15 et 4.16 avec les diagrammes de spéciation des espèces protactinifères en présence d'ions sulfate à 10 et 60°C, qui permettent de visualiser l'effet de la température sur la stabilité des complexes. Ces diagrammes mettent également en évidence une augmentation du pourcentage de l'espèce plus hydrolysée ( $PaO(OH)_2^+$ ) avec la température qui peut être corrélée à l'augmentation de taux de dissociation de l'eau. Le protactinium au degré d'oxydation 5 forme donc des complexes forts avec les ions sulfate, en accord avec le caractère dur des espèces impliquées. Les grandeurs thermodynamiques indiquent par ailleurs qu'il s'agit de complexe de sphère interne. Toutefois, étant donné la tendance extrêmement marquée de cet élément vis-à-vis de l'hydrolyse et la polymérisation, les constantes déterminées à l'échelle des traces ne peuvent pas être extrapolées pour des concentrations d'élément supérieures à  $10^{-6} M$ .

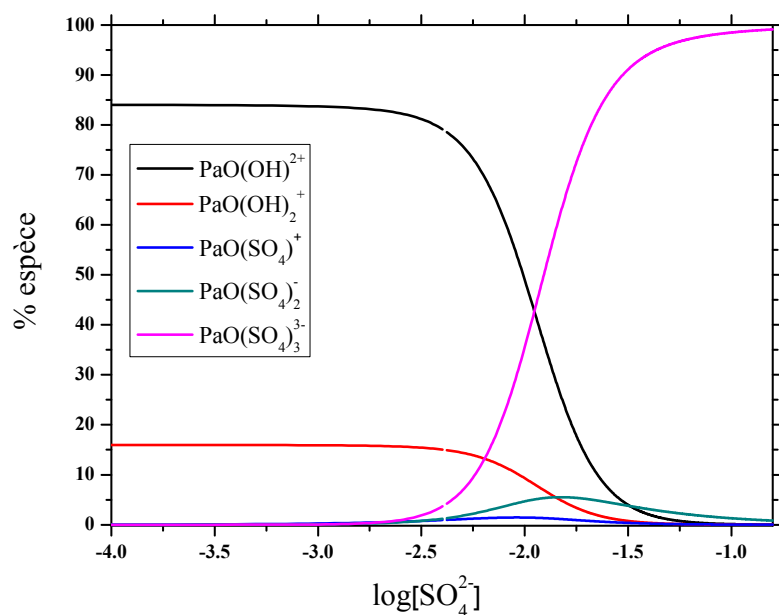


FIG. 4.15 – Diagramme de spéciation des espèces protactinifères en présence d'ions sulfate à 10°C et  $\mu = 1 M$

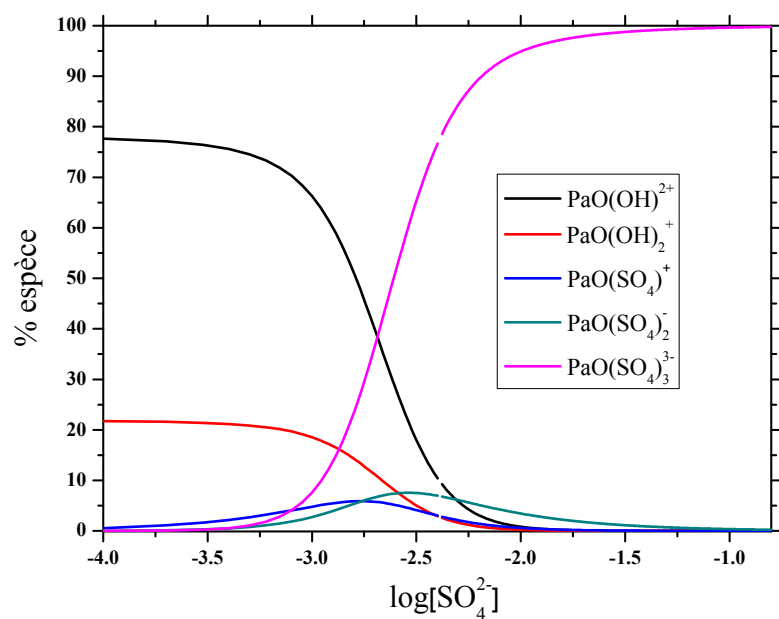


FIG. 4.16 – Diagramme de spéciation des espèces protactinifères en présence d'ions sulfate à 60°C et  $\mu = 1 M$





**Troisième partie**  
**Etude structurale**



# Chapitre 5

## Etude structurale

### 5.1 Mise en œuvre expérimentale

#### 5.1.1 Purification de $^{231}\text{Pa}$

La quantité de  $^{231}\text{Pa}$  disponible à l'IPN-Orsay est estimée à plusieurs centaines de *mg*, voire 1 *g*. La matière se présente sous une grande variété d'échantillons solides et liquides (pas toujours identifiés), dans lesquels les descendants radioactifs de  $^{231}\text{Pa}$  (émetteur  $\alpha$  de 32760 *ans* de période) se sont accumulés pendant plusieurs dizaines d'années. Avant d'envisager toute mesure spectroscopique, il est donc impératif de séparer  $^{231}\text{Pa}$  de ses descendants, à savoir :

- $^{227}\text{Ac}$  : émetteur  $\beta^-$  de 21,773 *ans* de période,
- $^{227}\text{Th}$  : émetteur  $\alpha$  de 18,718 *jours* de période,
- $^{223}\text{Ra}$  : émetteur de 11,435 *jours* de période conduisant par décroissance à un isotope radioactif gazeux :  $^{219}\text{Rn}$ .

La séparation *Pa*/descendants s'effectue classiquement -mais en boîte à gants- en milieu chlorhydrique sur résine échangeuse d'anions : en milieu *HCl* concentré, le protactinium forme des complexes adsorbables sur résine échangeuse d'anions contrairement aux éléments actinium, thorium et radium. Compte tenu des propriétés de l'élément protactinium, l'utilisation de matériel en verre est à proscrire. De plus, contrairement aux conditions de séparation de  $^{233}\text{Pa}$  du thorium irradié, la matière à fixer sur la résine est en quantité pondérable (quelques dizaines de *mg*), ce qui nous a conduit à fabriquer des colonnes en téflon de 0,6 *cm* de diamètre et 25 *cm* de hauteur environ. La résine utilisée est une résine macroporeuse 100 – 200 mesh (Bio-Rad AG – MP1).

L'échantillon de  $^{231}\text{Pa}$  (plus d'une centaine de  $\text{mg}$ ), issu du stock de l'IPNO et censé être conditionné en milieu  $\text{HF}$   $0,2\text{ M}$  nous a fait rencontrer une première difficulté : aucune trace de solution aqueuse. Le flacon en téflon contenant la matière ainsi que sa double enveloppe (becher également en téflon) étaient percés, la troisième enveloppe étant sur le point de se fissurer. Après de nombreux rinçages par  $\text{HCl}$  concentré ou/et  $\text{HF}$  dilué, et des séries d'évaporation/solubilisation pour conditionner en milieu chlorhydrique les échantillons à purifier, la séparation  $\text{Pa}$ /descendants a pu être réalisée selon le schéma présenté figure 5.1.

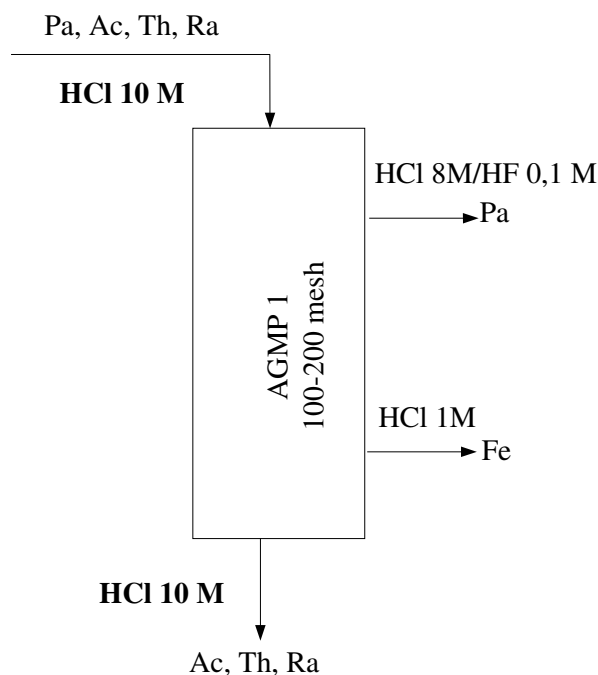


FIG. 5.1 – Schéma de purification de  $^{231}\text{Pa}$  vis-à-vis de ses descendants et du fer

La fixation de  $\text{Pa(V)}$  sur la résine échangeuse d'anions est effectuée en milieu chlorhydrique concentré et l'élution par un mélange  $\text{HCl}/\text{HF}$ . Ce milieu d'élution a été choisi en raison de la présence de fer. Nos tests de réduction du fer(III) en fer(II) en milieu  $\text{HCl}$   $10\text{ M}$  avec différents réactifs (hydroxylamine,  $\text{NaBH}_4$ , acide ascorbique), n'ayant pas été concluants, l'étape d'élution en milieu chlorhydrique seul, utilisée habituellement, a dû

être modifiée. L'inconvénient de cette méthode est qu'il est nécessaire d'évaporer ensuite les fractions éluées à plusieurs reprises pour éliminer les ions fluorure, complexants forts de  $Pa(V)$ . Le déroulement de la purification a été contrôlé par spectrométrie gamma sur  $10 \mu L$  de chaque fraction. La figure 5.2 montre un exemple de spectres obtenus avant et après purification. L'absence des raies  $\gamma$  de  $^{227}Th$  à  $286,2 keV$  et de  $^{223}Ra$  à  $338,6 keV$  constitue notre critère de sélection des fractions à utiliser pour la préparation des échantillons de  $Pa$ .

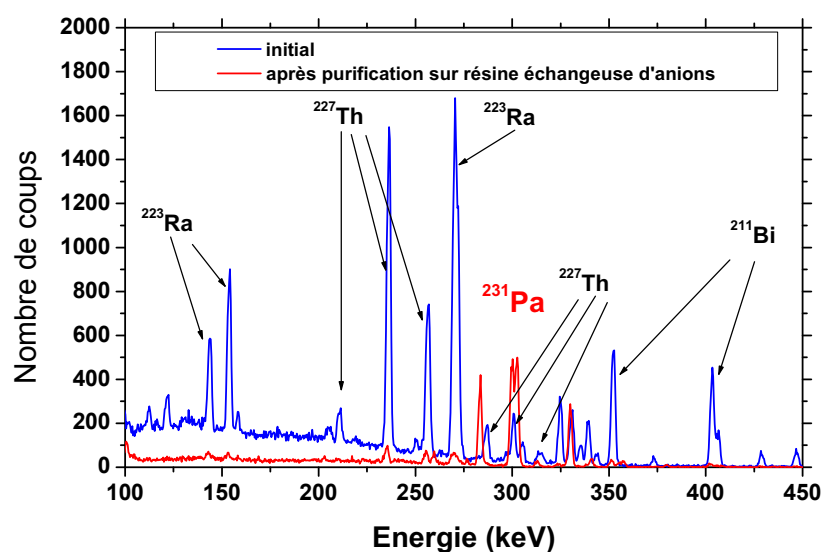


FIG. 5.2 – Spectres  $\gamma$  enregistrés sur  $10 \mu L$  de solutions de  $^{231}Pa$  avant et après purification (temps de comptage : 100 s, distance détecteur-échantillon : 40 cm)

### 5.1.2 Préparation des solutions à analyser par SAX

Afin de préparer des échantillons de  $Pa(V)$  en milieu sulfurique et fluorhydrique, les fractions éluées ont été évaporées à sec et le résidu repris avec un volume connu de  $HCl$  10 M. La concentration de  $^{231}Pa$  a été déterminée par spectrométrie  $\gamma$ . Les volumes de solutions correspondant à la quantité de  $Pa$  nécessaire aux mesures SAX (0,8 à  $\sim 1,7 mg$ ) ont été évaporés dans un récipient en Teflon à fond conique. Après plusieurs cycles d'évaporation et de redissolution en milieu  $HCl$  concentré, chaque résidu est dissous dans  $HClO_4 \sim 5 M$  et la solution évaporée jusqu'au moment où cesse l'observation des fumées blanches. Cette opération permet de s'assurer de l'élimination des ions fluorure. Les échantillons ont ensuite été préparés en reprenant chaque résidu avec un volume

connu de solution de  $H_2SO_4$  ou  $HF$ . En particulier, nous avons utilisé  $700 \mu L$  de  $H_2SO_4$   $13 M$  et  $300 \mu L$  de  $H_2SO_4$   $4 M$  et  $0,5 M$ . Pour les échantillons en milieu  $HF$  nous avons utilisé  $700 \mu L$  de  $HF$   $0,5 M$  et  $300 \mu L$  de  $HF$   $0,05 M$  et  $0,001 M$ . Le taux de récupération de  $^{231}Pa$  s'est avéré dépendre à la fois de l'acidité et de la concentration de ligand. Dans tous les cas, la concentration de  $Pa$  mesurée dans les échantillons par spectrométrie  $\gamma$  est inférieure à celle attendue ( $10^{-2} M$ ). L'étape intermédiaire de reprise en milieu perchlorique, tout en garantissant l'absence de complexe fluoro "préformé", limite le taux de solubilisation de l'élément. Les échantillons ont ensuite été transférés dans des cellules spécifiques, représentées figure 5.3, le transfert étant réalisé à l'IPN-Orsay avec l'aide de Christophe Den Auwer, ou au CEA-Valrhô.

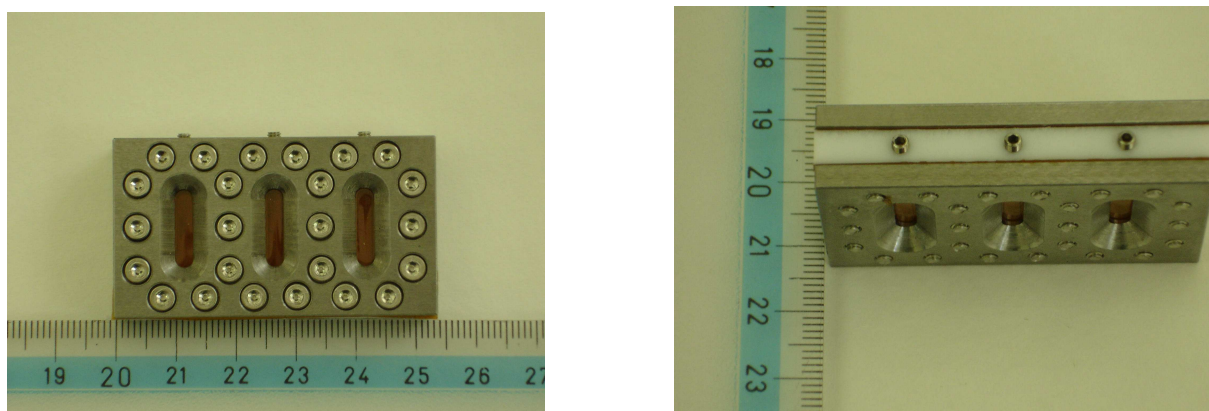


FIG. 5.3 – Cellule EXAFS à compartiments de  $200 \mu L$

Ces cellules ont été développées spécifiquement pour réaliser des mesures d'absorption  $X$  sur des échantillons radioactifs. Le corps de la cellule, en téflon, dispose de fenêtres en kapton, l'étanchéité étant assurée par des joints toriques en viton. Une armature métallique permet de serrer les feuilles de kapton supplémentaires contre la pièce en téflon, constituant ainsi une deuxième barrière de confinement de la matière.

### 5.1.3 Acquisition et exploitation des spectres

**Remarque 4** *L'exploitation des spectres a été réalisée en étroite collaboration avec Christophe Den Auwer.*

Les mesures sur les échantillons préparés à Orsay, ont été réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) et à SSRL (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory). L'ESRF ( $6 GeV$  à  $200 mA$ ) est constitué de plusieurs lignes de faisceaux. La ligne qui permet d'analyser les matériaux radioactifs, s'appelle **Rosendorf-Beamline** et se situe à la courbure magnétique 20 de l'ESRF. Elle est constituée de deux postes expérimentaux :

- RCH : un poste de spectroscopie d'absorption  $X$  pour la chimie des radionucléides ;
- MRH : un poste de diffraction et réfraction  $X$  pour la science des matériaux.

Les échantillons peuvent avoir une radioactivité maximale de  $185 \text{ MBq}$  ( $5 \text{ mCi}$ ). La ligne de lumière est équipée d'un monochromateur de type "channel cut", c'est-à-dire un monochromateur à double réflexion de Bragg avec cristaux solidaires, muni d'un cristal  $\text{Si}(111)$  refroidi à l'eau. Les deux miroirs recouverts de  $\text{Pt}$  ont été utilisés pour le rejet des harmoniques. La calibration de l'énergie a été faite avec une feuille de  $\text{Y}$  (seuil d'absorption  $17052 \text{ eV}$ ). Un ensemble de chambres à ionisation mesure le flux de photons avant et après l'échantillon.

Pour la détection et donc l'interprétation du signal, il existe trois grands modes permettant de suivre le phénomène physique de l'absorption photoélectrique : le mode transmission (mesure directe du signal d'absorption), le mode fluorescence et le mode rendement électronique total (mesures indirectes du signal). Dans les deux cas, le spectre d'absorption est caractéristique du seul élément sondé et le signal est directement proportionnel à  $I/I_0$ .

Comme le mode transmission est réservé aux échantillons concentrés en élément absorbant et au contraire le mode fluorescence est réservé aux échantillons dilués en élément quel que soit leur état physique, nous avons utilisé ce dernier mode pour la détection du signal des échantillons du protactinium(V). Ce choix est dû aux caractéristiques chimiques de cet élément (forte tendance à l'hydrolyse et à la polymérisation) qui limitent les concentrations accessibles de  $\text{Pa}$  ( $10^{-4}$  à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ). Les données ont été acquises au seuil  $L_{III}$  du  $\text{Pa}$  ( $16733 \text{ eV}$ ).

Afin d'extraire des informations d'un spectre EXAFS, plusieurs étapes sont nécessaires, à partir de l'enregistrement des spectres d'absorption  $X$  jusqu'aux procédures d'ajustement des paramètres structuraux des composés étudiés, par comparaison des signaux EXAFS expérimentaux et théoriques. La première étape consiste à obtenir un spectre unique ( $I/I_0$ ) en fonction de l'énergie. En effet, plusieurs scans sont effectués pour améliorer le rapport signal/bruit. Nous avons utilisé le programme d'analyse ATHENA [147] afin de déterminer une moyenne des spectres d'absorption, optimisant cette extraction par une procédure de lissage. Cette opération est nécessaire afin d'éliminer des "glitches" ou des points aberrants.

**Remarque 5** *Les glitches proviennent des caractéristiques du monochromateur utilisé et sont situés à des énergies parfaitement reproductibles d'un spectre à l'autre.*

*Les points aberrants, dus à des perturbations de type parasite électronique, sont des points nettement déplacés par rapport au spectre, généralement isolés et apparaissent de manière*



*aléatoire sur le spectre.*

Dans un premier temps, nous avons donc obtenu la phase et l'amplitude de la transformée de Fourier associée à la moyenne du spectre d'absorption  $X$  à l'aide d'ATHENA. Ensuite, l'ajustement des paramètres structuraux a été réalisé grâce au programme d'analyse ARTEMIS [147] dans l'espace  $R$  entre 1,0 et 3,5 Å. Ce programme fait appel au code **Feff** [148] pour le calcul des phases et amplitudes. Etant donné que le calcul **Feff** nécessite une liste complète des positions atomiques de la structure modèle utilisée, nous avons besoin d'un composé modèle de départ. Dans le cas du protactinium, comme nous ne disposons que de peu de structures connues, nous avons utilisé deux pseudo "composés modèles" en fonction de la solution étudiée :  $Na_{10}[(UO_2)(SO_4)_4](SO_4)_2 \bullet 3H_2O$  pour les solutions en  $H_2SO_4$  et  $RbPaF_6$  ou le modèle de chimie quantique  $[PaF_7]^{2-}$  pour les solutions en  $HF$ .

## 5.2 Résultats

Nous avons étudié par SAX les complexes sulfato et fluoro du protactinium(V). Pour chaque complexe, trois concentrations d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique ont été mises en jeu, à savoir : 0,5, 0,05 et  $10^{-3}$  M  $HF$  et 13,4 et 0,5 M  $H_2SO_4$ . La concentration de protactinium varie entre  $7 \cdot 10^{-4}$  et  $7 \cdot 10^{-3}$  M.

### 5.2.1 XANES

La figure 5.4 représente les spectres XANES de  $Pa(V)$  en milieu  $H_2SO_4$  13 M et en milieu  $HF$  0,5 M. Nous avons comparé ces spectres avec les spectres XANES de  $U(VI)$  et  $Np(V)$  en milieu perchlorique 0,1 et 0,001 M respectivement [129].

Le pic  $A$  correspond à la raie blanche qui est associée à la transition électronique dipolaire  $2p^66d^0 - 2p^56d^1$ . Ce pic caractérise, en première approximation, les états vides  $6d$  du cation. Le pic  $B$ , présent dans les spectres de l'uranyle et du neptunyle, est dû à la diffusion multiple le long du motif linéaire transdioxo [128]. L'absence du pic  $B$  dans les solutions de  $Pa(V)$  exclut donc la présence de ce type de liaison. Le pic  $C$  représente la résonance due à la diffusion le long des liaisons entre le métal et les ligands situés dans le plan équatorial. Afin de confirmer ces observations, Clara Fillaux (CEA-Valrhô) a effectué des simulations des spectres XANES, en utilisant le code FDMNES [149, 150]. Le calcul se base sur la structure connue du cluster bipyramidal pentagonal de  $UO_2(H_2O)_5$  avec une distance entre  $U$  et l'oxygène axial de 1,77 Å et entre  $U$  et l'oxygène équatorial de 2,42 Å [129]. La figure 5.5 montre les différentes étapes de la simulation.

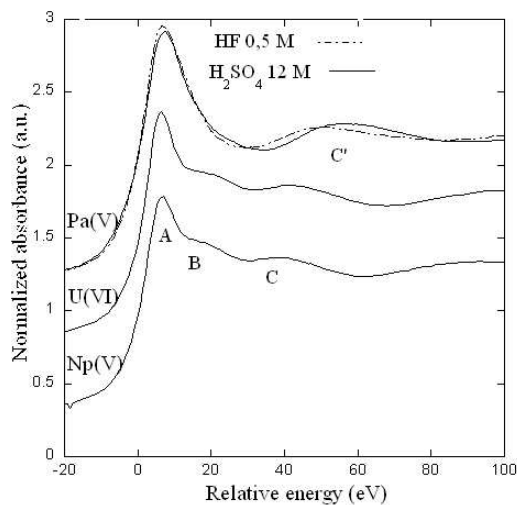


FIG. 5.4 – Spectres XANES expérimentaux enregistrés sur des solutions de  $Pa(V)$ ,  $U(VI)$  et  $Np(V)$  au seuil  $L_{III}$  de chaque élément

Le spectre (1) est le XANES du cluster avec tous les atomes d'oxygène. Les spectres (2) et (3) correspondent à la soustraction d'un et de deux atome(s) d'oxygène respectivement.

Plus précisément, la simulation consiste à éliminer progressivement les deux oxygènes axiaux de l'ion uranyle et à leur substituer des molécules d'eau à  $2,42 \text{ \AA}$ , ce qui conduit aux clusters  $UO(H_2O)_6$  et  $U(H_2O)_7$  respectivement. L'élimination du premier oxygène axial se traduit, sur le spectre simulé de la figure 5.5 par une diminution drastique de l'intensité du pic B (spectre n° 2). L'élimination du second oxygène entraîne sa disparition (spectre n° 3).

Par ailleurs, la simulation d'un cluster constitué d'un atome de  $Pa$  entouré de 7 atomes de fluor à  $2,16 \text{ \AA}$  (spectre n° 4) présente davantage de similitude avec le spectre (3) (aucun oxygène axial) qu'avec les spectres 1 et 2. La comparaison entre les simulations et les spectres expérimentaux confirme l'absence de la liaison linéaire transdioxo  $Pa - O$  dans les deux milieux. Cependant, étant donné le temps de vie du trou profond ( $\simeq 7,3 \text{ eV}$ ) au seuil  $L_{III}$  du protactinium, il peut être difficile de distinguer un mode de coordination incluant un oxocation d'une coordination uniquement par  $H_2O$ .

De plus, la position du pic  $C'$  de la figure 5.4 comparée à celle du pic C dans la simulation indique que la distance entre  $Pa$  et l'oxygène équatorial devrait être plus courte que la distance  $U - O_{eq}$  ( $2,42 \text{ \AA}$ ) observée dans  $UO_2(H_2O)_5$ .

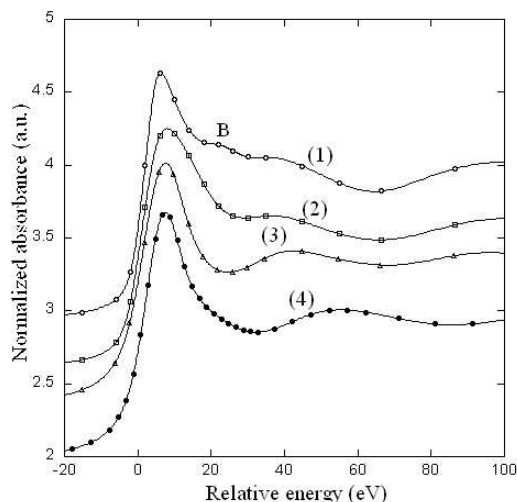


FIG. 5.5 – Simulation du spectre XANES de  $Pa(V)$  en utilisant la structure du cluster bipyramidal pentagonal de  $UO_2(H_2O)_5$  (1 à 3) et simulation de  $PaF_7$  (4)

## 5.2.2 EXAFS

### Milieu fluorhydrique

Sur les figures 5.6 et 5.7 sont représentés les spectres EXAFS et le module de la transformée de Fourier ( $TF$ ) associées aux deux échantillons de  $Pa(V)$  en milieu fluorhydrique, caractérisés par  $C_{Pa} = 7 \cdot 10^{-3} M$ ,  $C_{HF} = 0,5 M$  et  $C_{Pa} = 10^{-3} M$ ,  $C_{HF} = 0,05 M$ . Les spectres EXAFS de la figure 5.6 et de la figure 5.7 ont été tracés en considérant  $\chi(k) \cdot k^3$ . Cette fonction, utilisée généralement lors du traitement des spectres brut, permet d'amplifier les oscillations en fin de spectre.

Le module de la transformée de Fourier résultante pour les deux échantillons se caractérise par la présence d'un seul pic (figure 5.6 et 5.7). Ce pic est le reflet d'un signal sinusoïdal monotonique, c'est-à-dire que seul un type d'atome rétrodiffuseur contribue au signal. Le protactinium est donc entouré par un seul type d'atome. Le nombre de coordination a été fixé à 7 mais étant donnée l'erreur généralement associé au calcul des amplitudes an EXAFS (20%), un nombre de voisins de 8 donne également un facteur d'amplitude globale  $S_0^2$  acceptable. Les résultats des ajustements sont regroupés dans le tableau 5.1.

Par ailleurs, comme l'oxygène et le fluor ont des nombres atomiques proches, leurs signaux EXAFS sont similaires.

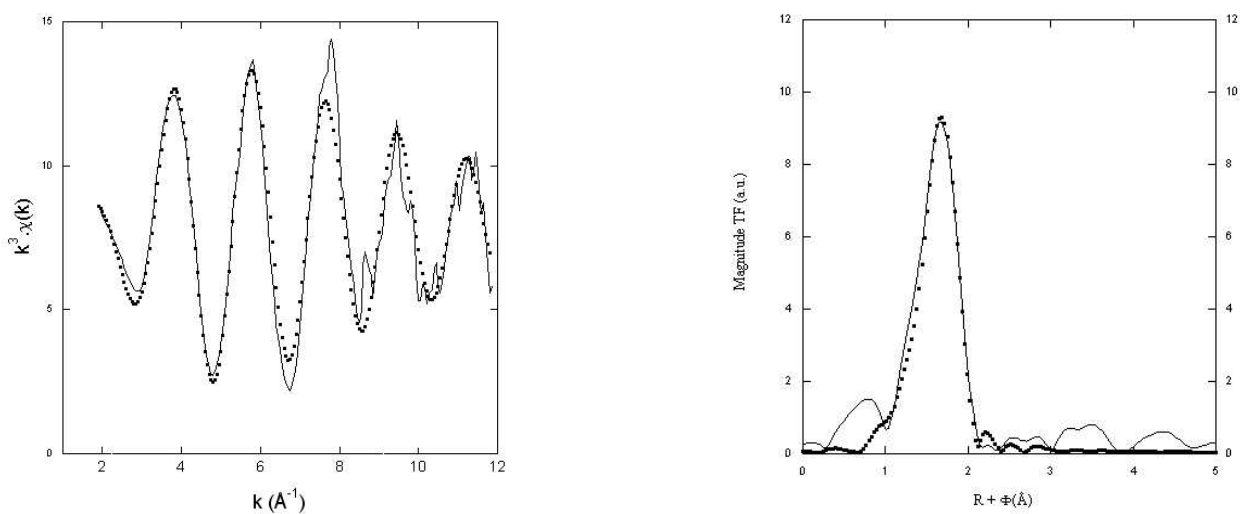


FIG. 5.6 – Spectre EXAFS et module de la transformée de Fourier du spectre de l'échantillon de  $Pa(V)$  en milieu  $HF$   $0.5 M$

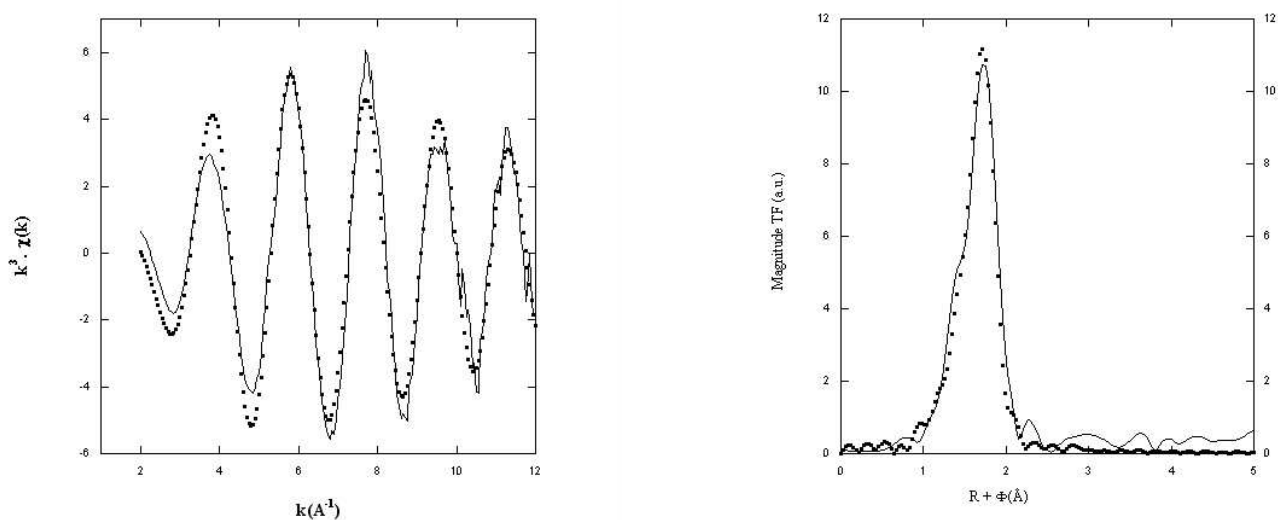


FIG. 5.7 – Spectre EXAFS et module de la transformée de Fourier de l'échantillon de  $Pa(V)$  en milieu  $HF$   $0,05 M$

Par conséquent, le résultat de l'expérience n'exclut pas la présence de molécules d'eau dans la première sphère de coordination du protactinium. On peut imaginer un système dynamique dans lequel un certain nombre de molécules d'eau et d'ions fluorure s'échangent en première sphère de coordination, mais avec des distances peu différentes, ou un rapport qui n'entraîne pas une dispersion spatiale notable de la sphère de coordination (la valeur

$C_{HF} M$	Nombre d'atome	Distance Å	$\sigma^2 \text{ \AA}^2$	$S_0^2$	$e_0$	R-facteur
0,5	7 O/F	2,15(1)	0,0056	0,9	3,8	2,6%
0,05	7 O/F	2,13(1)	0,0031	0,7	5,8	3,4%

TAB. 5.1 – Paramètres obtenus lors de l'ajustement des spectres EXAFS enregistrés sur des échantillons fluorhydrique de  $Pa(V)$  ( $S_0^2$  est le facteur d'amplitude global et  $e_0$  le décalage en énergie)

de  $\sigma^2$  ne traduit pas un désordre structural significatif).

En milieu fluorhydrique,  $Pa(V)$  peut exister sous une grande variété de formes : oxo, hydroxofluoro ou purs fluoro, selon l'acidité et la concentration d'ions fluorure. Dans nos conditions expérimentales, l'espèce prédominante est  $PaF_7^{2-}$  ; la formation de l'espèce  $PaF_8^{3-}$  nécessite la présence d'une forte concentration de fluorure libre qu'un milieu fluorhydrique seul ne peut apporter [5].

Il est toujours délicat de comparer une distance interatomique d'un complexe en solution avec celle intervenant dans une structure cristalline. En raison de contrainte de maille, la sphère de coordination est en effet fortement distordue. Ainsi les distances  $Pa - F$  dans les composés  $Na_3PaF_8$  [151],  $RbPaF_6$  [152] et  $K_2PaF_7$  [153] valent respectivement : 2,21, 2,09/2,34 et 2,22/2,46 Å. Des distances similaires ont été déduites des spectres EXAFS de  $Th(IV)$  et  $U(IV)$  en présence de fluorure : 2,10 pour l'uranium et 2,14 pour le thorium avec un nombre de coordination égal à 11 [154].

Pour mettre en évidence un complexe de type  $PaOF_x$ , nous avons tenté de préparer un échantillon en milieu  $HF$  dilué (0,005 M) avec un rapport  $F/Pa$  de l'ordre de 1. Mais des difficultés rencontrées lors de l'étape de reprise du résidu ont conduit à l'obtention d'une solution de faible concentration en  $Pa$  ( $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ ). Dans ces conditions, le rapport signal/bruit des signaux s'est avéré très faible, et l'obtention de spectres exploitables incompatibles avec le temps de faisceau accordés sur la ligne  $BM20$  de l'ESRF.

### Milieu sulfurique

La figure 5.8 représente le spectre EXAFS et la  $TF$  associée à  $Pa(V)$  en milieu sulfurique, caractérisé par  $C_{Pa} = 10^{-2} M$ ,  $C_{H_2SO_4} = 13 M$ . L'interprétation de l'ajustement de la  $TF$  est la suivante :

- le pic  $D$  est attribué à une liaison courte  $Pa$ –ligand. Ce résultat est en accord avec les données expérimentales (figure 5.4) et les simulations (figure 5.5) XANES. Cette liaison peut correspondre à une liaison  $Pa - O$  mono oxo.
- Le pic  $E$  représente une deuxième sphère de coordination constituée d'atomes d'oxygène.

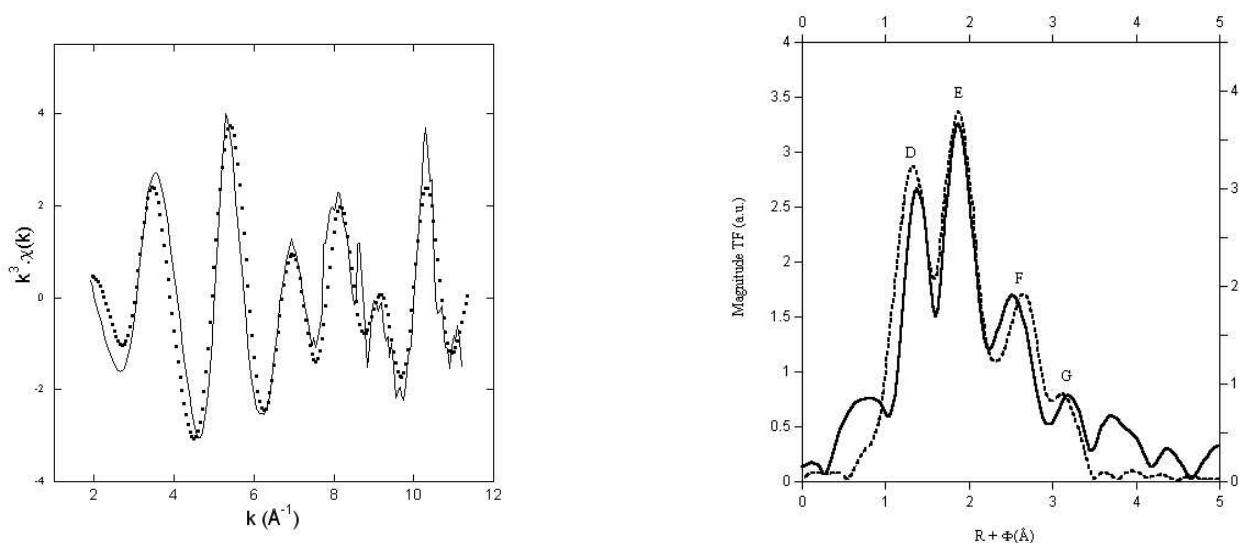


FIG. 5.8 – Spectre EXAFS et module de la transformée de Fourier de l'échantillon de  $Pa(V)$  en milieu  $H_2SO_4$  13 M

- Le pic  $F$  représente les atomes  $S$  situés en troisième sphère.

Il faut ajouter à cette interprétation simpliste les effets de diffusion multiple à partir du pic  $F$ . Compte tenu de cette interprétation, le pic  $G$  traduirait les contributions au processus de diffusion multiple des ligands sulfate monodentates.

L'ajustement du spectre EXAFS a été réalisé en utilisant la formule générale  $PaO(SO_4)_n^{bid}(SO_4)_p^{mon}$  ( $bid$  = bidentate et  $mon$  = monodentate) avec  $0 \leq n \leq 3$  et  $0 \leq p \leq 7$ . Le nombre de coordination dans le plan équatorial d'un actinide( $V$ ) ou ( $VI$ ) est généralement compris entre 5 et 6. Nous avons estimé le nombre de ligands coordonnés au groupement  $Pa - O$  à 6 ou 7 (i.e.  $2n + p = 6$  ou  $7$ ). Des ajustements n'incluant que des sulfate monodentate ou bidentate n'ont pas permis de reproduire le spectre expérimental. Dans l'ajustement, les ions sulfato sont considérés comme des ligands rigides, en accord avec la structure de  $Na_{10}(UO_2)(SO_4)_4(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$  [155]. Une valeur optimale de  $n$  égale à 2 a été obtenue, c'est-à-dire que nous avons 4 atomes d'oxygène provenant de deux ligands sulfate bidentate. En raison de l'incertitude associée au nombre de voisins, l'ajustement est plus sensible à la valeur de  $n$  qu'à celle de  $p$ , car  $n$  contribue pour deux atomes d'oxygène et un atome de soufre. La rétrodiffusion sur l'atome de soufre contribue également à la détermination de la valeur de  $n$ . La valeur de  $p$  est alors fixée à 2 ou 3 en utilisant la relation  $2n + p = 6$  ou  $7$ . Dans ces conditions, l'incertitude associée est de  $\pm 1$ . Les résultats sont consignés dans le tableau 5.2.

La figure 5.9 représente le spectre EXAFS et la *TF* associée de  $Pa(V)$  en milieu sulfurique, caractérisé par  $C_{Pa} = 4 \cdot 10^{-3} M$  et  $C_{H_2SO_4} = 4 M$ .

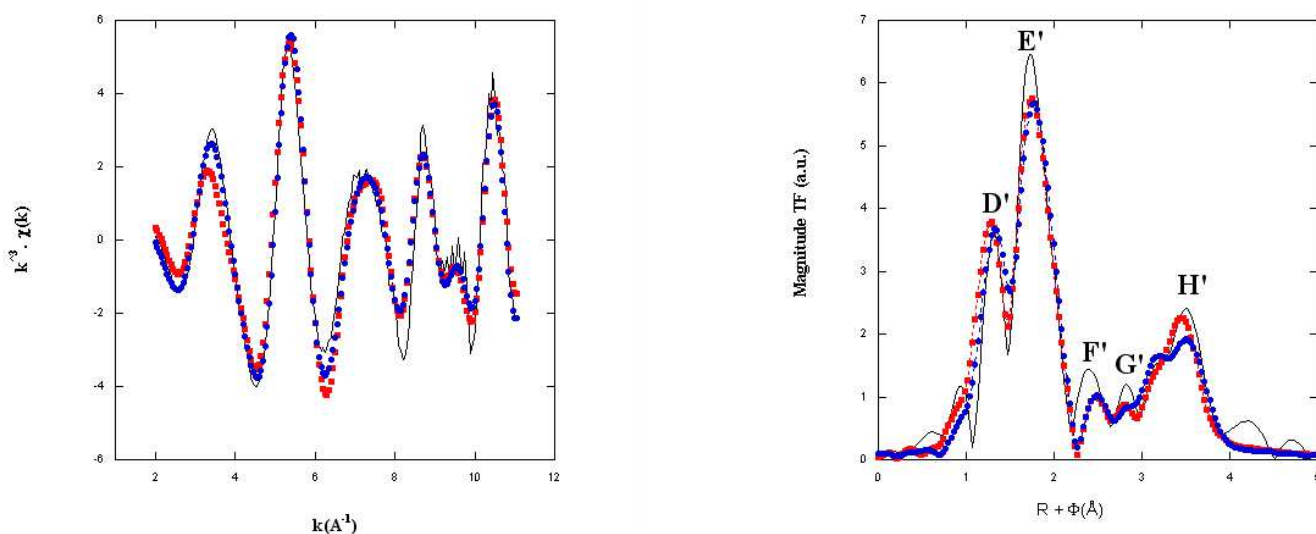


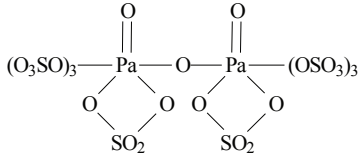
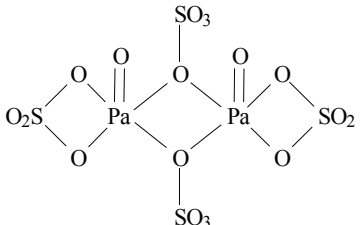
FIG. 5.9 – Spectre EXAFS et module de la transformée de Fourier de l'échantillon de  $Pa(V)$  en milieu  $H_2SO_4$  4 M (structure 1 ■, structure 2 ●)

La même interprétation que celle relative à la figure 5.8 peut être proposée :

- $D'$  : liaison courte  $Pa$ –ligand ;
- $E'$  : atomes d'oxygène en deuxième sphère de coordination ;
- $F'$  : atomes de soufre en troisième sphère de coordination.

En revanche, un signal supplémentaire  $H'$  est observé. Il pourrait correspondre à une forme dimère  $Pa - O - Pa$  avec un ou deux atomes d'oxygène pontants. Plusieurs conformations sont possibles. Ainsi, dans le tableau 5.2 sont regroupés les résultats pour deux formes en particulier. En effet, seulement la présence d'un dimère et donc la distance entre les deux atomes de protactinium ( $3.71 \text{ Å}$ ) sont certaines.

La forme polymérisée de protactinium avec un ou deux oxygène(s) pontant(s) a été observée également dans des composés de type oxychlorure et oxybromure. L'analyse infrarouge d'oxychlorure de  $Pa(V)$  a clairement démontré l'absence de liaison oxo [156]. En milieu  $H_2SO_4$  13 M et 4 M,  $Pa(V)$  forme donc des complexes sulfato caractérisés par la présence d'une liaison oxo courte. Or, dans la littérature, pour des concentrations de  $H_2SO_4$  supérieures à 4 M, les espèces supposées s'écrivent  $Pa(SO_4)_3^-$  et  $Pa(SO_4)_4^{3-}$  : la liaison oxo  $Pa = O$  disparaîtrait [5], ce qui va à l'encontre de nos résultats.

$C_{H_2SO_4}$ M	Nombre d'atome	Distance Å	$\sigma^2$ Å <sup>2</sup>	$S_0^2$	$e_0$	R-facteur
13	1 O 4 O(SO <sub>4</sub> ) <sup>bid</sup> 3 O(SO <sub>4</sub> ) <sup>mon</sup>	1,72(2) 2,41(2) 2,31(2)	0,0030 0,0102 0,0120	0,8	8,2	8,1%
4 Structure 1	1 O 3 O(SO <sub>4</sub> ) <sup>bid</sup> 3 O(SO <sub>4</sub> ) <sup>mon</sup> 1 Pa Pa – O pont	1,70(2) 2,36(2) 2,24(2) 3,71(2) 1,85(2)	0,0006 0,0011 0,0009 0,0067 0,0039	0,8	0,21	8,1%
						
4 Structure 2	1 O 4 O(SO <sub>4</sub> ) <sup>bid</sup> 3 O(SO <sub>4</sub> ) <sup>mon</sup> 1 Pa	1,71(2) 2,34(2) 2,22(2) 3,71(2)	0,0032 0,0013 0,0010 0,0011	0,8	-1,4	8,0%
						

TAB. 5.2 – Paramètres d'ajustement des spectres EXAFS enregistrés sur des solutions sulfuriques de Pa(V)

En revanche, l'existence de phénomènes de polymérisation en milieu  $H_2SO_4$  4 M est confirmée par la mise en évidence d'une distance de 3,71 Å entre deux atomes de Pa. De plus, l'existence dans le même complexe de ligands sulfate monodentate et bidentate, est en accord avec les formations de l'oxo-trisulfato-protactinate, proposées par K.W. Bagnall *et al.* [83].

Pour ce que concerne les actinides et en particulier l'uranium(VI), H. Moll *et al.* [157] et J. Neufeind *et al.* [158] ont étudié la structure des complexes sulfato de U(VI) en solution aqueuse. Les rapports  $SO_4/U(VI)$  différents ont conduit les auteurs à des conclusions opposées.

Ainsi, avec un rapport  $SO_4/U(VI)$  égal à 10, les premiers proposent un mode de coordination exclusivement bidentate entre les ions sulfate et  $UO_2^{2+}$ . Les seconds, en mettant en



œuvre des solutions plus concentrées d'uranium avec un rapport  $SO_4/U(VI)$  voisin de 1 concluent à une coordination par des sulfate monodentate.

En revanche, C. Hennig *et al.* [130] en étudiant les sulfato complexes de  $U(VI)$ ,  $U(IV)$  et  $Th(IV)$  ont mis en évidence que la présence de ligands sulfate monodentate et bidentate dépend du rapport  $[SO_4]/[M]$ . En particulier, dans des solutions équimolaires de sulfate et de métal la coordination monodentate prédomine. La coordination bidentate devient significative seulement pour un rapport  $[SO_4]/[M]$  élevé.

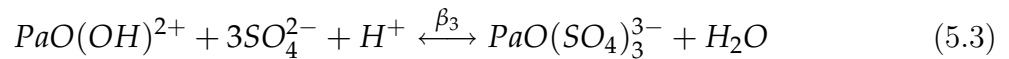
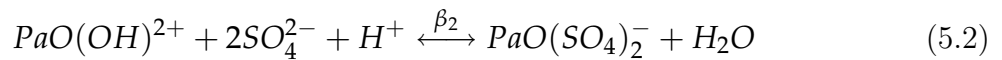
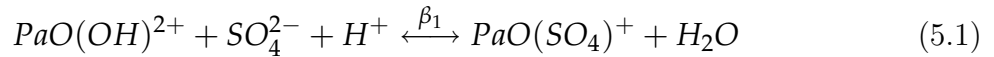
Afin de compléter notre étude, nous avons préparé une solution de  $Pa(V)$  en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M. Mais en raison d'une qualité médiocre des spectres enregistrés, il a été très difficile d'exploiter les données. Néanmoins, une analyse EXAFS préliminaire semble indiquer la présence d'une liaison oxo, plus courte que dans les échantillons précédents (1,66 Å,  $\sigma^2 = 0,0079$  Å<sup>2</sup>). Ces résultats, qui restent cependant à confirmer, sont en accord avec la majorité des données disponibles dans la littérature, à savoir l'existence de  $Pa(V)$  sous forme des complexes  $PaO(SO_4)^+$  et  $PaO(SO_4)_2^-$ .

# Conclusion

En marge d'un aspect fondamental lié à sa position clé dans la série des actinides, le protactinium apparaît comme un élément incontournable dans le contexte du développement de réacteurs avec un combustible thorium. La sûreté d'un site de stockage de déchets générés par ces réacteurs est corrélée à la possibilité de modéliser la migration dans la géosphère de radionucléides –dont l'isotope radiotoxique  $^{231}\text{Pa}$ –, ce qui nécessite des données thermodynamiques et structurales à des températures supérieures à l'ambiante. Or, l'étude bibliographique du comportement de  $\text{Pa(V)}$  en milieu complexant, a clairement mis en évidence les carences de la littérature dans ce domaine.

L'objectif de cette thèse a donc été de déterminer les constantes de formation de complexes sulfato de  $\text{Pa(V)}$ , ainsi que leur structure, selon une double approche expérimentale, impliquant deux échelles de concentration pour l'élément considéré.

Ainsi, dans un premier temps, les constantes de formation relatives aux équilibres :



ont été déterminées avec l'élément à l'échelle des traces ( $C_{\text{Pa}} < 10^{-10} \text{ M}$ ) en utilisant l'isotope  $^{233}\text{Pa}$  et la technique d'extraction liquide-liquide. Pour constituer la phase aqueuse, un code de calcul, tenant compte des équilibres de formation de  $\text{NaSO}_4^-$  et de dissociation de  $\text{HSO}_4^-$ , a été développé afin d'accéder aux concentration des ions libres (sulfate et proton) aux forces ioniques et températures mises en jeu. Les constantes  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  ont été déduites de l'étude systématique des variations du coefficient de distribution de  $\text{Pa(V)}$  dans le système  $\text{TTA}/\text{toluène}/\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$  en fonction des concentrations d'espèces, de la force ionique et de la température, ce qui représente environ 1800 points expérimentaux. Pour chaque valeur de température (10 °C, 25 °C, 40 °C et 60 °C), l'extrapolation des trois constantes à force ionique nulle a été réalisée en utilisant

la théorie de l'interaction spécifique. Le choix de ce modèle se justifie par le nombre peu élevé de valeurs de constantes (5) et par le fait que des données sur les autres actinides, basées sur ce modèle, sont disponibles dans la littérature.

En raison de l'absence d'analogie de charge et de structure avec d'autres ions actinide et le peu de données sur l'influence de la température sur ces paramètres, une comparaison entre  $Pa(V)$  et les autres actinides a été difficile à établir.

Enfin les variations des constantes à dilution infinie en fonction de la température ont été exploitées pour estimer les grandeurs thermodynamiques standard relatives aux équilibres 5.1, 5.2 et 5.3. Les trois réactions sont endothermiques et se caractérisent par des valeurs élevées et positives de variations d'entropie, suggérant que les complexes formés sont de sphère interne.

Dans un deuxième temps, une étude structurale par spectroscopie d'absorption  $X$  a été réalisée en utilisant l'isotope  $^{231}Pa$  à l'échelle pondérable, dans deux milieux fortement complexants : fluorhydrique et sulfurique. L'existence de purs complexes fluoro a été confirmée dans des échantillons dont le rapport  $F/Pa$  est supérieur à 10, avec des distances  $Pa - F$  égales à 2,16 Å et un nombre de coordination égal à 7, aux incertitudes près. En revanche, alors que la littérature mentionnait l'existence de purs complexes sulfato en milieu sulfurique concentré, l'analyse du spectre XANES d'un échantillon en milieu  $H_2SO_4$  13 M a permis de démontrer l'absence de la liaison trans dioxo. L'exploitation des données EXAFS du même échantillon a mis en évidence l'existence d'une liaison courte  $Pa - O$  (1,72 Å) et de ligands sulfate bidentates et monodentates. En milieu sulfurique moins concentré (4 M), les données SAX tendent à montrer que le protactinium(V) existe sous forme dimère.

A l'issue de ce travail, un premier article sur la structure de  $Pa(V)$  dans l'acide sulfurique 12 M et l'acide fluorhydrique 0,5 M a été publié dans *Inorganic Chemistry* (2005) [150]. Un article sur la complexation de  $Pa(V)$  par les ions sulfates a été accepté dans *Radiochimica Acta* (Mai 2007). D'autres articles seront soumis, en particulier sur les effets de la température.

Ce travail de thèse fait partie d'un programme de recherche sur la chimie du protactinium en solution aqueuse, initié à l'IPNO en 1999, programme qui se poursuit à l'heure actuelle avec pour objectif l'étude de la complexation de  $Pa(V)$  par les ions chlorure, carboxylate et amino-carboxylate. Aux études thermodynamiques et structurales de  $Pa(V)$  viendront s'ajouter des mesures électrochimiques sur le couple redox  $Pa(IV)/Pa(V)$  dans les milieux complexants dans lesquels le comportement de  $Pa(V)$  aura été caractérisé.

# Annexe A

## Effets de milieu

Expérimentalement, la détermination de constantes thermodynamiques en phase aqueuse, s'effectue à force ionique constante, jamais nulle. Pour extrapoler ces constantes à force ionique nulle, il est nécessaire de prendre en compte l'écart à l'idéalité des solutions électrolytiques réelles. Cet écart est évalué par le coefficient d'activité  $\gamma$ , qui représente le facteur de proportionnalité entre l'activité thermodynamique et la concentration d'un constituant. Les activités moyennes et les coefficients d'activité moyens d'un électrolyte dans son ensemble sont accessibles par l'expérience, à la différence des propriétés individuelles des ions. Par suite, les coefficients d'activité ioniques ne peuvent être exprimés que mathématiquement à l'aide de théories ou modèles. Dans la suite de la présentation, nous nous limiterons à une description de la théorie de Debye-Hückel et du modèle TIS [141].

La théorie de Debye-Hückel prend en compte les interactions électrostatiques à longue distance entre espèces ioniques. Le coefficient d'activité  $\gamma_i$  d'un ion  $i$  de charge  $z_i$  s'écrit :

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + B \cdot a'_i \sqrt{I_m}} = z_i^2 \cdot D_{DH} \quad (\text{A.1})$$

Les paramètres  $A$  et  $B$  sont les coefficients de Debye-Hückel. En milieu aqueux, pour une température de  $25^\circ\text{C}$  et sous pression atmosphérique, ils prennent respectivement les valeurs  $0,509 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  et  $3,284 \cdot 10^9 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ cm}^{-1}$  [33]. Le terme  $a'_i$  représente la distance minimale d'approche qui peut être comprise entre  $0,3$  et  $1,1 \text{ nm}$  selon la taille et la charge de l'ion considéré. Scatchard a fixé de manière empirique le terme  $B \cdot a'_i$  à  $1,5$ , ce qui permet de minimiser les variations des coefficients d'interaction spécifique avec la force ionique. La théorie de Debye-Hückel s'applique aux solutions aqueuses diluées (jusqu'à  $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$  pour des électrolytes 1 : 1. Pour étendre le domaine d'utilisation de ce modèle, des extensions ont été proposées afin de tenir compte des interactions à

courte distance entre ions de charge opposée. La théorie (modèle) de l'interaction ionique spécifique (TIS) ou théorie de Brønsted-Guggenheim-Scatchard est un exemple de ce type d'extension.

Dans ce modèle empirique, le coefficient d'activité  $\gamma_i$  d'un ion dans un milieu de force ionique  $I_m$ , se met sous la forme :

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + B \cdot a'_i \sqrt{I_m}} + \sum \epsilon(i, j) \cdot m_j \quad (\text{A.2})$$

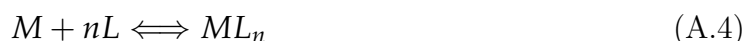
Dans cette équation, le paramètre  $\epsilon(i, j)$  est le coefficient d'interaction spécifique entre les ions  $i$  et  $j$ , et la somme est étendue à toutes les espèces de molalité  $m_j$  présentes en solution. En raison de la répulsion coulombienne, l'interaction dite « spécifique » entre deux ions de même signe est négligeable ( $\epsilon(i, j) = 0$ ). En première approximation, les coefficients d'interaction spécifique sont considérés comme indépendants de la force ionique.

Le modèle peut être appliqué jusqu'à des forces ioniques de l'ordre de  $3,5 \text{ mol kg}^{-1}$  pour des électrolytes de type 1 : 1 et 1 : 2 [141]. Il ne fait intervenir qu'un paramètre ajustable par couple d'ions, ce qui peut s'avérer essentiel lorsque le nombre de données expérimentales est limité. L'inconvénient majeur du modèle TIS réside dans l'incertitude, souvent très importante, associée aux valeurs tabulées des coefficients  $\epsilon(i, j)$ . De plus, le terme d'interaction spécifique, suivant la paire d'ion considérée, peut dépendre de la force ionique en particulier aux faibles molalités d'électrolyte [141]. L. Ciavatta [159] a proposé un développement du type :

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 \cdot \log I_m \quad (\text{A.3})$$

Ce terme additif est toutefois difficile à prendre en compte du fait du manque de données dans la littérature.

Soit la réaction de complexation schématisée ci-dessous :



en présence d'un électrolyte  $EX$  de molalité  $m$ . L'introduction des coefficients d'activité  $\gamma_i$  de chaque espèce (Eq. A.2) dans l'expression de la constante  $\beta_n$  conduit à :

$$\log \beta_n = \log \beta_n^0 - \log \frac{\gamma_{ML_n}}{\gamma_M \cdot \gamma_L^n} = \log \beta_n^0 - \Delta z^2 D_{DH}(I_m) - (\Delta \epsilon) \cdot m_{EX} \quad (\text{A.5})$$

---

avec :

$$\Delta z^2 = z_{ML_n}^2 - z_M^2 - n \cdot z_L^2$$
$$\Delta \epsilon = \epsilon(ML_n, E^+ \text{ ou } X^-) - \epsilon(M, E^+ \text{ ou } X^-) - n\epsilon(L, M^+ \text{ ou } X^-)$$

En pratique, la représentation des variations de  $(\log \beta_n + \Delta z^2 D_{DH})$  en fonction de la force ionique  $I_m$  est une droite de pente  $\Delta \epsilon$ , dont l'ordonnée à l'origine permet d'accéder à la constante d'équilibre à force ionique nulle  $\beta^0$ .



## Annexe B

# Détermination de constantes de complexation par extraction liquide–liquide : cas d’un métal à l’échelle des traces, extrait par un agent chélatant

L’extraction par solvant d’un élément à l’état de chélate permet d’accéder à des informations sur le comportement hydrolytique de l’élément et sur sa complexation par l’agent chélatant ou autre complexant [28]. Le système biphasique considéré ici est constitué par une phase aqueuse (contenant l’agent complexant  $H_pL$ ) et par une phase organique (contenant l’agent chélatant  $HA$ ) non miscibles, agent complexant où la forme non dissociée et les coordinats libérés par celui-ci dans la phase aqueuse seront désignés respectivement par  $H_pL$  et  $H_hL^{(p-h)-}$  ( $0 \leq h \leq p$ ) [28]. Les constantes de dissociation de ces entités,  $K_{p-h}$ , peuvent s’exprimer, en omettant les charges, selon :

$$K_{p-h} = [H]^{(p-h)}[H_hL]/[H_pL] \quad (\text{B.1})$$

Le coefficient de distribution et la constante de dissociation en phase aqueuse du chélatant  $HA$  sont :

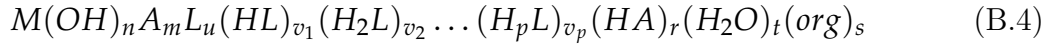
$$K_d = [HA]_{org}/[HA] \quad (\text{B.2})$$

$$K_a = [H][A]/[HA] \quad (\text{B.3})$$



**Remarque 6** Les concentrations à l'équilibre sont indiquées par des expressions entre crochets et l'indice "org" dénote les espèces dans la phase organique.

Les formes monomères les plus générales présentes dans la phase aqueuse, lorsque l'équilibre de distribution est atteint sont :



où  $(org)_s$  est le solvant organique. La charge de ces formes monomères est :

$$N - n - m - up - [v_1(p-1) + v_2(p-2) + \dots v_{p-1}] +$$

$N$  est le degré d'oxydation du métal  $M$ .

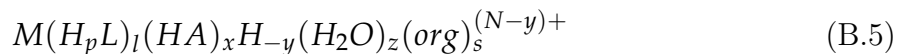
Les concentrations des différentes entités participant à la formation des complexes B.4 ne sont pas indépendantes, puisque dans la phase aqueuse :

$$\begin{aligned} [H][OH] &= K'_w [H_2O] \\ [H][A] &= K_a [HA] \\ [H]^h [L] &= K_h K_{p-h} [H_p L] [H]^{h-p} \end{aligned}$$

Les notations introduites par J. Rydberg [122] conduisent à :

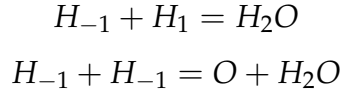
$$\begin{aligned} l &= u + \sum_{h=1}^{h=p} v_h \\ x &= m + r \\ y &= n + m + pl - \sum_{h=1}^{h=p} h v_h \\ z &= n + t \end{aligned}$$

Par suite, l'écriture générale du complexe devient :



**Remarque 7**  $H_{-y}$  représente à la fois les atomes  $H$  ( $y < 0$ ) et des groupements  $OH$

( $y > 0$ ) : deux relations dérivent immédiatement :



Cette écriture symbolique montre que l'utilisation exclusive des méthodes d'extraction par un chélatant ne permet pas de différencier les complexes dérivant l'un de l'autre par élimination de molécules d'eau [28]. De plus, il n'est pas possible de différencier dans un complexe la nature du ligand issu du même agent complexant (L, HL) [100].

Si la force ionique et la température sont maintenues constantes et si l'hydratation de l'agent chélatant est négligeable devant l'activité d'eau en phase aqueuse, alors la concentration d'eau est constante, c'est-à-dire les termes  $[H_2O]^z$  et  $[\overline{H_2O}]^z$  peuvent être inclus dans les constantes de formation des complexes B.5. Nous pouvons, donc, formuler ces derniers par :

$$M(H_pL)_l(HA)_xH_{-y}(org)_s^{(N-y)+} \quad (B.6)$$

Il leur correspond les constantes :

$$K_{l,x,y,s} = \frac{[M(H_pL)_l(HA)_xH_{-y}(org)_s]}{[M][H_pL]^l[HA]^x[H]^{-y}[org]^s} \quad (B.7)$$

valables pour la force ionique choisie.

Le coefficient de distribution  $D$  de l'élément, rapport de la concentration totale de  $M$  dans la phase organique  $(C_M)_{org}$  à sa concentration totale dans la phase aqueuse  $C_M$ , est :

$$D = \frac{(C_M)_{org}}{C_M} = \frac{(\sum_{l=0} \sum_{x=0} \sum_{y=0} \sum_{s=0} [M(H_pL)_l(HA)_xH_{-y}(org)_s])_{org}}{\sum_{l=0} \sum_{x=0} \sum_{y=0} \sum_{s=0} [M(H_pL)_l(HA)_xH_{-y}(org)_s]} \quad (B.8)$$

Cette expression, très complexe, peut difficilement être utilisée sous cette forme. Des hypothèses simplificatrices fondées sur des considérations expérimentales peuvent être émises :

- La charge des complexes B.5 est  $N - y$ . L'utilisation d'un solvant peu ou non polaire, de faible constante diélectrique (2,3 pour le toluène), permet de supposer que seuls les chélates neutres, solvatés ou non par des molécules d'eau ou de solvant, peuvent être extraits en phase organique ; il s'ensuit que  $N = y$  pour les espèces en phase organique.
- Pour une force ionique et une température maintenues constantes, les coefficients

d'activité thermodynamique des chélates neutres extraits pour deux solvants différents ne changent pas et les solubilités respectives de ces deux solvants dans la phase aqueuse sont constantes ( $s = 0$ ). Dès lors, les constantes de formation avec les solvants notés 1 et 2, peuvent s'écrire :

$$K_{1,l,x,y} = \sum_{s=0} K_{1,l,x,y,s} [org_1]^s \quad (\text{B.9})$$

$$K_{2,l,x,y} = \sum_{s=0} K_{2,l,x,y,s} [org_2]^s \quad (\text{B.10})$$

Lorsque les complexes sont solvatés par des molécules de solvant, les constantes  $K_{1,l,x,y}$  et  $K_{2,l,x,y}$  sont généralement différentes de même que les coefficients individuels de partage des espèces [160]. Le rapport des coefficients de distribution pour ces deux solvants varie donc en fonction de  $C_{H^+}$  pour  $C_{HA}$  fixé. Dans le cas où le terme  $s$  est nul ce rapport devient indépendant de  $C_H$  pour  $C_{HA}$  fixé. Ceci a été vérifié dans le cas où  $org_1$  et  $org_2$  étaient respectivement du benzène et du tétrachlorure de carbone (solvants non polaires) [13,161], et peut vraisemblablement être étendu au toluène.

En écrivant les coefficients de distribution individuels des espèces sous la forme :

$$P_{l,x,N} = \frac{[M(H_pL)_l(HA)_xH_{-y}]_{org}}{[M(H_pL)_l(HA)_xH_{-y}]} \quad (\text{B.11})$$

le coefficient de distribution du métal  $M$  devient :

$$D = \frac{(\sum_{l=0} \sum_{x=0} P_{l,x,N} K_{l,x,N} [H_pL]^l [HA]^x [H]^{-N})_{org}}{\sum_{l=0} \sum_{x=0} \sum_{y=0} K_{l,x,y} [H_pL]^l [HA]^x [H]^{-y}} \quad (\text{B.12})$$

A partir des dérivées logarithmiques de cette expression, il est possible d'accéder :

- au nombre moyen de ligands dans l'espèce prédominante en phase aqueuse :

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log [H_pL]} = \langle l_{org} \rangle - \langle l \rangle \quad (\text{B.13})$$

où  $\langle l_{org} \rangle$  et  $\langle l \rangle$  représentent les nombres moyens de groupement  $H_pL$  engagé dans les complexes présents dans les phases organique et aqueuse.

- au nombre moyen de chélatants dans le chélate neutre extrait en phase organique :

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log [HA]} = \langle x_{org} \rangle - \langle x \rangle \quad (\text{B.14})$$

où  $\langle x_{org} \rangle$  et  $\langle x \rangle$  représentent les nombres moyens de groupement  $HA$  engagé dans les complexes présents dans les phases organique et aqueuse.

– à la charge moyenne des espèces présentes en solution :

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log [H^+]} = -(N - \langle y \rangle) \quad (\text{B.15})$$

**Remarque 8** *La démonstration mathématique des équations (B.13–B.15) est décrite dans la ref. [100].*

L'expression B.12, très complexe, peut difficilement être utilisée sous cette forme. Des hypothèses simplificatrices sont nécessaire afin de résoudre cette equation :

- $x = 0$ , il est toujours possible de choisir des conditions expérimentales ( $[HA]$  faible) pour lesquelles il n'existe pas de chélate prédominant en phase aqueuse à l'équilibre ;
- les chélates neutres sont identiques à ceux extraits en absence de complexant, c'est-à-dire  $\langle I_{org} \rangle = 0$ , confirmé par les courbes expérimentales où nous avons observé l'absence d'un maximum. En général, les chélates sont caractérisés par une seule valeur de  $x$  que nous noterons  $x_1$  [122].

Alors, l'équation B.12 devient :

$$D = \frac{(P_{0,x_1,N} K_{0,x_1,N} [HA]^{x_1} [H]^{-N})_{org}}{\sum_{l=0} \sum_{y=0} K_{0,l,y} [H_p L]^l [H]^{-y}} \quad (\text{B.16})$$

Le rapport entre le coefficient de distribution en absence de complexant ( $D_0$ ) et le coefficient de distribution  $D$  est déterminé afin de déterminer les constantes  $K_{0,l,y}$ . En considérant les mêmes hypothèses formulées pour  $D$ , le coefficient de distribution en absence de complexant est :

$$D_0 = \frac{(P_{0,x_1,N} K_{0,x_1,N} [HA]^{x_1} [H]^{-N})_{org}}{\sum_{y=0} K_{0,0,y} [H]^{-y}} \quad (\text{B.17})$$

La constante  $K_{0,0,y}$  ( $K_y$ ) peut être associée à toutes les réactions pouvant se produire on absence de ligand  $L$  comme par exemple une réaction d'hydrolyse, tandis que  $K_{y,l}$  est la constante de complexation entre le métal et le ligand  $L$ . Les données expérimentales de partage sont généralement exploitées en faisant intervenir le rapport ( $D_0/D$ ) afin d'éliminer l'influence du chélatant  $HA$  :

$$\frac{D_0}{D} = \frac{\sum_{l=0} \sum_{y=0} K_{l,0,y} [H_p L]^l [H^+]^{-y}}{\sum_{y=0} K_y [H^+]^{-y}} \quad (\text{B.18})$$

Les valeurs limites des sommes dépendent du nombre de ligand ( $l$ ) et du nombre de groupements hydroxo liés à l'ion métallique ( $\gamma$ ) présents dans les complexes prédominants en phase aqueuse. Il est possible d'appliquer l'équation (B.18) au cas du protactinium ( $V$ ) en milieu sulfate, comme décrit dans le manuscrit.

## Annexe C

### Données expérimentales relative à la complexation de $Pa(V)$ à différentes températures

$\theta = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\theta = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $\theta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

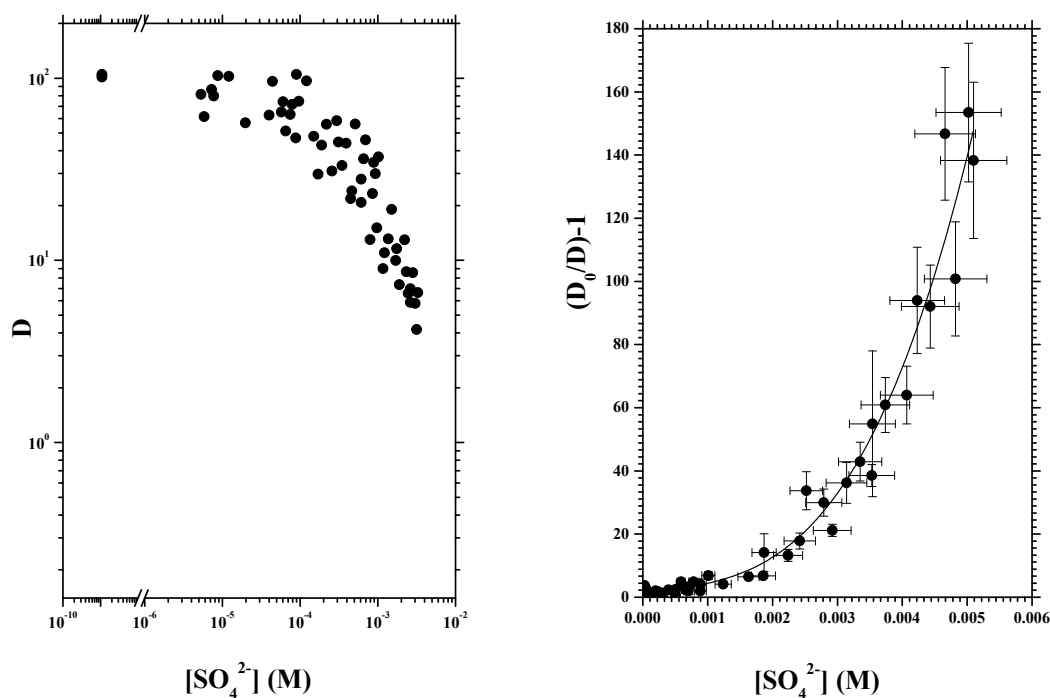


FIG. C.1 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 0,75\text{ M}$  ( $[\text{H}^+] = 0,1\text{ M}$ ,  $C_{TTA} = 0,025\text{ M}$  et  $\theta = 10^{\circ}\text{C}$ )

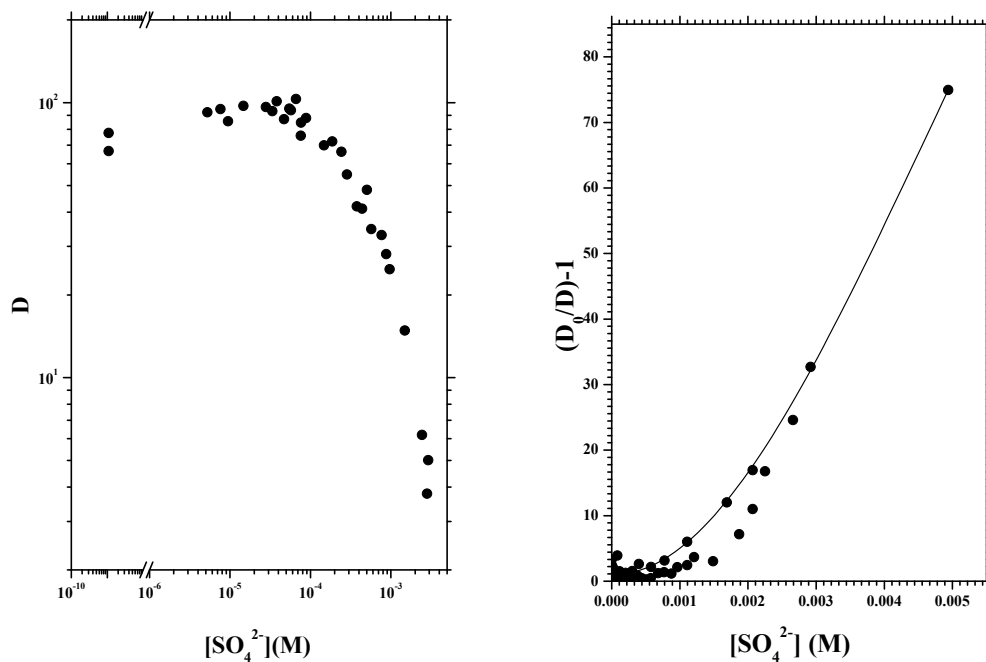


FIG. C.2 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 1 \text{ M}$  ( $[H^+] = 0,1\text{M}$ ,  $C_{TTA} = 0,025\text{M}$  et  $\theta = 10^\circ\text{C}$ )

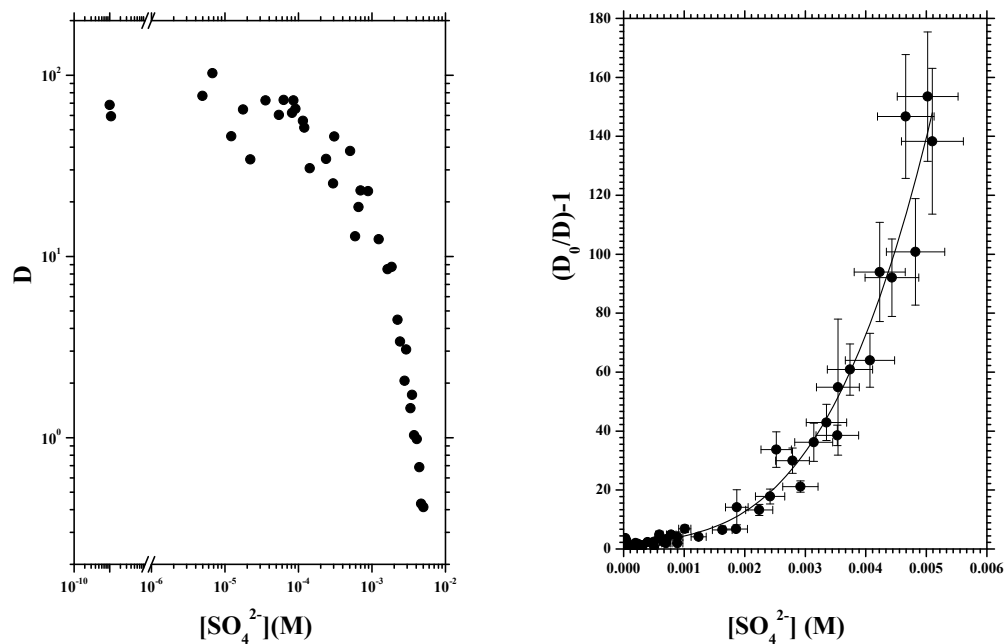


FIG. C.3 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 1,5 \text{ M}$  ( $[H^+] = 0,1\text{M}$ ,  $C_{TTA} = 0,025\text{M}$  et  $\theta = 10^\circ\text{C}$ )

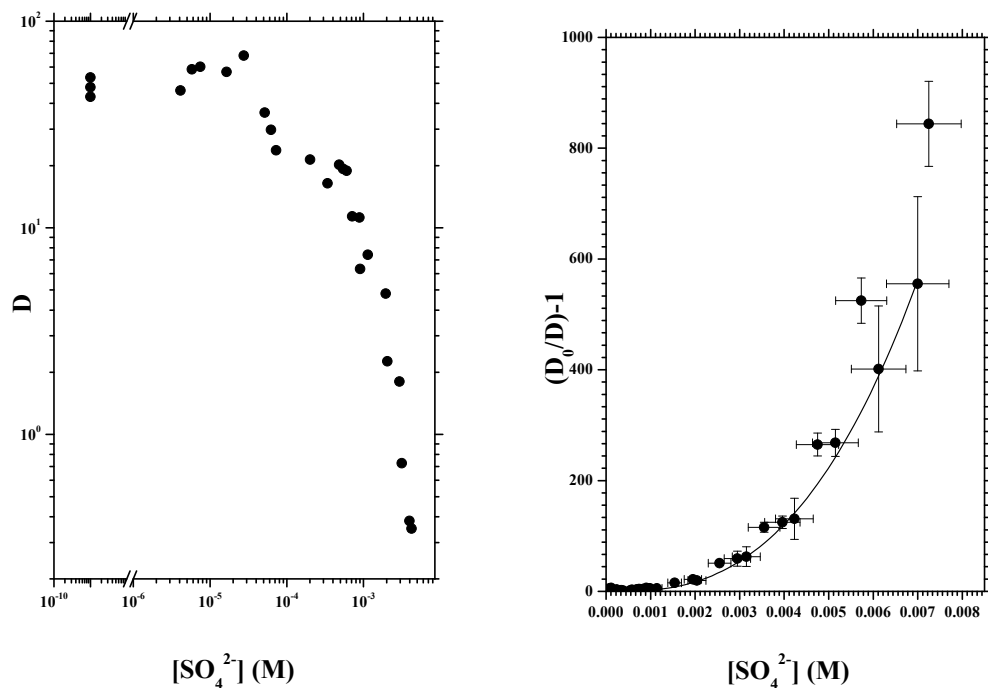


FIG. C.4 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 2 \text{ M}$  ( $[H^+] = 0,1\text{M}$ ,  $C_{TTA} = 0,025\text{M}$  et  $\theta = 10^\circ\text{C}$ )

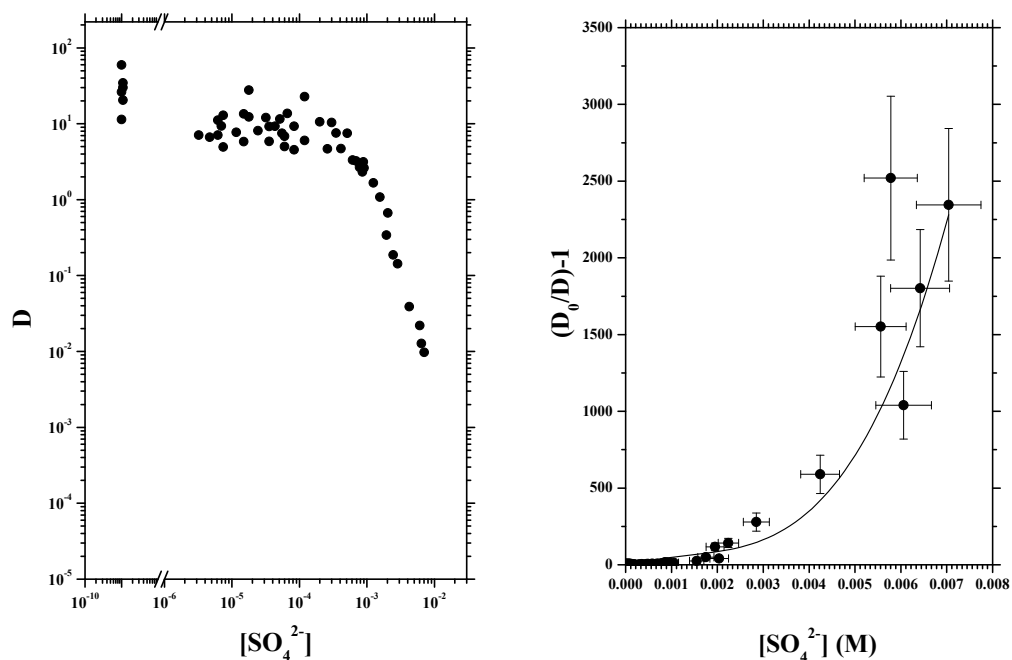


FIG. C.5 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 2,6 \text{ M}$  ( $[H^+] = 0,1\text{M}$ ,  $C_{TTA} = 0,025\text{M}$  et  $\theta = 10^\circ\text{C}$ )



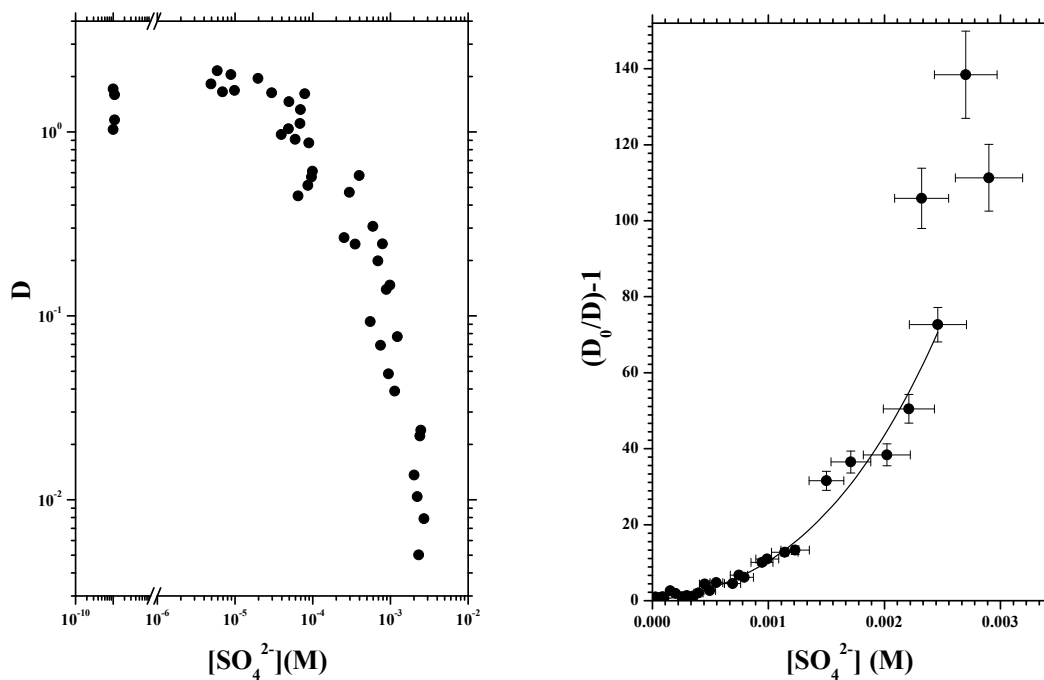


FIG. C.6 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 0,75 M$  ( $[H^+] = 0,1M$ ,  $C_{TTA} = 0,025M$  et  $\theta = 40^\circ C$ )

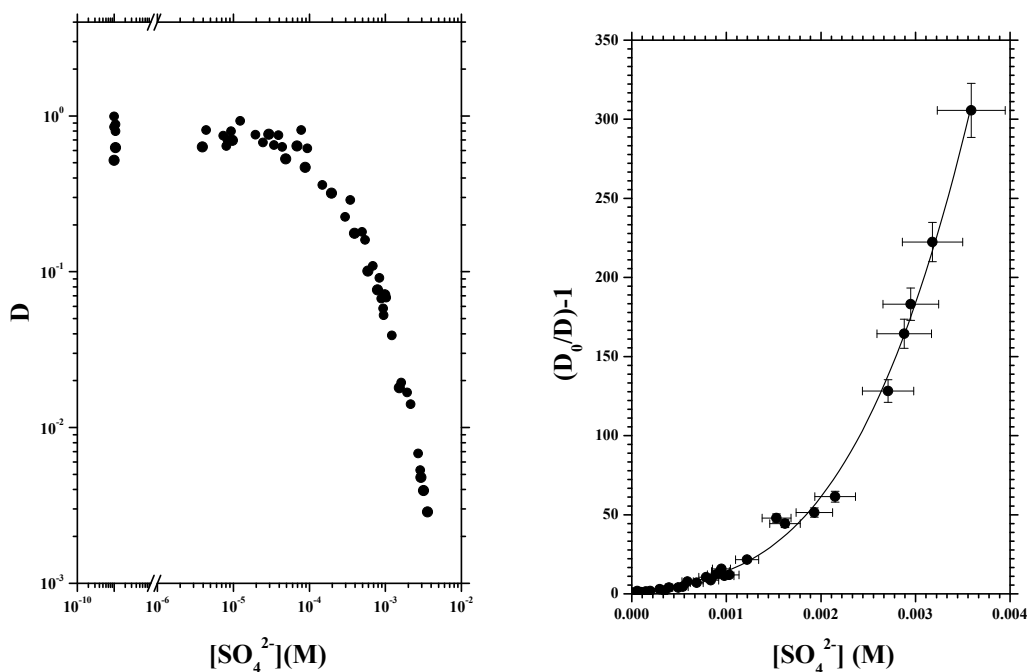


FIG. C.7 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 1 M$  ( $[H^+] = 0,1M$ ,  $C_{TTA} = 0,025M$  et  $\theta = 40^\circ C$ )

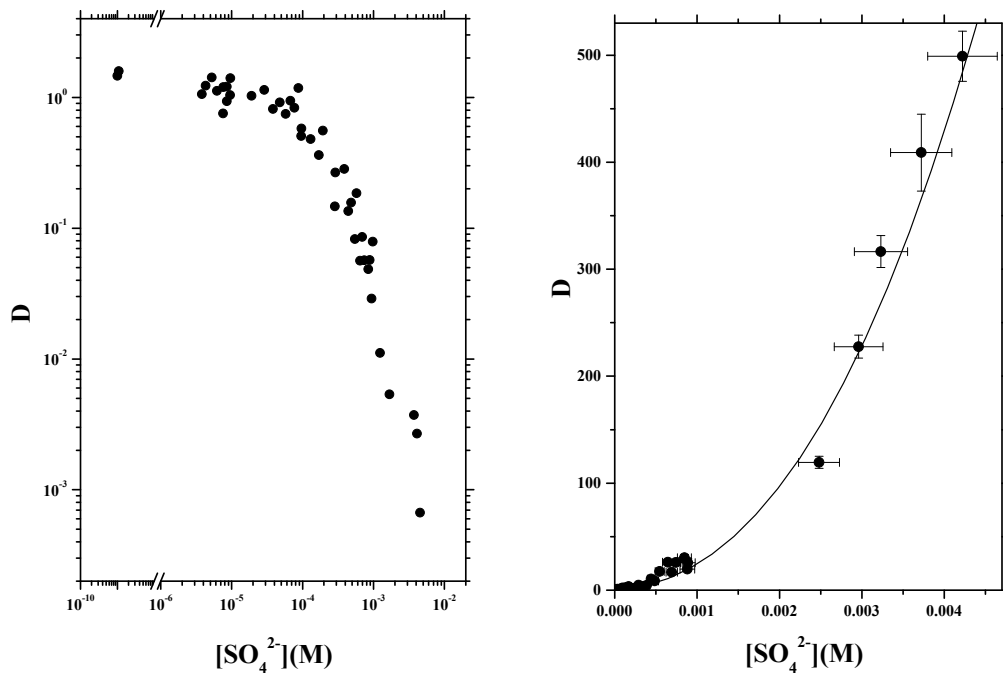


FIG. C.8 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 1,5 M$  ( $[H^+] = 0,1M$ ,  $C_{TTA} = 0,025M$  et  $\theta = 40^\circ C$ )

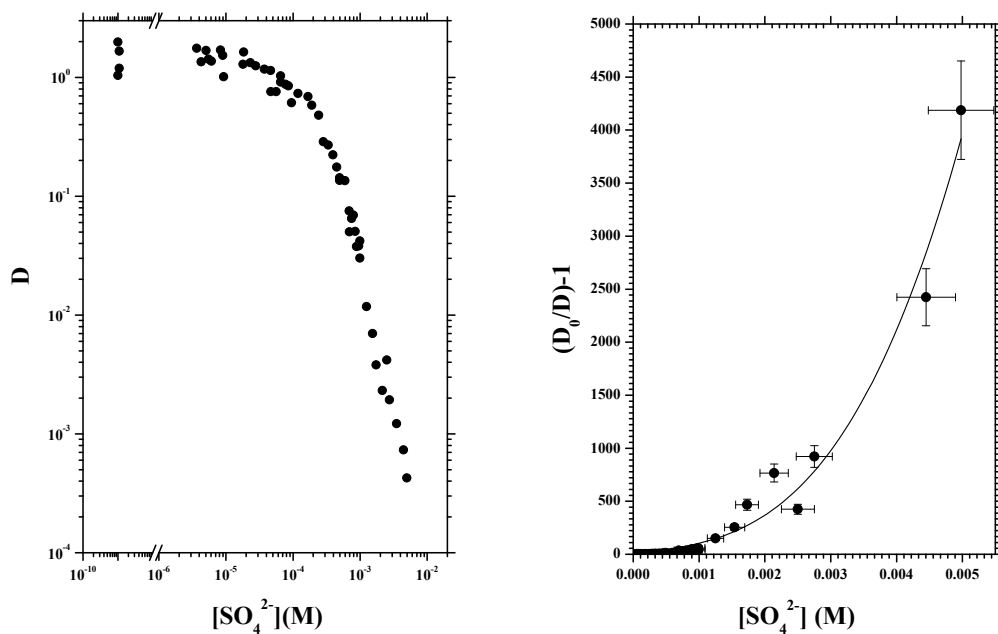


FIG. C.9 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 2 M$  ( $[H^+] = 0,1M$ ,  $C_{TTA} = 0,025M$  et  $\theta = 40^\circ C$ )

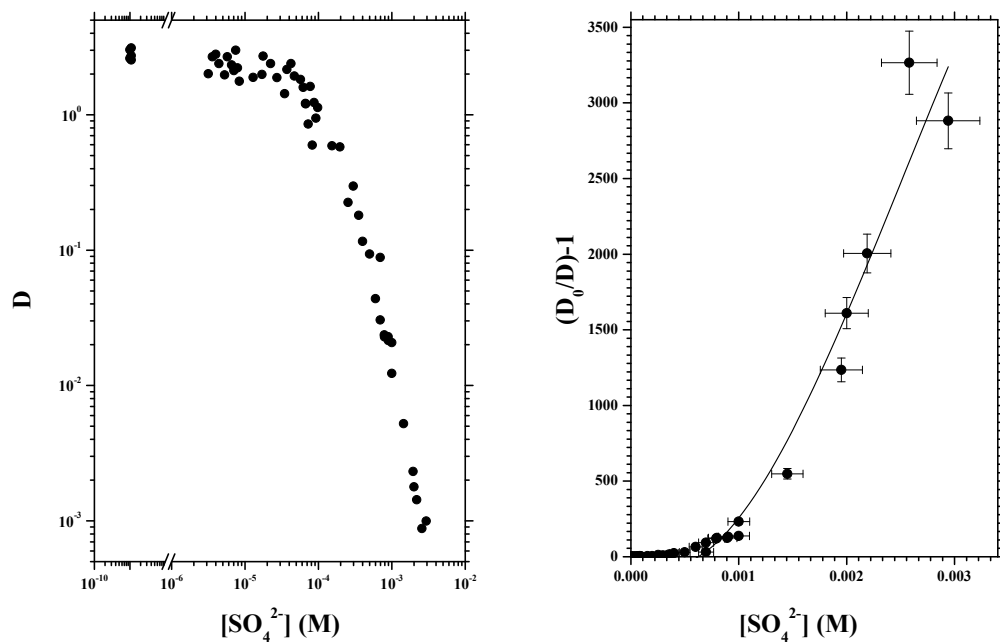


FIG. C.10 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 2,6 M$  ( $[H^+] = 0,1M$ ,  $C_{TTA} = 0,025M$  et  $\theta = 40^\circ C$ )

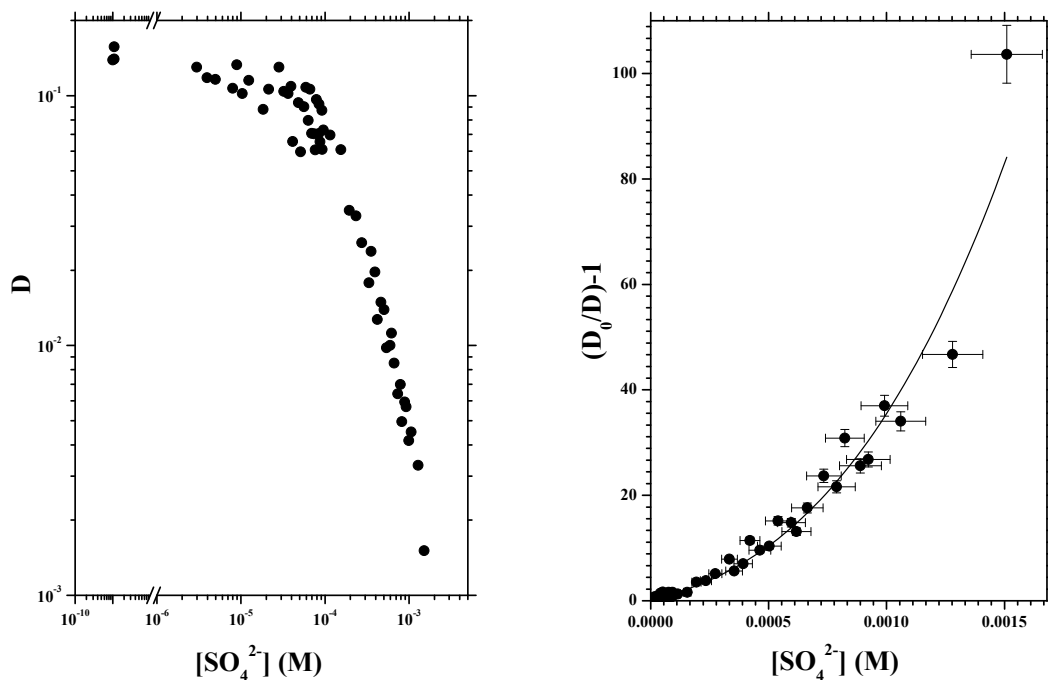


FIG. C.11 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 0,75 M$  ( $[H^+] = 0,1M$ ,  $C_{TTA} = 0,025M$  et  $\theta = 60^\circ C$ )

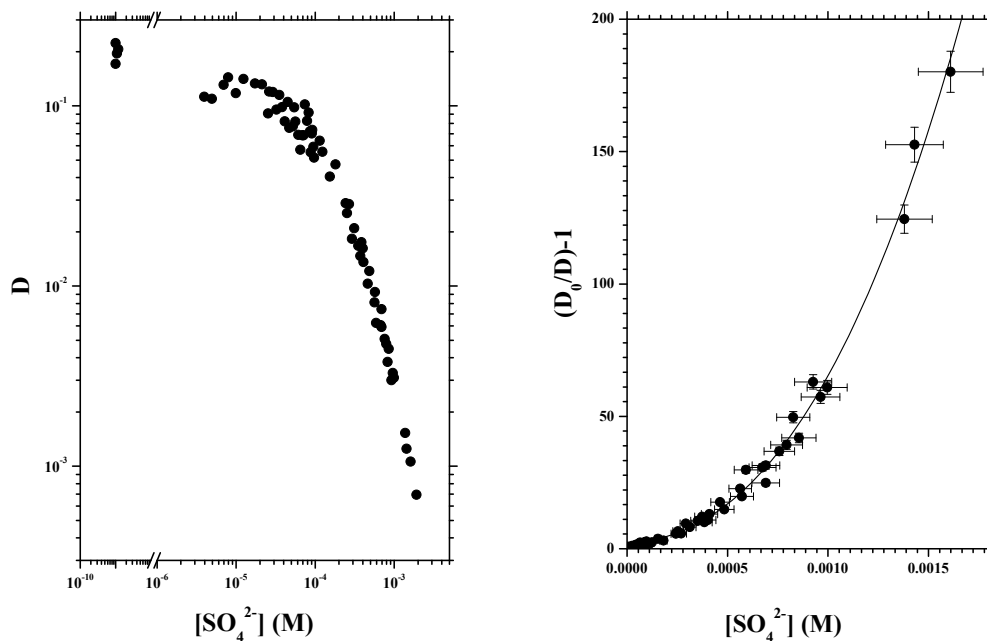


FIG. C.12 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 1 \text{ M}$  ( $[H^+] = 0,1\text{M}$ ,  $C_{TTA} = 0,025\text{M}$  et  $\theta = 60^\circ\text{C}$ )

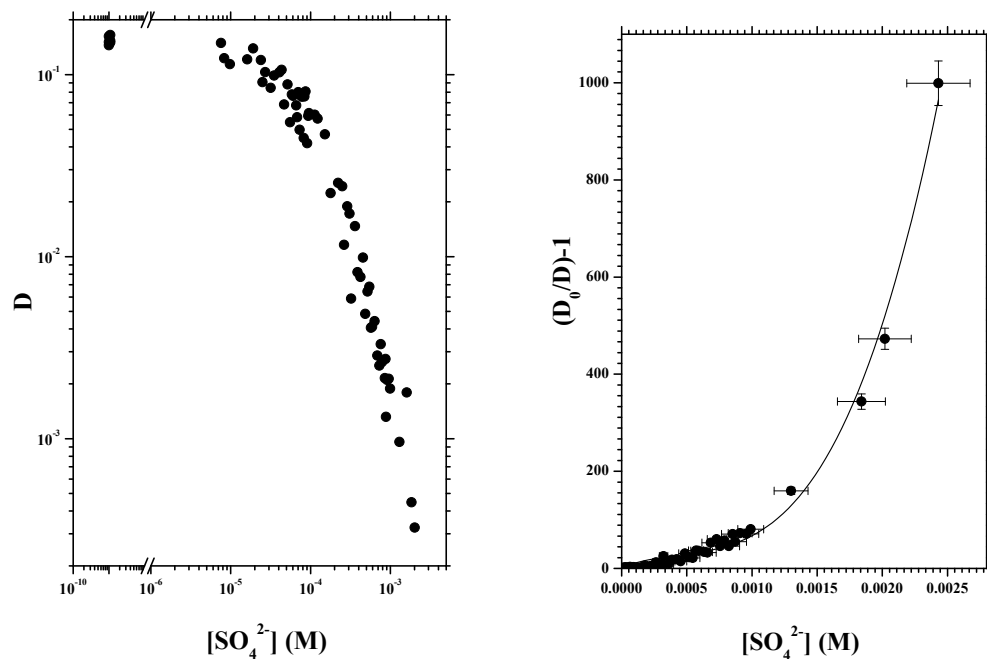


FIG. C.13 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 1,5 \text{ M}$  ( $[H^+] = 0,1\text{M}$ ,  $C_{TTA} = 0,025\text{M}$  et  $\theta = 60^\circ\text{C}$ )

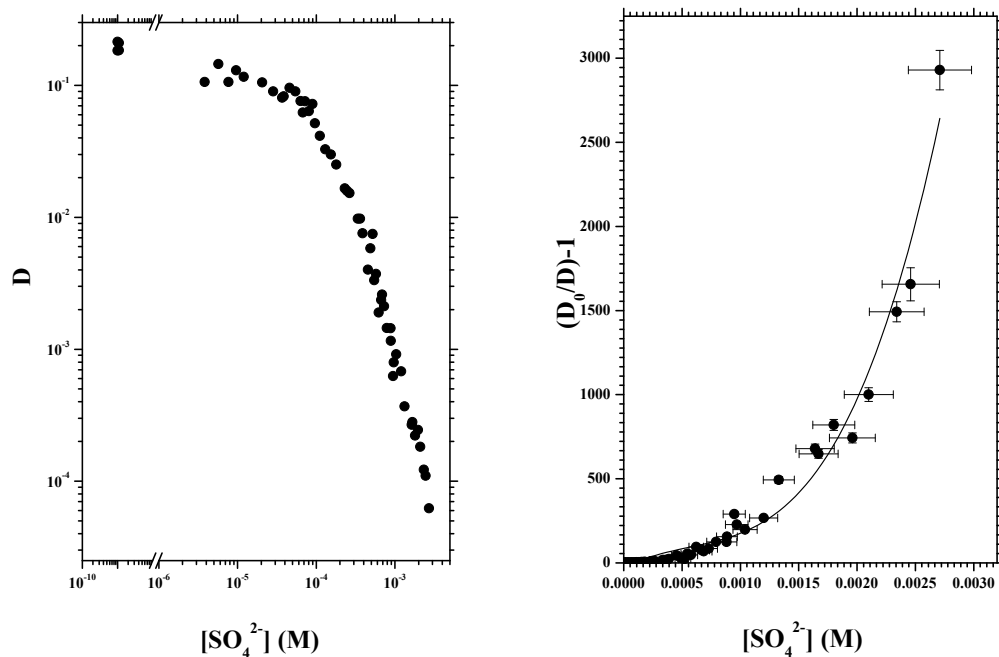


FIG. C.14 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 2 \text{ M}$  ( $[H^+] = 0,1\text{M}$ ,  $C_{TTA} = 0,025\text{M}$  et  $\theta = 60^\circ\text{C}$ )

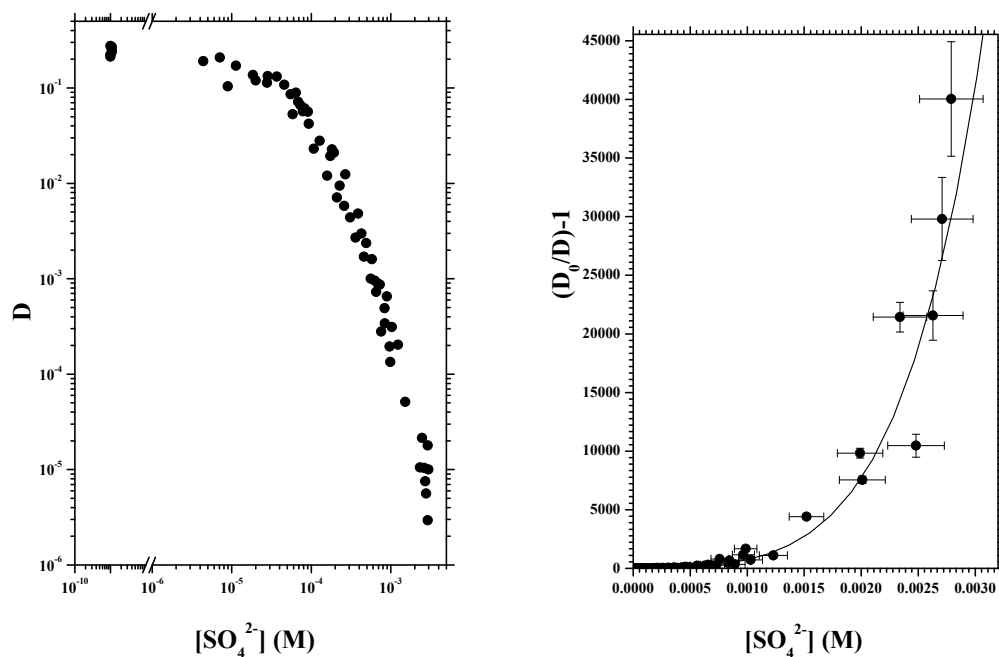


FIG. C.15 – Variations du coefficient de distribution de  $Pa(V)$  et de  $[(D_0/D) - 1]$  en fonction de la concentration de sulfate libres pour  $\mu = 2,6 \text{ M}$  ( $[H^+] = 0,1\text{M}$ ,  $C_{TTA} = 0,025\text{M}$  et  $\theta = 60^\circ\text{C}$ )

# Bibliographie

- [1] A. Nuttin, D. Heuer, A. Billebaud, R. Brissot, C. Le Brun, E. Liatard, J.M. Loiseaux, L. Mathieu, O. Méplan, E. Merle-Lucotte, H. Nifenecker, F. Perdu, and S. David. *Progr. Nucl. Energy*, 46 :77–85, (2005).
- [2] M. Lung and O. Gremm. *Nuclear Engineering and Design*, 180 :133–146, (1997).
- [3] E. Gaucher, C. Robelin, J. M. Matray, G. Négrel, Y. Gros, J. F. Heitz, A. Vinsot, H. Rebours, A. Cassagnabère, and A. Bouchet. *Physics and Chemistry of the Earth*, 29 :55–77, (2004).
- [4] M. De Craen, M. VanGeet, L. Wang, and M. Put. *Physics and Chemistry of the Earth*, 29 :91–103, (2004).
- [5] R. Muxart and R. Guillaumont. Protactinium. In *Compléments au Nouveau Traité de Chimie minérale*. Masson, (1974).
- [6] D. Brown and A.G. Maddock. *Quart. Rev.*, XVII(3) :289–341, (1963).
- [7] R. Guillaumont, R. Muxart, G. Bouissières, and M. Haïssinsky. *Journal de Chimie Physique*, pages 1019–1058, (1960).
- [8] B.F. Myasoedov, H.W. Kirby, and I.G. Tananaev. Protactinium. In *The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements*, pages 161–252. Lester R. Morss, Norman M. Edelstein and Jean Fuger, Springer, (2006).
- [9] S. Fried and J.C. Hindman. *J. Am. Chem. Soc.*, 76 :4863–4864, (1954).
- [10] M. Haïssinsky and E. Pluchet. *J. Chim. Phys.*, pages 608–610, (1962).
- [11] R. Guillaumont, G. Ionova, J. C. Krupa, and F. David. *Radiochim. Acta*, 75 :97–103, (1996).
- [12] G. Bouissières, M. Foex, M. Haïssinsky, A. Morette, and R. Rohmer. Vanadium, niobium, tantale, protactinium. In *Nouveau Traité de Chimie minérale, P. Pascal*, volume XII. (1958).
- [13] R. Guillaumont. *Contribution à l'étude des espèce ioniques du protactinium en solution aqueuse*. PhD thesis, Université de Paris, France, (1966).

- [14] R. Guillaumont and C.F. Miranda. *Rev. Chim. Minérale*, 3 :861, (1966).
- [15] G.A. Welch. *Nature*, 172 :458, (1953).
- [16] V.A. Mikhailov. *Usp. Khim*, 29 :882–898, (1960).
- [17] Z. Jakovac and M. Lederer. *J. Chrom*, 1 :289–291, (1958).
- [18] Z. Jakovac and M. Lederer. *J. Chrom*, 2 :411–417, (1959).
- [19] A. Cazaussus, H. Arapaki-Strapelias, and R. Muxart. *Radiochem. Radioanal. Letters*, 6(5) :297–306, (1971).
- [20] R. Guillaumont. Contribution à la mise en évidence d'un anion protactinate. pages 37–1 37–11. 3rd International Conference on Protactinium, Schloss Elmau, 15–18 April 1969. CNRS Ed. (1971).
- [21] K. Mosdzelewski. *Die Extraktion der Elemente Radium, Actinium, Protactinium, Americium un Curium mit 8-Hydroxychinolin*. Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK 432, (1966).
- [22] C. Keller and K. Mosdzelewski. *Radiochim. Acta*, 7(4) :185–188, 1967.
- [23] C.J. Hardy, D. Scargill, and J.M Fletcher. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 :257–275, (1958).
- [24] I.Y. Starik, L.D. Sheidina, and L.I. Il'Menkova. *Radiokhimiya*, 1(4) :185–188, (1959).
- [25] L.D. Sheidina and L.I. Il'Menkova. *Radiokhimiya*, 3(1) :27–34, (1961).
- [26] R. Guillaumont. *Bull. Soc. Chim., France*, pages 135–139, (1965).
- [27] R. Guillaumont. *Rev. Chim. Minerale*, 3 :339–373, (1966).
- [28] R. Guillaumont, G. Bouissières, and R. Muxart. *Actinides Rev.*, 1 :135–163, (1968).
- [29] J.O. Liljenzin and J. Rydberg. Complex formation between protactinium and acetylacetone. pages 255–271. Conférence Internationale sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay, France, 2–8 juillet 1965. CNRS Ed. 1966.
- [30] C. Jaussaud. *Contribution à l'étude thermodynamique de l'hydrolyse de Pa(V) à l'échelle des traces par la technique d'extraction liquide-liquide avec la thenoyltri-fluoroacetone (TTA)*. PhD thesis, Université de Paris-Sud, France, (2003).
- [31] I. Grenthe, J. Fuger, R.J. Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung, and H. Wanner. *Chemical Thermodynamics of Uranium*. OCDE/AEN, Paris, (1992).
- [32] R.J. Silva, G. Bidoglio, M.H. Rand, P.B. Robouch, H. Wanner, and I. Puigdomenech. *Chemical Thermodynamics of Americium*. OCDE/AEN, Paris, (1995).
- [33] R.J. Lemire, J. Fuger, H. Nitsche, P. Potter, M.H. Rand J. Rydberg, K. Spahiu, J.C. Sullivan, W.J. Ullman, P. Vitorge, and H. Wanner. *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*. OCDE/AEN, Paris, (2001).

- [34] A.G. Maddock and G.L. Miles. *J. Chem. Soc. Suppl.*, pages 248–253, (1949).
- [35] S.Suzuki and Y. Inoue. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39 :1705–1715, (1966).
- [36] V.I. Spitsyn, R.A. Dyachkova, and V.P. Khlebnikov. *Radiokhimiya*, 7(3) :257–261, (1965).
- [37] A.G. Goble and A.G. Maddock. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 :257–275, (1958).
- [38] H.L. Scherff and G. Hermann. *Radiochim. Acta*, 6(2) :53–61, (1966).
- [39] D.F. Peppard, G.W. Mason, and M.V. Gergel. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 :370–378, (1957).
- [40] E. Kluge and K.H. Lieser. *Radiochim. Acta*, 27 :161–171, (1980).
- [41] I. Geletseanu and A.V. Lapitskii. *Sov. Radiochem.*, 4 :371–375, (1962).
- [42] I.Y. Starik, L.D. Sheidina, and L.I. Il'Menkova. *Radiokhimiya*, 4 :36–41, (1962).
- [43] J.G. Moore and R.H. Rainey. *Separation of protactinium from thorium in nitric acid solution by solvent extraction with tributyl phosphate or by adsorption on pulverized unfired Vycor glass or silica gel*. ORNL-TM-543, (1963).
- [44] A.V. Davydov, I.N. Marov, and P.N. Palei. Adsorption du protactinium pentavalent sur le silica gel en solutions acides. pages 87–92. Conférence Internationale sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay, France, 2–8 juillet 1965. CNRS Ed. 1966.
- [45] R. Caletka. *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, 37 :1267–1276, (1972).
- [46] V.I. Spitsyn, R.A. Dyachkova, and A.N. Kamenskaya. *Sov. Radiochem.*, 14(2) :230–236, (1972).
- [47] D.N. Bykhovskii, M.A. Kuz'mina, and G.S. Lozhkina. *Sov. Radiochem.*, 19(2) :149–154, (1977).
- [48] Y. Inoue, O. Tochiyama, and S. Hamashima. *Int. J. Appl. Rad. Isotopes*, 29 :564–565, (1978).
- [49] K.E. Gregorich, R.A. Henderson, D.M. Lee, M.J. Nurmia, R.M. Chasteler, H.L. Hall, D.A. Bennett, C.M. Gannett, R.B. Chadwick, J.D. Leyba, D.C. Hoffman, and G. Hermann. *Radiochim. Acta*, 43 :223–231, (1988).
- [50] J. Golden and A.G. Maddock. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 :46–59, (1962).
- [51] H.L. Scherff and G. Hermann. *Radiochim. Acta*, 2(3) :141–146, (1964).
- [52] J.R. Maker and S.E.A. Khalil. *Anal. Chim. Acta*, 126 :175–183, (1981).
- [53] C.C. Perry and T. Keeling-Tucker. *J. Inorg. Biochem.*, 69 :181–191, (1998).
- [54] S. Suzuki and Y. Inoue. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42 :1916–1921, (1969).



- [55] H. Suganuma, I. Shimizu, and I. Hataye. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 60 :877–883, (1987).
- [56] M.S. Caceci and G.R. Choppin. *Radiochim. Acta*, 33 :113–114, (1983).
- [57] H.N. Erten, A.K. Mohammed, and G.R. Choppin. *Radiochim. Acta*, 66/67 :123–128, (1994).
- [58] P.N. Pathak, R. Veeraraghavan, P.B. Ruikar, and V.K. Manchanda. *Radiochim. Acta*, 86 :129–134, (1999).
- [59] R.T. Kolarich, V.A. Ryan, and R.P. Schuman. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 :783–797, (1967).
- [60] Société Comelec SA. [www.comelec.ch](http://www.comelec.ch).
- [61] M. Szwarc. *Polym. Eng. Sci.*, 16(7) :473–479, (1976).
- [62] H. Yasuda, Q.S. Yu, and M. Chen. *Prog. Org. Coat.*, 41(4) :273–279, (2001).
- [63] R. Guillaumont. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 260(7) :4739–4741, (1965).
- [64] M.F. Le Cloarec, R. Guillaumont, C.F. Miranda, and J.C. Franck. *Radiochim. Acta*, 20 :1–6, (1973).
- [65] M.F. Le Cloarec. *Contribution à l'étude des phosphates du protactinium pentavalent*. PhD thesis, Université Paris VI, (1974).
- [66] A.G. Gobble and A.G. Maddock. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 :94, (1958).
- [67] A.T. Casey and A.G. Maddock. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10 :289–305, (1959).
- [68] T. Ishimori and E. Nakamura. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32(7) :713–720, (1959).
- [69] B.F. Mjassoedov, E. Palchine, and P. Palei. Séparation du protactinium de divers éléments utilisant l'acide phénylarsénique. pages 293–300. Conférence Internationale sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay, France, 2–8 juillet 1965. CNRS Ed. (1966).
- [70] T. Mitsuji and S. Suzuki. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40(4) :821–826, (1967).
- [71] B.F. Mjasojedow, P.N. Palei, and N.P. Molotschinikowa. Die protaktiniumabtrennung von den begleitelementen durch extraktion unter verwendung von 1phenyl-3methyl-4benzoylpirasolon-5. pages 35–1 35–10. 3rd International Protactinium Conference, Schloss, Elmau, 15–18 April 1969. CNRS Ed (1971).
- [72] F. Ichikawa and S. Uruno. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33(5) :569–575, (1960).
- [73] R. Muxart and H. Arapaki-Strapelias. *Bull. Soc. Chim.*, pages 888–891, (1963).
- [74] T. Ischimori, E. Akatsu, W.P. Cheng, K. Tsukuechi, and T. Osakabe. *Data of inorganic solvent extraction (2)*. JAERI Report 1062, (1964).

- [75] R. Muxart, R. Guillaumont, and H. Arapaki-Strapelias. Partage du protactinium penta- et tétra-valent entre diverses solutions aqueuses et des amines ou des résines échangeuses d'ions. pages 225–238. Conférence Internationale sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay, France, 2–8 juillet 1965. CNRS Ed. (1966).
- [76] N. Souka, R. Shabana, and F. Hafez. *J. Radioanal. Chem.*, 27 :401–410, (1975).
- [77] L.R. Bunney, N.E. Ballou, J. Pascual, and S. Foti. *Anal. Chem*, 31/3 :324–326, (1959).
- [78] J. Nowikow and G. Pfrepper. *Z. Naturforsch*, 18b (12) :993, (1963).
- [79] R. Caletka, R. Hausbeck, and V. Krivan. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 142(2) :383–391, (1990).
- [80] G. Kaiser and E. Merz. Adsorption von protaktinium(v) aus schwefelsauren lösungen an vycon-glas 7930. pages 37–1 37–11. 3rd International Protactinium Conference, Schloss, Elmau, 15–18 April 1969. Report K 71–17, Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft (1971).
- [81] R. Caletka. *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, 37 :1684–1689, (1972).
- [82] G. Dinstl. *Radiochim. Acta*, 6(3) :125–127, (1966).
- [83] K.W. Bagnall, D. Brown, and P.J. Jones. *J. Chem. Soc.*, 27 :176–181, (1965).
- [84] K.W. Bagnall. Oxyacid and other compounds of protactinium (v). Conférence Internationale sur la Physico-Chimie du Protactinium, 2–8 Juillet 1965. CNRS Ed. (1966).
- [85] D.O. Campbell. The chemistry of protactinium in sulfuric acid solutions. pages 87–104. The protactinium chemistry symposium, 25–26 April 1963. USAEC Report TID–7675, (1964).
- [86] J. Takagi and H. Shimojima. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 :405–409, (1965).
- [87] D. Brown, T. Sato, A.J. Smith, and R.G. Wilkins. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23 :91–101, (1961).
- [88] D.O. Campbell. Studies of the behavior of protactinium in sulfuric solutions. Conférence Internationale sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay, France, 2–8 Juillet 1965. CNRS Ed. (1966).
- [89] R. Guillaumont. *Spectres d'absorption du protactinium penta- et tétra-valent en solution aqueuse*. PhD thesis, Université de Paris, France, (1960).
- [90] H.B. Maghrawy, C. Gircis, and A.S. Abdel-Gawad. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 81(1) :5–13, (1984).

- [91] P.L. Brown and H. Wanner. *Predicted formation constants using the unified theory of metal ion complexation*. OCDE/AEN, Paris, (1992).
- [92] F.W.E. Strelow and C.J.C. Bothma. *Anal. Chem.*, 39(6) :595–599, (1967).
- [93] V.P. Vasil'ev, G.A. Zaitseva, and V.G. Malakhova. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 16(3) :360–363, (1971).
- [94] J. Korkisch. *Handbook of ion exchange resins : their application to inorganic analytical chemistry*. CRC Press, (1989).
- [95] Yu.G. Frolov, A.F. Morgunov, and N.A. Soldatenkova. *Sov. Radiochem.*, 117(2) :169–172, (1975).
- [96] N.R. Das, B. Nandi, and S.N. Bhattacharyya. *J. Radioanal. Chem.*, 62(1–2) :53–60, (1981).
- [97] L.G. Sillen. *Stability constants of metal–ions complexes*, volume Suppl.No.1, Special Publication N°25. A.E. Martell, The Chemical Society, (1971).
- [98] E. Högfeld. *Stability constants of metal–ions complexes–Part A : inorganic ligands*, volume 21. Pergamon, (1982).
- [99] Thermodynamical data bases. NEA/OCDE.
- [100] J. P. Adloff and R. Guillaumont. *Fundamentals of radiochemistry*. CRC Press Boca Raton, 1993.
- [101] Y. Marcus and A.S. Kertes. *Ion exchange and solvent extraction of metal complexes*. Wiley Interscience, London, (1969).
- [102] E.L. King and W.H. Reas. *J. Am. Chem. Soc.*, 73 :1806–1808, (1951).
- [103] A.M. Poskanzer and B.M. Foreman Jr. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16 :323–336, (1961).
- [104] J Rydberg. *Hydrophilic actinide complexation studied by solvent extraction radiotracer technique*. Number SKB 96–17. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Technical Report, (1996).
- [105] R.E. Connick and W.H. McVey. *J. Am. Chem. Soc.*, 71 :3182–3191, (1949).
- [106] M.A.S. Monshi, N.M. Abd El-Salam, and R.M. Mahfouz. *Synth. React. Inorg. Met–org. Chem.*, 28, (1998).
- [107] J.C. Reid and M. Calvin. *J. Am. Chem. Soc.*, 72 :2948–2952, (1950).
- [108] T. Sekine, A. Hokura, and I. Tanaka. *Anal. Sci.*, 12 :747–753, (1996).
- [109] R.A. Tournier and M.W. Davis Jr. *Sep. Science*, 7(2) :159–186, (1972).
- [110] R.A. Robinson and R.H. Stokes. *Electrolyte solutions, 2nd edition*. Butterworth and Co. Ltd, (1959).

- [111] W.L. Marshall and E.V. Jones. *J. Phys. Chem*, 70(12) :4028–4040, (1966).
- [112] K.S. Pitzer, R.N. Roy, and L.F. Silvester. *J. Am. Chem. Soc*, 99 :4930–4936, (1977).
- [113] S.L. Clegg, J.A. Rard, and K.S. Pitzer. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90(13) :1875–1894, (1994).
- [114] D. Pierrot, F.J. Millero, L.N. Roy, R.N. Roy, A. Doneski, and J. Niederschmidt. *J. Sol. Chem*, 26(1) :31–43, (1997).
- [115] R.S. Sapiieszko, R.C. Patel, and E. Matijevic. *J. Phys. Chem.*, 51 :1751–1752, (1977).
- [116] A.G. Dickson, D.J. Wesolowski, D.A. Palmer, and R.E. Mesmer. *J. Phys. Chem.*, 94 :7978–7985, (1990).
- [117] S.G. Capewell, G.T. Hefter, and P.M. May. *Talanta*, 49 :25–30, (1999).
- [118] P. Luts, J.L.C. Vanhees, J.H.E. Yperman, J.M.A. Mullens, and L.C. Van Poucke. *J. Sol. Chem.*, 21(4) :375–382, (1992).
- [119] C. De Stefano, C. Rigano, S. Sammartano, and R. Scarcella. *J. Chem. Res. Synop.*, 11 :372–373, (1988).
- [120] M.M. Santos, J.R.F Guedes de Carvalho, and R.A. Guedes de Carvalho. *J. Sol. Chem.*, 4(1) :25–29, (1975).
- [121] S.K. Vasin and Y.P. Alesko-Ozhevskii. *Russ. J. Phys. Chem.*, 53 :1632–1633, (1979).
- [122] J. Rydberg. *Arkiv För Kemi*, 13 :101–112, (1955).
- [123] V. Briois, C. Cartier dit Moulin, and M. Verdaguer. *L'actualité chimique*, 229 :31–40, (2000).
- [124] B. Teo. *EXAFS : Basic Principle and Data Analysis, Inorganic Chemistry Concepts*, volume 9. Springer Verlag, (1986).
- [125] G.M. Sheldrick. *Program for the Refinement of Crystal Structure*. University of Göttingen, Germany, (1997).
- [126] C. Fillaux, J.C. Berthet, S.D. Conradson, P. Guilbaud, D. Guillaumont, C. Hennig, P. Moisy, J. Roques, E. Simoni, D.K. Shuh, T. Tylizszczak, I. Castro-Rodriguez, and C. Den Auwer. *C. R. Chimie*, 20 :1–13, (2007).
- [127] C. Den Auwer. *Habilitation à Diriger des Recherches*. Université Paris Sud Orsay, (2001).
- [128] E.A. Hudson, J.J. Rehr, and J. Bucher. *J. Phys. Rev. B*, 52 :13815–13826, (1995).
- [129] C. Den Auwer, D. Guillaumont, P. Guilbaud, S.D. Conradson, J.J. Rehr, A. Ankudinov, and E. Simoni. *New. J. Chem.*, 28 :929–939, (2004).

- [130] C. Hennig, K. Schmeide, H. Moll, S. Tsushima, and A. Scheinost. *Inor. Chem.*, 46 :5882–5892, (2007).
- [131] K.A. Kraus and G.E. Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, 72 :4293–4294, (1950).
- [132] K.A. Kraus, G.E. Moore, and F. Nelson. *J. Am. Chem. Soc.*, 78 :2692–2694, (1956).
- [133] G. Erdtmann and W. Soyka. The gamma rays of the radionuclides—tables for applied gamma ray spectrometry. In *Nuclear Chemistry*, volume 7. Verlag Chemie, Weinheim, New York, (1979).
- [134] O. Söhnle and P. Novotny. *Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances*. Elsevier, (1985).
- [135] E. L. King and W. H. Reas. *J. Am. Chem. Soc.*, 73 :1804–1805, (1951).
- [136] M.V. Di Giandomenico, D. Trubert, and C. Le Naour. *Radiochim. Acta*, 95, (2007). à paraître.
- [137] R. Guillaumont, R. Muxart, and G. Bouissières. Solvent extraction of hydroxo- and acido-complexes in the presence of a chelating agent the phosphato- and the trichloroacetato-complexes pentavalent protactinium. In *Solvent extraction chemistry*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1967).
- [138] J. Rydberg and T. Sekine. Solvent extraction equilibria. In *Principles and Practices of Solvent Extraction*. J. Rydberg, C. Musikas and G.R. Choppin Ed., Marcel Dekker, New York, (1992).
- [139] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, and M. H. Rand. *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, (2003).
- [140] J. Halperin and J.H. Oliver. *Radiochim. Acta*, 33 :29–33, (1983).
- [141] B. Allard, S.A. Banwart, J. Bruno, J.H. Ephraïm, R. Grauer, I. Grenthe, J. Hadermann, W. Hummel, A. Jakob, T. Karapiperis, A.V. Plyasunov, I. Puigdomenech, J.A. Rard, S. Saxena, and K. Spahiu. *Modelling in Aquatic Chemistry*. OECD, Paris, France, (1997).
- [142] E. Giffaut. *Influence des ions chlorure sur la chimie des actinides*. PhD thesis, Université de Paris XI, Orsay, (1994).
- [143] G.R. Choppin. Complexation of metal ions. In *Principles and Practices of Solvent Extraction*. J. Rydberg, C. Musikas and G.R. Choppin Ed. Marcel Dekker, New York, (1992).
- [144] S. Ahrland and L. Kullberg. *Acta Chem. Scand.*, 10 :3677, (1971).

- 
- [145] R.G. De Carvalho and G.R. Choppin. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 :737–743, (1967).
- [146] S.K. Patil and V.V. Ramakrishna. *Radiochim. Acta*, 19 :27–29, (1973).
- [147] B. Ravel and M. Newville. *J. Synchrotron Radist.*, 12 :537–541, (2005).
- [148] J.J. Rehr and R.C. Albers. *Rev. Mod. Phys.*, 72 :621–654, (2000).
- [149] Y. Joly. *Phys. Rev. B*, 63 :125120–125130, (2001).
- [150] C. Le Naour, D. Trubert, M.V. Di Giandomenico, C. Fillaux, C. Den Auwer, P. Moisy, and C. Hennig. *Inorg. Chem.*, 44 :9542–9546, (2005).
- [151] D. Brown, J.F. Easey, and C.E. Rickard. *J. Chem. Soc. A*, pages 1161–1164, (1969).
- [152] J.H. Burns, H.A. Levy, and O.L.Jr. Keller. *Acta Cryst.*, B24 :1675–1680, (1968).
- [153] D. Brown and J.F. Easey. *J. Chem. Soc. A*, pages 254–258, (1966).
- [154] H. Moll, M.A. Denecke, F. Jalilehvand, M. Sandström, and I. Grenthe. *Inorg. Chem.*, 38 :1795–1799, (1999).
- [155] P.C. Burns and L.A. Hayden. *Acta Cryst.*, C58 :i121–i123, (2002).
- [156] D. Brown and P.J. Jones. *J. Chem. Soc. A*, page 874, (1966).
- [157] H. Moll, T. Reich, C. Hennig, A. Rossberg, Z. Szabó, and I. Grenthe. *Radiochim. Acta*, 88 :559–566, (2000).
- [158] J. Neufeind, S. Skanthakumar, and L. Soderholm. *Inor. Chem.*, 43 :2422–2426, (2004).
- [159] L. Ciavatta. *Ann. Chim. (Roma)*, 70 :551–567, (1980).
- [160] J. Stary. *The solvent extraction of metal chelates*. Pergamon Press New York, (1964).
- [161] R.A. D'yachova, V.P. Khlebnikov, and V.I. Spitsyn. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 13(3) :439–442, (1968).

## Résumé

La modélisation du comportement des actinides dans l'environnement nécessite l'acquisition de données structurales et thermodynamiques sur les espèces susceptibles d'être présentes dans les milieux naturels. Le protactinium est un élément possédant une tendance très marquée vis-à-vis de l'hydrolyse, de la polymérisation et de la sorption sur tout support solide. Dans ce cas, la détermination des constantes d'équilibre relatives à des espèces monomères ne peut être effectuée qu'à l'échelle des traces ( $C_{Pa} < 10^{-10} M$ ) avec l'isotope  $^{233}Pa$ . Les constantes de complexation de  $Pa(V)$  avec les ions sulfate ont donc été déterminées à partir d'une étude systématique des variations du coefficient de partage de  $Pa(V)$  dans le système  $TTA$ /toluène/ $H_2O$ / $Na_2SO_4$ / $HClO_4$ / $NaClO_4$ , en fonction de différents paramètres tels que les concentrations de sulfate et de protons libres, la force ionique, la température, et la concentration de l'extractant. Compte tenu de l'interdépendance des espèces en phase aqueuse, il a été nécessaire de développer un code de calcul itératif prenant en compte les réactions de dissociation de  $HSO_4^-$  et de formation de  $NaSO_4^-$ , mais également l'influence de la température et de la force ionique. Pour chaque valeur de  $\mu$  et de  $\theta$ , et pour une concentration de proton libre fixée, le programme permet de calculer l'ensemble des concentrations des espèces libres en solution. Les données de sortie sont les volumes de solutions mères de  $NaClO_4$ ,  $HClO_4$  et  $Na_2SO_4$  à introduire pour réaliser les solutions retenues. La mesure directe de la quantité de  $^{233}Pa$  en phase organique et aqueuse, par spectrométrie  $\gamma$ , nous a permis de calculer le coefficient de partage ( $D$ ) en fonction de la concentration des ions libres  $SO_4^{2-}$ . Les expériences, effectuées en changeant différents paramètres, montrent une forte dépendance de  $D$  avec : la température, la concentration de la TTA, la concentration des ions libres  $H^+$  et la concentration des ions sulfate libres. Les constantes de complexation ont été déterminées à l'aide d'un traitement mathématique des données de partage. L'extrapolation de ces constantes à force ionique nulle a été réalisée en utilisant le modèle SIT pour différentes valeurs de température. Parallèlement, une étude structurale de  $Pa(V)$  en milieu sulfurique (13 et 4 M) et en milieu fluorhydrique ( $HF$  0,5 et 0,05 M) a été réalisée avec l'isotope  $^{231}Pa$ . Les spectres EXAFS et XANES ont montré l'absence de liaison  $Pa = O$  dans le cas du milieu fluorhydrique. En milieu sulfurique une seule liaison oxo a été mise en évidence, ce qui diffère des actinides  $V$  et  $VI$  qui conservent toujours leur liaison trans-dioxo.

## Abstract

Protactinium is experiencing a renewal of interest in the frame of long-term energy production. Modelling the behaviour of this element in the geosphere requires thermodynamic and structural data relevant to environmental conditions. Now deep clayey formation are considered for the disposal of radioactive waste and high values of natural sulphate contents have been determined in pore water in equilibrium with clay surface. Because of its tendency to polymerisation, hydrolysis and sorption on all solid supports, the equilibria constants relative to monomer species were determined at tracer scale (ca. 10 – 12 M) with  $^{233}\text{Pa}$ . The complexation constants of  $\text{Pa}(V)$  and sulphate ions were calculated starting from a systematic study of the apparent distribution coefficient  $D$  in the system  $\text{TTA}/\text{Toluene}/\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$  and as a function of ionic strength, temperature, free sulphate, protons and chelant concentration. First of all, the interaction between free species  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  leads to the formation of  $\text{HSO}_4^-$  and  $\text{NaSO}_4^-$ , for which concentrations depend upon the related thermodynamic constants. For this purpose a computer code was developed in order to determine all free species concentration. This iterative code takes into account the influence of temperature and ionic strength (SIT modelling) on thermodynamic constants. The direct measure of  $\text{Pa}(V)$  in the organic and aqueous phase by  $\gamma$ -spectrometry had conducted to estimate the apparent distribution coefficient  $D$  as function of free sulphate ions. Complexation constants have been determined after a mathematical treatment of  $D$ . The extrapolation of these constants at zero ionic strength have been realized by SIT modelling at different temperatures. Besides, enthalpy and entropy values were calculated. Parallely, the structural study of  $\text{Pa}(V)$  was performed using  $^{231}\text{Pa}$ . XANES and EXAFS spectra show unambiguously the absence of the trans dioxo bond that characterizes the other early actinide elements like  $U$  and  $Np$ . In concentrated sulphuric acid (12 M),  $\text{Pa}(V)$  is proved to exhibit a single oxo bond. In 0.5 M and 0.05 M HF medium, the results indicate the absence of any oxo bond :  $\text{Pa}(V)$  exists in the form of a pure fluoro-complex.



## Publication et Conférence

- *New Solvent Extraction Processes for Minor Actinides* C. Madic *et al.*, PARTNEW, Fifth Half–Yearly Report, contract FIKW–CT2000–00097, 2003
- *First Structural Characterization of a Protactinium(V) Single Oxo Bond in Aqueous Media* C. Le Naour, D. Trubert, M.V. Di Giandomenico, C. Fillaux, C. Den Auwer, P. Moisy, C. Hennig, *Inorg. Chem.* **44** 9542–9546 (2005)
- *Sulphate complexation of Protactinium(V) at 25 °C* M.V. Di Giandomenico, D. Trubert, C. Le Naour, accepted in *Radiochim. Acta* 2007
- *Protactinium (V) : an actinide without the actinyl moiety* C. Le Naour, C. Den Auwer, D. Trubert, M.V. Di Giandomenico, C. Fillaux, P. Moisy, C. Hennig, Scientific Highlights, Bi–Annual Report 2005/06, FZD–463 (2007)
- *Sulphate complexation of Protactinium(V) : determination of complexation constants at tracer scale and 25 °C* M.V. Di Giandomenico, C. Le Naour, D. Trubert (poster) Actinides 2005, University of Manchester July 4–8 2005
- *Protactinium (V) en solution aqueuse acide* C. Le Naour, D. Trubert, M.V. Di Giandomenico, P. Dugas, P. Moisy, B. Caniffi, C. Den Auwer, C. Fillaux, C. Hennig (oral) Atelier PARIS Chimie des Actinides, Avignon November 29–30 2005
- *Molecular Characterization of Actinide Oxocations from Protactinium to Plutonium* C. Den Auwer, C. Fillaux, P. Guilbaud, D. Guillaumont, P. Moisy, M.V. Di Giandomenico, C. Le Naour, D. Trubert. E. Simoni, C. Hennig, S. Conradson (oral) XAFS 13, Stanford University July 9–14 2006
- *Aspects thermodynamique et structural du Protactinium(V) en milieu sulfate* M.V. Di Giandomenico, C. Le Naour, D. Trubert, C. Den Auwer, C. Fillaux, P. Guilbaud, D. Guillaumont, P. Moisy, C. Hennig (oral) Dixièmes Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire, Avignon September 7–8 2006
- *Thermodynamic and structural properties of Protactinium(V)* M.V. Di Giandomenico, C. Le Naour, D. Trubert, C. Den Auwer, C. Fillaux, P. Guilbaud, D. Guillaumont, P. Moisy, C. Hennig (oral) 37ièmes Journées des Actinides Sesimbra, Portugal 24 and 27 March 2007
- *Thermodynamic and structural properties of Protactinium(V) in sulphate medium* M.V. Di Giandomenico, C. Le Naour, C. Den Auwer, C. Fillaux, P. Guilbaud, D. Guillaumont, P. Moisy, C. Hennig (oral) Migration '07, Munich 26–31 August 2007