



**HAL**  
open science

# COMPLEXATION DU PROTACTINIUM(V) PAR LES ACIDES OXALIQUE ET DIETHYLENETRIAMINEPENTAACETIQUE

M. Mendes

► **To cite this version:**

M. Mendes. COMPLEXATION DU PROTACTINIUM(V) PAR LES ACIDES OXALIQUE ET DIETHYLENETRIAMINEPENTAACETIQUE. Physique Nucléaire Théorique [nucl-th]. Université Paris Sud - Paris XI, 2010. Français. NNT: . tel-00557119

**HAL Id: tel-00557119**

**<https://theses.hal.science/tel-00557119>**

Submitted on 18 Jan 2011

**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 : 10000

## **THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD 11

# **COMPLEXATION DU PROTACTINIUM(V) PAR LES ACIDES OXALIQUE ET DIETHYLENETRIAMINEPENTAACETIQUE**

par

**Mickaël MENDES**

Soutenue le 4 novembre 2010 devant la commission d'examen :

M. SIMONI Eric	Directeur de Thèse
M. NIKITENKO Serguei	Rapporteur
M. MONTAVON Gilles	Rapporteur
M. MOISY Philippe	Examineur
M. AUPIAIS Jean	Examineur
Mme. LE NAOUR Claire	



« Tout ce que je sais,  
c'est que je ne sais rien. »

Socrate



## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier M. Eric Simoni de m'avoir accepté au sein du groupe de Radiochimie afin d'effectuer mon stage de M2 et cette thèse.

Je voudrais remercier M. Sergueï Nikitenko et M. Gilles Montavon d'avoir jugé ce travail de manière si pertinente. Leurs conseils et observations m'ont permis d'améliorer ce travail.

Je remercie grandement M. Philippe Moisy et M. Jean Aupiais, examinateurs de ce travail, pour leurs remarques pertinentes tout au long de ce travail. Je remercie tout particulièrement M. Jean Aupiais de m'avoir fait découvrir l'EC-ICP-MS. Je le remercie aussi de m'avoir conseillé et aiguillé sur certains sujets de ma thèse comme les incertitudes.

J'adresse par ailleurs un grand « merci » supplémentaire à M. Philippe Moisy pour sa participation active à ce travail et notamment pour les longues discussions scientifiques que nous avons pu partager.

Ce travail n'aurait pu être effectué sans Mme Claire Le Naour. Je ne pourrais jamais la remercier assez pour tout ce qu'elle m'a appris, pour son implication dans ce travail, son professionnalisme, sa patience et sa pédagogie. Je sais que tu n'aimes pas que je t'appelle comme cela mais « merci, chef ».

Je souhaite remercier tout le groupe de radiochimie de l'IPN d'Orsay pour sa bonne humeur, son ambiance et son animation. J'adresse un remerciement tout particulier à Mme Sena Hamadi qui, en plus de sa bonne humeur quotidienne, a grandement participé à l'obtention des résultats de cette thèse. Je n'aurais sûrement pas eu autant de résultats sans toi.

Je remercie aussi Mme Céline Cannes de m'avoir accueilli en stage de M2 et M. Jérôme Roques pour notre collaboration sur les calculs de chimie quantique.

Je remercie aussi tous les thésards que j'ai pu côtoyer durant ces 3 années, à savoir : Maria Vita Di Giandomenico, pour sa thèse, Marie-Olga Sornein, pour sa constante bonne humeur et son implication dans mon stage de M2, Olivia Felix, pour son caractère à une marche d'escalier, Sébastien Jaskierowitz, pour ses blagues (drôles ou non) et Sébastien Leguay, pour son regard neuf, mais aussi Yujia Zhao et Sébastien Lectez.

Je tiens à remercier l'ensemble de ma famille ainsi que mes amis qui m'ont permis d'avoir des discussions autres que scientifiques me permettant ainsi d'avoir sans cesse un esprit éclairé, ou presque...

Pour terminer, je remercie la personne qui m'a poussé à effectuer une thèse et donc sans qui tout ce travail n'aurait été réalisé. Je voudrais remercier ma femme, qui a su me supporter au jour le jour, qui m'a réconforté lorsqu'il le fallait et qui m'a toujours encouragé à donner le meilleur de moi-même. Merci, ma femme.







## RESUME

Depuis quelques années, le protactinium suscite un regain d'intérêt en raison de l'implication de cet élément dans les réacteurs à combustible thorium, qui font partie des scénarios envisagés pour répondre aux besoins énergétiques du futur.

Dans ce travail, le comportement du protactinium(V) en solution aqueuse acide a été étudié en présence de deux ligands organiques : l'acide oxalique et le DTPA. L'étude a été conduite selon une double approche : structurale, à l'aide des techniques de Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) et d'Electrophorèse Capillaire (EC-ICP-MS), complétée par des calculs de type DFT, et thermodynamique par la technique d'extraction par solvant.

Le protactinium forme avec l'acide oxalique un complexe limite d'ordre 3 dans lequel la présence de la liaison courte mono-oxo a été mise en évidence grâce à l'analyse des spectres XANES et EXAFS. La charge (-3) de ce complexe a pu être déduite de mesures d'électrophorèse capillaire couplée ICP-MS. La structure optimisée de l'entité  $[\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  se caractérise par une coordination bidentate des trois oxalates, dont deux se situent dans le plan "équatorial" de la liaison  $\text{Pa}=\text{O}$ .

Les constantes de formation des différents complexes successifs conduisant à  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  ont été déterminées à partir de l'analyse des variations du coefficient de partage  $D$  de  $\text{Pa(V)}$  en fonction de la concentration de ligand, dans le système TTA/toluène/ $\text{H}_2\text{O}/\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  à différentes températures pour une force ionique de 3 M. L'influence de la température a révélé une forte contribution entropique (excepté lors de la formation de  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ). La variation enthalpique relative aux équilibres successifs, accompagnant la formation des complexes est favorable pour les deux premiers complexes mais légèrement défavorable pour la formation du complexe limite.

Avec le DTPA, les expériences d'électrophorèse capillaire ont clairement montré la formation d'un complexe neutre ; d'après les expériences d'extraction par solvant, il s'agit d'un complexe (1:1), pouvant donc correspondre à la formulation  $\text{Pa}(\text{DTPA})$ . L'arrangement le plus stable, issu de calculs de type DFT, montre que la coordination du protactinium est assurée par l'ensemble des atomes donneurs de la molécule de DTPA : les 3 atomes d'azote et les 5 atomes d'oxygène de chacune des fonctions carboxyliques.

La constante de stabilité  $\beta_{\text{app}}$  de ce complexe a été déterminée pour différentes valeurs de force ionique et de température. La température s'est révélée sans influence sur les constantes de complexation entraînant l'hypothèse d'une variation enthalpique nulle et donc de la formation de  $\text{Pa}(\text{DTPA})$  gouvernée par l'entropie.

## ABSTRACT

The present work is devoted to complexation of Pa(V) with oxalic acid and DTPA. Structural data on the limiting complex have been collected by combining X-ray absorption Spectroscopy, Capillary Electrophoresis (CE-ICP-MS) and DFT calculations. Thermodynamic data have been deduced from solvent extraction experiments.

XAS data registered on samples of Pa(V) in oxalic acid have revealed the presence of one single Pa-O oxo bond and 3 oxalate in a bidentate mode in the complex of maximum order. The structure optimization, performed through DFT calculations indicate that 2 oxalate lie in the equatorial plane of the Pa=O bond, whereas one oxygen of the third oxalate goes in the prolongation of the oxo bond.

Stability constants of the three successive complexes were determined by solvent extraction in the TTA/toluene/H<sub>2</sub>O/Pa(V)/NaClO<sub>4</sub>/HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system at different temperatures and 3 M ionic strength. The stability of the complexes was proved to increase with their order.

CE-ICP-MS measurements on Pa/DTPA samples have indicated the formation of a neutral (1:1) limiting complex. This complex can therefore be written as Pa(DTPA). The optimized structure determined by DFT calculations allowed one to conclude that all eight donor atoms (5 O and 3 N) of the DTPA ligand are involved in the coordination of protactinium. The formation constant of this complex has been determined for different values of ionic strength and temperature. The complexation reaction of Pa(V) with DTPA was proved to be entropy-controlled.

## TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES	15
LISTE DES TABLEAUX	21
INTRODUCTION	23
CHAPITRE I – BIBLIOGRAPHIE	29
I.1. Généralités sur le protactinium	31
I.2. Protactinium en milieu non complexant : hydrolyse	33
I.3. Protactinium en présence de ligands organiques	36
I.3.1. Acide oxalique	36
I.3.2. Autres ligands organiques	42
I.4. Objectifs de l'étude	49
CHAPITRE II – OUTILS NECESSAIRES A LA REALISATION DE L'ETUDE EXPERIMENTALE	51
II.1. Etude structurale	53
II.1.1. Principe de la Spectroscopie d'Absorption X	53
II.1.1.1. Acquisition des données	56
II.1.2. Principe de l'EC-ICP-MS	57
II.1.2.1. Acquisition des données	59
II.1.3. Purification de la solution stock de $^{231}\text{Pa}$	60
II.1.4. Echantillons pour mesures SAX et EC-ICP-MS	62
II.2. Etude thermodynamique	64
II.2.1. Extraction par formation de chélate d'un élément à l'échelle des traces	64
II.2.2. Préparation des phases	67
II.2.2.1. Préparation de la solution mère de $^{233}\text{Pa}$	67
II.2.2.2. Préparation des phases aqueuses	69
II.2.2.3. Préparation de la phase organique	70
II.2.2.4. Protocole expérimental	71
II.2.2.5. Partage de l'extractant	72
II.2.2.6. Cinétique de partage du protactinium	74
CHAPITRE III – COMPLEXATION DU PROTACTINIUM(V) PAR L'ACIDE OXALIQUE	77
III.1. Généralités sur l'acide oxalique	79
III.1.1. Constantes de dissociation utilisées	80
III.1.2. Relation entre concentration en ions libres et concentration initiale	82
	11

III.2. Etude structurale	83
III.2.1. Spectroscopie d’Absorption des rayons X	83
III.2.2. Calculs théoriques	87
III.2.3. Comparaison avec U(VI)	90
III.2.4. EC-ICP-MS	92
III.2.5. Bilan de l’étude structurale	95
III.3. Etude thermodynamique	95
III.3.1. Description d’une courbe de partage	96
III.3.2. Influence de $C_{TTA}$ sur le partage de Pa(V)	98
III.3.3. Influence de $[H^+]$ sur le partage de Pa(V)	100
III.3.4. Influence de la température sur le partage de Pa(V)	102
III.3.5. Détermination des constantes de complexation	103
III.3.6. Détermination des grandeurs thermodynamiques	109
III.3.7. Bilan de l’étude thermodynamique	112
III.4. Conclusion de l’étude	114
CHAPITRE IV – COMPLEXATION DU PROTACTINIUM(V) PAR L’ACIDE DIETHYLENETRIAMINEPENTAACETIQUE	117
IV.1. Généralités sur le DTPA	119
IV.1.1. Constantes de dissociation utilisées	120
IV.1.2. Relation entre concentration en ions libres et concentration initiale	122
IV.2. Etude structurale	123
IV.2.1. Analyse par Spectroscopie d’Absorption des rayons X	123
IV.2.2. Analyse par EC-ICP-MS	124
IV.2.3. Calculs théoriques	125
IV.2.4. Bilan de l’étude structurale	128
IV.3. Etude thermodynamique	129
IV.3.1. Réversibilité	129
IV.3.2. Partage du protactinium en présence de DTPA	131
IV.3.2.1. Description d’une courbe de partage	131
IV.3.2.2. Influence de $C_{TTA}$ sur le partage de Pa(V)	133
IV.3.2.3. Influence de $[H^+]$ sur le partage de Pa(V)	134
IV.3.2.5. Détermination des constantes de complexation	136
IV.3.2.6. Influence de la force ionique sur le partage de Pa(V)	137
IV.3.2.7. Détermination des grandeurs thermodynamiques standard	145

IV.3.3. Bilan de l'étude thermodynamique	146
IV.4. Conclusion de l'étude	147
CONCLUSION GENERALE	149
ANNEXES	157
ANNEXE A – VERIFICATION DE L'HYPOTHESE DE NON INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'ACIDE OXALIQUE SUR LA CONCENTRATION DE PROTONS AU COURS DE L'ETUDE	159
ANNEXE B – THERMODYNAMIQUE EN SOLUTION	161
ANNEXE C – CONSTANTES D'ACIDITE DU DTPA CALCULEES POUR CHAQUE VALEUR DE TEMPERATURE ET FORCE IONIQUE MISES EN JEU LORS DE L'ETUDE	169
ANNEXE D – STRUCTURE OPTIMISEE DU COMPLEXE Pa(DTPA)	171
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	173



## LISTE DES FIGURES

I.1	Schéma de décroissance des premières désintégrations de la chaîne $4n + 3$ .	25
I.2	Schéma de décroissance des premières désintégrations de la chaîne $4n + 2$ .	26
I.3	Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de Pa(V) pour une température de 25°C à une force ionique de 3 M ( $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$ ).	29
I.4	Variations du coefficient de distribution $K_d$ de Pa(V) sur Dowex-50 et Amberlite (résine échangeuse d'anions) en fonction de la concentration d'acide oxalique.	32
I.5	Variations du coefficient de distribution $K_d$ de Pa(V) sur KU-2 (résine échangeuse de cations) en fonction de la concentration totale en acide oxalique.	34
I.6	Formules possibles du précipité d'oxalate de protactinium (V).	36
I.7	Variations du coefficient de distribution $K_d$ de Pa(V) sur Dowex-50 et Amberlite (résine échangeuse d'anions) en fonction de la concentration d'acide citrique.	38
I.8	Variations du coefficient de distribution $K_d$ de Pa(V) sur Dowex-50 et Amberlite (résine échangeuse d'anions) en fonction de la concentration de ligand ( $L =$ acides malique et tartrique).	40
I.9	Variations du coefficient de distribution $K_d$ de Pa(V) sur Dowex et Amberlite (résine échangeuse d'anions) en fonction de la concentration en EDTA.	42
II.1	Variations de l'absorption X en fonction de l'énergie des rayons X incidents.	48
II.2	Principe de déplacement des ions en électrophorèse capillaire.	52
II.3	Schéma de purification de $^{231}\text{Pa}$ vis-à-vis de ses descendants.	55
II.4	Spectre $\gamma$ de $^{231}\text{Pa}$ et de ses descendants entre 100 et 500 keV avant et après purification.	55
II.5	Cellule EXAFS à compartiments de 200 $\mu\text{L}$ .	57
II.6	Schéma de séparation Th/Pa.	62



II.7	Spectre $\gamma$ d'une fraction éluée de $^{233}\text{Pa}$ entre 50 et 500 keV pour un temps de comptage de 100 secondes.	63
II.8	Formes cétohydrate et énol de la TTA.	65
II.9	Variations des coefficients D de la TTA en présence d'acide oxalique et de DTPA en fonction du temps d'agitation pour $\mu = 3 \text{ M}$ et $\theta = 25^\circ\text{C}$ .	68
II.10	Variations de D en fonction du temps d'agitation dans les conditions $\mu = 3 \text{ M}$ , $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$ , $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ , $\theta = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{DTPA}} = 5.10^{-3} \text{ M}$ .	69
III.1	Diagramme de répartition des espèces de l'acide oxalique en fonction du pH à $25^\circ\text{C}$ et $\mu = 3 \text{ M}$ .	76
III.2	Spectre d'absorption X au seuil $L_{\text{III}}$ de Pa(V) en présence d'acide oxalique ( $C_{\text{ox}} = 1 \text{ M}$ et $C_{\text{Pa}} = 1,24.10^{-2} \text{ M}$ ).	78
III.3	Spectres d'absorption des rayons X aux seuils $L_{\text{III}}$ de Pa(V), U(VI) et Np(V).	79
III.4a	Spectre EXAFS expérimental au seuil $L_{\text{III}}$ du protactinium et son ajustement relatif à l'échantillon B.	79
III.4b	TF associée à l'échantillon B et ajustement réalisé.	79
III.5	Modes de complexation "side-on" et "end-on" pour un oxalate bidentate.	81
III.6	Structure optimisée du complexe $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ par DFT.	82
III.7	Structures de $[\text{PaO}(\text{H}_2\text{O})_6]$ et $[\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ obtenues selon la fonctionnelle de densité RECP/PBE0.	84
III.8	Distances moyennes en Ångström observées entre les atomes constitutifs de l'oxalate et l'uranium, considéré ici équivalent au Pa, en phase solide.	84
III.9	Structure de $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ déterminée par mesure EXAFS (à gauche) et structure de $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ calculée avec 3 oxalates bidentates "side-on" (à droite).	85
III.10	Electrophérogramme en mode anionique de Pa(V) en présence d'acide oxalique ( $\mu = 1 \text{ M}$ ( $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$ ), $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ , $C_{\text{ox}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).	87

- III.11 Electrophérogramme en mode anionique de Pa(V) en présence d'acide oxalique ( $C_{ox} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ). 87
- III.12 Mobilités respectives des complexes de Pa(V), Np(V) et U(VI) formés en milieu acide oxalique 0,5 M. 88
- III.13 Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide oxalique ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{TTA} = 0,08 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$  et  $\theta = 40^\circ\text{C}$ ). 91
- III.14 Variations des coefficients de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration oxalate libre obtenus par R. Guillaumont et lors de ce travail ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $0,5 \text{ M} \leq [\text{H}^+] \leq 3 \text{ M}$ ,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{TTA} = 0,1 \text{ M}$  dans du benzène et  $C_{TTA} = 0,08 \text{ M}$  dans du toluène lors de ce travail). 92
- III.15 Variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide oxalique pour les trois concentrations de TTA étudiées ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ). 92
- III.16 Variation du coefficient D de Pa(V) en fonction de  $C_{TTA}$  pour différentes valeurs de concentrations totales d'acide oxalique ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ). 93
- III.17 Variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration d'oxalate libre pour les quatre concentrations de protons étudiées ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{TTA} = 0,08 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ). 95
- III.18 Variations du coefficient D de Pa(V) en fonction de  $[\text{H}^+]$  pour différentes valeurs de concentrations d'oxalate ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{TTA} = 0,08 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ). 95
- III.19 Variations du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide oxalique à différentes températures ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{TTA} = 0,08 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ ). 96
- III.20a Variations de  $(D_0/D)-1$  en fonction de la concentration totale d'acide oxalique ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{TTA} = 0,08 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$  et  $\theta = 10^\circ\text{C}$ ) et l'ajustement réalisé selon un polynôme d'ordre 3. 99
- III.20b Variations de  $(D_0/D)-1$  en fonction de la concentration totale d'acide oxalique ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{TTA} = 0,08 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ) et l'ajustement réalisé selon un polynôme d'ordre 3. 99

III.20c	Variations de $(D_0/D)-1$ en fonction de la concentration totale d'acide oxalique ( $\mu = 3 \text{ M}$ , $C_{\text{TTA}} = 0,08 \text{ M}$ , $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ et $\theta = 40^\circ\text{C}$ ) et l'ajustement réalisé selon un polynôme d'ordre 3.	99
III.20d	Variation de $[(D_0/D)-1]$ en fonction de la concentration totale d'acide oxalique ( $\mu = 3 \text{ M}$ , $C_{\text{TTA}} = 0,08 \text{ M}$ , $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ et $\theta = 50^\circ\text{C}$ ) et ajustement réalisé selon un polynôme d'ordre 3.	99
III.21	Variation de $\log\beta_{\text{app},1}$ en fonction de $1/T$ pour une force ionique de 3 M.	104
III.22	Variation de $\log\beta_{\text{app},2}$ en fonction de $1/T$ pour une force ionique de 3 M.	104
III.23	Variation de $\log\beta_{\text{app},3}$ en fonction de $1/T$ pour une force ionique de 3 M.	104
III.24	Diagramme de spéciation de Pa(V) en présence d'acide oxalique ( $\mu = 3 \text{ M}$ , $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ et $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).	107
IV.1	Diagramme de répartition des espèces de DTPA prises en compte selon les constantes de dissociation utilisées dans ce travail ( $\mu = 3 \text{ M}$ et $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).	116
IV.2	Spectres EXAFS enregistrés au seuil $L_{\text{III}}$ du protactinium, obtenus pour des échantillons de Pa(V) en milieu HCl et HCl/DTPA.	118
IV.3	Electrophérogramme en mode anionique de Pa(V) en présence de DTPA ( $\mu = 1 \text{ M}$ , $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$ , $C_{\text{DTPA}} = 0,01 \text{ M}$ , $C_{\text{Pa}} = 2,65 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ et $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).	119
IV.4	Structure optimisée du complexe Pa(DTPA) par DFT.	120
IV.5	Schéma du protocole d'étude de la réversibilité du partage de Pa(V).	124
IV.6	Variations des coefficients D obtenus en extraction directe et retour en fonction de la concentration totale de DTPA ( $\mu = 3 \text{ M}$ , $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$ , $C_{\text{TTA}} = 0,07 \text{ M}$ et $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).	125
IV.7	Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale de DTPA ( $\mu = 3 \text{ M}$ , $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ , $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$ et $\theta = 50^\circ\text{C}$ ).	125
IV.8	Variations du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale en DTPA pour différents sels de fond ( $\mu = 3 \text{ M}$ , $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ , $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$ et $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).	126

- IV.9 Variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration totale de DTPA pour les cinq concentrations de TTA étudiées ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ). 127
- IV.10 Variation du coefficient D de Pa(V) en fonction de  $C_{\text{TTA}}$  pour différentes valeurs de concentrations totales de DTPA ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ). 128
- IV.11 Variations du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale de DTPA à différentes températures ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$ ). 129
- IV.12 Variations de  $(D_0/D)-1$  en fonction de la concentration totale en DTPA ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$  et  $\theta = 50^\circ\text{C}$ ). 131
- IV.13 Variations de  $(D_0/D)-1$  en fonction de la concentration totale en DTPA ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$  et  $\theta = 10^\circ\text{C}$ ). 131
- IV.14a Variations du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale en DTPA à forces ioniques de 1 M et 0,25 M ( $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ). 133
- IV.14b Variations de D de Pa(V) en fonction de la concentration totale en DTPA à forces ioniques de 3 M, 0,5 M et 0,1 M ( $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ). 133
- IV.15a Variations de D de Pa(V) en fonction de la concentration totale en DTPA à une force ionique de 1 M pour différentes températures ( $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ M}$ ). 133
- IV.15b Variations de D de Pa(V) en fonction de la concentration totale en DTPA à une force ionique de 0,25 M pour différentes températures ( $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ M}$ ). 134
- IV.16a Variations de  $(D_0/D)-1$  en fonction de la concentration totale en DTPA ( $\mu = 0,25 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ M}$  et  $\theta = 37^\circ\text{C}$ ). 134
- IV.16b Variations de  $(D_0/D)-1$  en fonction de la concentration totale en DTPA ( $\mu = 0,25 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ M}$  et  $\theta = 50^\circ\text{C}$ ). 134
- IV.17 Variations de  $\log K + 32D_{\text{DH}}$  en fonction de la force ionique molale pour une température de  $25^\circ\text{C}$ . 136

IV.18	Variations de $\log K + 32D_{DH}$ en fonction de la force ionique molale pour une température de 37°C.	136
IV.19	Variations de $\log K + 32D_{DH}$ en fonction de la force ionique molale pour une température de 50°C.	136
IV.20	Variation de $\log \beta^0$ en fonction de $1/T$ .	139
IV.21	Diagramme de spéciation de Pa(V) en présence de DTPA ( $\mu = 3$ M, $[H^+] = 0,25$ M et $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).	140
B.1	Schéma de détermination de la force ionique molale d'un mélange ternaire.	161
D.1	Différentes vues de la structure de Pa(DTPA) optimisée par DFT.	165

## LISTE DES TABLEAUX

I.1	Constantes de formation des espèces hydrolysées de Pa(V).	28
I.2	Conditions expérimentales des études sur la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique.	31
I.3	Valeurs des constantes de complexation de Pa(V) par l'acide oxalique.	35
I.4	Conditions expérimentales des études menées sur la complexation de Pa(V) par l'acide citrique.	37
I.5	Conditions expérimentales des études sur la complexation de Pa(V) par différents acides carboxyliques menées par I. Galateanu.	39
I.6	Conditions expérimentales des études menées sur la complexation de Pa(V) par l'EDTA.	41
II.1	Temps d'agitation propre à chaque température pour les systèmes étudiés.	70
III.1	Constantes d'acidité et variations d'enthalpie libre standard relatives aux équilibres de dissociation de l'acide oxalique.	74
III.2	Constantes d'acidité de l'acide oxalique pour une force ionique $\mu = 3 \text{ M}$ ( $\text{NaClO}_4$ 2,5 M + $\text{HClO}_4$ 0,5 M) et différentes températures.	75
III.3	Paramètres d'ajustement des spectres EXAFS enregistrés au seuil $L_{III}$ de Pa, obtenus sur les échantillons 1 et 2.	80
III.4	Distances interatomiques en Ångström dans la structure de $[\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ calculées selon deux modèles de chimie quantique et déterminées par mesures EXAFS.	83
III.5	Distances U-O et U-C observées en phase solide de composés d'uranium(VI)-oxalate pour les modes de coordination "side-on" et "end-on" et données EXAFS relatives au complexe $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ .	85
III.6	Constantes apparentes de formation des oxalato complexes de Pa(V).	100
III.7	Valeurs des constantes apparentes de complexation d'actinides à différents degrés d'oxydation par l'acide oxalique.	101

III.8	Grandeurs thermodynamiques associées aux équilibres de formation des complexes oxalate de Pa(V).	105
III.9	Grandeurs thermodynamiques associées aux équilibres successifs de formation $K_{app,i}$ des complexes oxalate de Pa(V).	105
IV.1	Constantes associées aux équilibres acido-basiques de DTPA à 25°C.	114
IV.2	Paramètres d'ajustement TIS concernant les équilibres de dissociation du DTPA déterminés à une force ionique variant de 0,3 M à 5 M NaClO <sub>4</sub> et 25°C.	115
IV.3	Distances interatomiques en Ångström dans la structure de Pa(DTPA) calculées selon la fonctionnelle B3LYP.	121
IV.4	Constantes de complexation apparentes de Pa(V) par DTPA.	131
IV.5	Constantes de formation de Pa(DTPA) pour différentes valeurs de températures et forces ioniques.	132
IV.6	Constantes de complexation de Pa(V) par le DTPA à force ionique nulle et valeurs des paramètres d'ajustement TIS $\Delta\epsilon$ aux différentes températures.	135
IV.7	Constantes de complexation de certains actinides à différents degrés d'oxydation par le DTPA.	138
IV.8	Grandeurs thermodynamiques standard associées à la formation du complexe Pa(DTPA) à 25°C.	139
Ccl.1	Valeurs des constantes de complexation de Pa(V) par les ions fluorure, l'EDTA, le DTPA et l'acide oxalique.	148
B.1	Valeurs des paramètres de calcul de masse volumique d'une solution aqueuse de HClO <sub>4</sub> et NaClO <sub>4</sub> déterminés par O. Söhnle et P. Novotny.	161
B.2	Exemple de calcul de la force ionique molale pour une température de 25°C.	162
C.1	Valeurs pK <sub>a</sub> du DTPA pour différentes forces ionique et températures.	163
D.1	Valeurs des distances entre Pa(V) et tous les atomes constitutifs de DTPA (excepté les hydrogènes) dans la structure de Pa(DTPA) optimisée par DFT.	166

# **INTRODUCTION**





## Introduction

Depuis quelques années, le protactinium suscite un regain d'intérêt en raison de l'implication de cet élément dans les réacteurs à combustible thorium, qui font partie des scénarios envisagés pour répondre aux besoins énergétiques du futur. Le protactinium est en effet produit sous forme de l'isotope  $^{233}\text{Pa}$  selon la réaction :  $^{232}\text{Th} (n,\gamma) ^{233}\text{Th} (\beta^-, 22 \text{ min}) \rightarrow ^{233}\text{Pa} (\beta^-, 27,4 \text{ j}) \rightarrow ^{233}\text{U}$ . C'est donc un intermédiaire dans la production de l'isotope fissile  $^{233}\text{U}$ . Par ailleurs, la réaction parasite  $(n, 2n)$  sur  $^{232}\text{Th}$  conduit à la formation de l'isotope radiotoxique  $^{231}\text{Pa}$ , émetteur  $\alpha$  de 32760 ans de période.

Dans la perspective d'un stockage des déchets générés par ce type de réacteurs, l'élément protactinium joue donc 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, l'acide oxalique peut être formé par dégradation thermique de matière organique et la présence d'une quantité non négligeable d'acide oxalique a été mise en évidence dans des eaux de surfaces ou souterraines [00GAM].

Dans la perspective du retraitement du combustible généré par les réacteurs à base thorium, le comportement du protactinium vis-à-vis des molécules complexantes utilisées, telles que le DTPA (l'acide diéthylènetriaminepentaacétique), doit pouvoir être modélisé [07NIL]. De plus, selon des études menées sur l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) et NTA (acide nitrilotriacétique) dans un simulant de déchets nucléaires, la dégradation radiolytique de ces molécules, selon des expositions allant de 0 à  $7,5 \cdot 10^6$  R, conduirait, en partie, à la formation d'acide oxalique [99TOS] [05TOS].

En cas de contamination interne, il s'avère nécessaire de comprendre et prédire le comportement du protactinium en milieu biologique ainsi que de définir un procédé de décorporation. La composition du corps humain en molécules organiques est extrêmement complexe. Néanmoins, la présence d'acide oxalique y est notable [92HAR]. Un décorporant pouvant être utilisé en cas de contamination interne par les actinides est le DTPA. Il est utilisé pour la décorporation de cations de charge  $\geq +3$  avec une affinité pour les cations divalents moindre par rapport à l'EDTA [84PAO] [05HUM].

Enfin, l'étude du protactinium(V) possède un intérêt fondamental quant à la compréhension des actinides. En effet, Pa(V), de configuration électronique  $[Rn] 5f^0$ , voit ses orbitales 5f directement impliquées dans la formation des orbitales moléculaires [01STR]. De ce fait, la compréhension du mode de complexation, de coordination et de réactivité renseignerait sur la série des actinides et des orbitales 5f.

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  $pH = 0$  ( $PaO(OH)^{2+}$ ) [74MUX].

Cette tendance très marquée vis-à-vis de l'hydrolyse est à l'origine d'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 à un degré d'oxydation élevé ( $> IV$ ) est l'absence de la liaison linéaire transdioxo dans les espèces impliquant le protactinium. Ainsi, dans certains milieux acides, l'existence d'une bande d'absorption intense en spectroscopie UV-Vis vers 205 nm a été attribuée à une liaison monooxo  $Pa=O$  [60GUI] [63BRO]. 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. Plus récemment, cette liaison a été mise en évidence par Spectroscopie d'Absorption des rayons X [05LEN] [07GIAb].

Le présent travail est axé sur l'étude des propriétés de Pa(V) en milieu acide en présence d'acide oxalique et de DTPA selon une double approche, thermodynamique et structurale. L'étude structurale a été réalisée par spectroscopie d'absorption X et électrophorèse capillaire

et complétée par des calculs de chimie quantique de type DFT (density functional theory). L'étude thermodynamique a été réalisée par l'intermédiaire de la méthode d'extraction par solvant.

En raison de l'instabilité des solutions concentrées de protactinium, l'étude thermodynamique a été réalisée avec l'élément à l'échelle des traces ( $C_{\text{Pa}} < 10^{-10}$  M, isotope  $^{233}\text{Pa}$ ), ce qui permet de s'affranchir des phénomènes de polymérisation mais limite le choix des techniques expérimentales. L'étude structurale a été réalisée avec l'élément à l'échelle pondérable en utilisant l'isotope  $^{231}\text{Pa}$ .

Ce rapport est divisé en 4 parties. La première partie rassemble des données bibliographiques sur les propriétés chimiques du protactinium(V) en solution aqueuse. La seconde partie est focalisée sur les outils théoriques et expérimentaux utilisés dans de ce travail. Les troisième et quatrième chapitres sont consacrés à l'intégralité de l'étude de la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique et le DTPA respectivement.



# **CHAPITRE I – BIBLIOGRAPHIE**



## Chapitre I

### Bibliographie

#### I.1. Généralités sur le protactinium

Dans la classification périodique, le radioélément protactinium, de numéro atomique  $Z = 91$  et de masse atomique 231,04, se situe dans le groupe 5 entre le thorium et l'uranium [06MYA]. Cette masse atomique reflète la prépondérance des isotopes naturels  $^{231}\text{Pa}$  et  $^{234}\text{Pa}$ . L'isotope  $^{231}\text{Pa}$ , émetteur  $\alpha$  de période radioactive de 32760 ans, est issu de la chaîne naturelle  $4n + 3$  dont le père est  $^{235}\text{U}$  [96FIR]. Une partie est représentée figure I.1. L'isotope  $^{231}\text{Pa}$  peut être obtenu en quantité pondérable mais cela nécessite le retraitement de plusieurs tonnes d'uranium [06MYA]. A titre d'exemple, N. Jackson *et al.* ont retraité 60 tonnes de résidus d'un procédé à base d'éther d'extraction de l'uranium pour récupérer 127 mg de  $^{231}\text{Pa}$  [60JAC]. L'isotope  $^{231}\text{Pa}$  peut être aussi préparé artificiellement, par la réaction  $^{232}\text{Th} (n,2n) ^{231}\text{Pa}$ , réaction parasite en réacteur à combustible thorium. D'autres isotopes présentent un intérêt en radiochimie en raison de leur période et de leur mode de désintégration :  $^{230}\text{Pa}$ ,  $^{234}\text{Pa}$  et  $^{233}\text{Pa}$ . Ils sont (ou ont été) utilisés à l'échelle des traces.

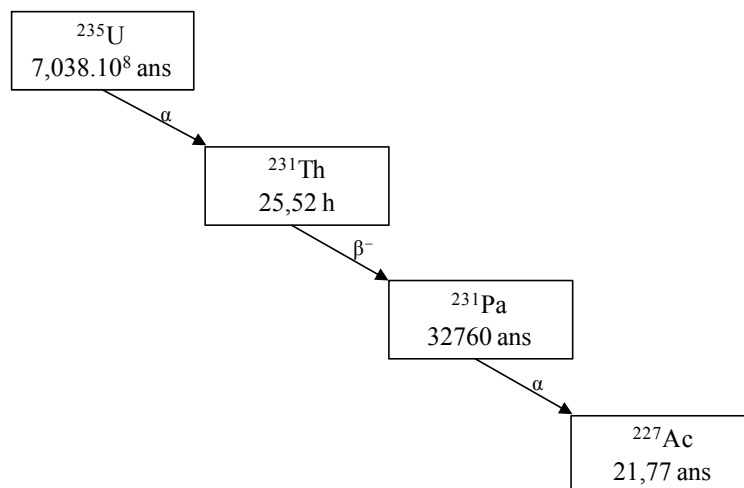


Figure I.1 – Schéma de décroissance des premières désintégrations de la chaîne  $4n + 3$ .



- l'isotope  $^{230}\text{Pa}$ , est produit par irradiation de  $^{232}\text{Th}$  avec un faisceau de protons par réaction  $^{232}\text{Th} (p,3n) ^{230}\text{Pa}$ . C'est un émetteur  $\beta^-$  de 17,7 jours de période dont le descendant direct est  $^{230}\text{U}$ . Il est utilisé pour des expériences de chimie à l'échelle des traces [97MON] [06MYA]. Néanmoins, en raison d'un taux élevé de conversion interne (90%), son rendement en  $\beta^-$  (10%) est faible.

- l'isotope  $^{234}\text{Pa}$  provient de la chaîne radioactive naturelle  $4n + 2$ , de père  $^{238}\text{U}$  [96FIR]. Une partie de la chaîne  $4n + 2$  est représentée sur la figure I.2. C'est un isotope naturel du protactinium, émetteur  $\beta^-$  de période 6,658 h [96FIR]. Son schéma de désintégration fait intervenir l'isotope  $^{234m}\text{Pa}$  (émetteur  $\beta^-$  de 1,175 min). Sa période radioactive est courte et son spectre de raies  $\gamma$  est de faible intensité [06MYA].

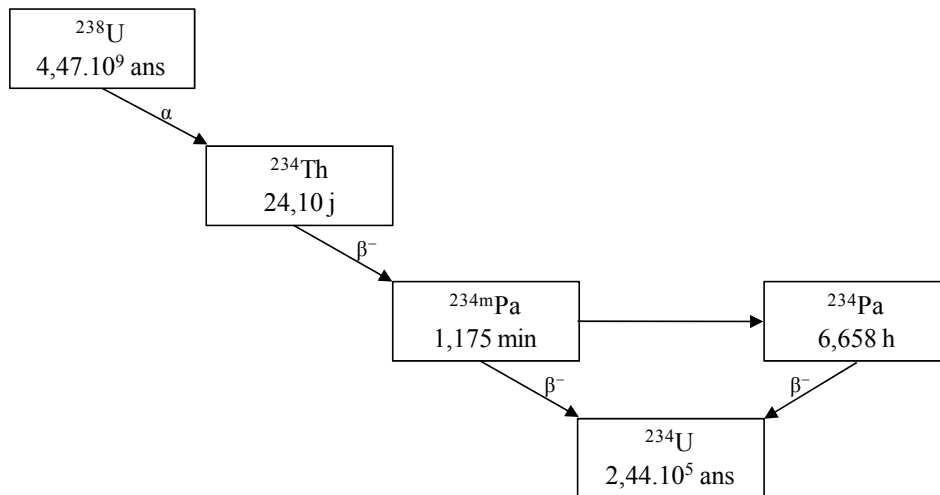


Figure I.2 – Schéma de décroissance des premières désintégrations de la chaîne  $4n + 2$ .

- l'isotope  $^{233}\text{Pa}$  est obtenu par irradiation neutronique de  $^{232}\text{Th}$  selon :  $^{232}\text{Th} (n, \gamma) ^{233}\text{Th} (\beta^-, 22 \text{ min}) \rightarrow ^{233}\text{Pa} (\beta^-, 27,4 \text{ j})$  qui par décroissance conduit à l'isotope fissile  $^{233}\text{U}$ . Il possède une période radioactive plus longue que celle de  $^{230}\text{Pa}$  et  $^{234}\text{Pa}$  et un spectre de raies  $\gamma$  mieux résolu que l'isotope  $^{234}\text{Pa}$  [06MYA].  $^{233}\text{Pa}$  est anciennement un isotope naturel provenant de la chaîne de désintégration disparue  $4n + 1$ , de père  $^{237}\text{Np}$  (émetteur  $\alpha$  de période  $2,14.10^6$  ans). Cette chaîne est aujourd'hui recréée en réacteur par capture neutronique de  $^{238}\text{U}$  [96FIR].

Le protactinium, se caractérise par la configuration électronique fondamentale  $[\text{Rn}] 7s^2 5f^2 6d^1$ . Il se trouve principalement aux degrés d'oxydation (IV) et (V) en solution et à l'état

solide. Au degré d'oxydation le plus stable, +5, sa configuration électronique est  $5f^0$ . Le protactinium(V) pourrait avoir ses orbitales  $5f$  vides directement impliquées dans la formation d'orbitales moléculaires, conduisant aux liaisons chimiques.

Le potentiel standard du couple Pa(V)/Pa(IV) a été établi à  $-0,29 \pm 0,03$  V/ENH en milieu HCl 6 M en utilisant l'isotope  $^{233}\text{Pa}$  à  $C_{\text{Pa}} = 10^{-10}$  M [62HAI]. Les auteurs suivent l'évolution de l'extraction de Pa(V) en fonction du potentiel de la solution imposé par les couples  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  utilisés pour réduire Pa(V) en Pa(IV). Dans la littérature sont aussi reportées des méthodes de réduction par d'autres réducteurs chimiques tels que l'amalgame de Zn ou  $\text{CrCl}_2$  [06MYA]. Néanmoins, même si Pa(IV) peut être présent en solution par réduction chimique ou électrochimique, le protactinium au degré d'oxydation +4 est instable et s'oxyde en Pa(V) en présence d'oxygène atmosphérique.

Le protactinium, le niobium et le tantale, éléments de la colonne 5 du tableau périodique, présentent quelques analogies de comportement. Tous sont stables au degré d'oxydation (V). Le tantale, comme le Pa, a une forte tendance à l'hydrolyse, la polymérisation et la sorption sur tout support solide. De plus, en milieu halogéné, ces trois éléments forment des complexes similaires (halogénés ou oxo-halogénés)  $\text{PaF}_7^{2-}/\text{TaF}_7^{2-}$  et  $\text{PaOCl}^{2+}/\text{NbOCl}^{2+}$  [58BOU]. A l'inverse, analogie est faite entre Pa(IV) et les An(IV) plutôt que Nb(IV) et Ta(IV). Cette analogie peut s'expliquer par le fait que Pa(IV) possède 1 électron  $5f$  (configuration électronique  $[\text{Rn}] 5f^1$ ) contrairement à Nb(IV) et Ta(IV), éléments de transition, de configurations électroniques respectives  $[\text{Kr}] 4d^1$  et  $[\text{Xe}] 5d^1$ .

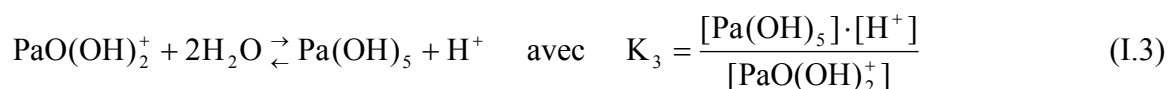
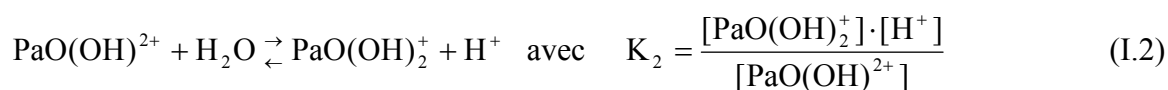
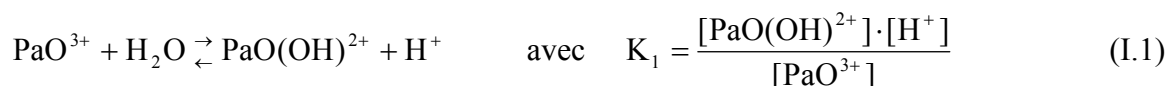
Les propriétés décrites par la suite seront limitées à celles de Pa(V). Les études sur Pa(V) sont difficiles à mettre en place car le comportement de cet élément dépend de sa concentration, de l'acidité, l'âge de la solution ou encore du mode de préparation. De ce fait, les études de Pa(V) ont principalement été menées à l'échelle des traces ( $C_{\text{Pa}} < 10^{-10}$  M) afin de s'affranchir de ces problèmes ainsi que de la polymérisation, en présence de complexants forts et avec des solutions stocks en milieu très acide afin de limiter la présence de colloïdes.

## I.2. Protactinium en milieu non complexant : hydrolyse

Il est peu vraisemblable de considérer l'existence de l'espèce  $\text{Pa}^{5+}$  en solution. Par analogie avec le comportement des actinides au degré d'oxydation +5, le protactinium(V) a pendant longtemps été considéré comme présent sous la forme  $\text{PaO}_2^+$  [68GUIb]. Cette idée a été ensuite abandonnée au profit de l'existence d'espèces hydrolysées du protactinium de la forme  $\text{Pa}(\text{OH})_n^{(5-n)+}$  où  $n = 2, 3, 4$  ou  $4, 5$  [61SHE] [68GUIb]. En effet, l'espèce  $\text{PaO}^{3+}$  existerait pour

des concentrations de HClO<sub>4</sub> supérieures à 10 M mais son existence n'a jamais été démontrée [68GUIb] [74MUX]. L'hydrolyse du protactinium a été étudiée en phase aqueuse perchlorique (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), car ces ions sont considérés comme très peu complexants, à l'échelle des traces et par la méthode d'extraction par solvant [66GUI] [66LIL] [03JAU]. De ce fait, les espèces sont définies à 1 molécule d'eau près.

La première espèce hydrolysée de Pa(V) serait Pa(OH)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, équivalente à PaO(OH)<sup>2+</sup>. Cette dernière écriture sera préférée car le motif Pa=O est parfois conservé en présence de complexant [66GUI] [68GUIb] [74MUX] [07GIAa]. Cette espèce est observée dès pH = 0 en milieu perchlorique. Pa(V) a le même comportement en milieu HNO<sub>3</sub> de concentration inférieure à 0,5 M et HCl 1 M qu'en milieu HClO<sub>4</sub> de même acidité [74MUX]. L'augmentation du pH entraîne l'apparition d'autres espèces hydrolysées du protactinium(V), PaO(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> (ou d'écriture équivalente Pa(OH)<sub>4</sub><sup>+</sup>) et Pa(OH)<sub>5</sub>. Les équilibres de formation des espèces hydrolysées de Pa(V) sont les suivants :



Les quelques constantes relatives aux équilibres (I.1) à (I.3) disponibles dans la littérature sont regroupées dans le tableau I.1.

I (mol.L <sup>-1</sup> )	T (°C)	logK <sub>2</sub>	logK <sub>3</sub>	Référence
3 (LiClO <sub>4</sub> + HClO <sub>4</sub> )	25	-1,05		[66GUI]
5 (NaClO <sub>4</sub> )	20		-5 ± 1	[66LIL]
3 (LiClO <sub>4</sub> + HClO <sub>4</sub> )	25	-1,05	-5,55	[68GUIb] [74MUX]
3 (NaClO <sub>4</sub> + HClO <sub>4</sub> ) → 0 (SIT)	25	-2,00 ± 0,15 -1,24 ± 0,02	-5,80 ± 0,30 -7,03 ± 0,15	[03JAU]

Tableau I.1 – Constantes de formation des espèces hydrolysées de Pa(V) associées aux équilibres (I.2) et (I.3).

La figure I.3 présente la répartition des espèces hydrolysées de Pa(V) selon les constantes proposées par C. Jaussaud [03JAU].

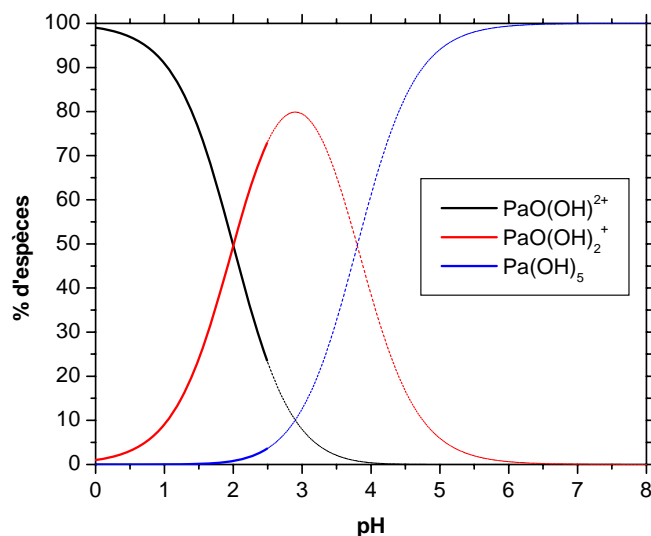


Figure I.3. – Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de Pa(V) pour une température de 25°C à une force ionique de 3 M (NaClO<sub>4</sub> + HClO<sub>4</sub>).

Pour des valeurs supérieures à  $\text{pH} = 2,5$ , la répartition des espèces est sujette à controverse du fait de la grande incertitude sur la constante de complexation  $K_3$  [07VIT]. De ce fait, les courbes sont représentées en pointillés sur la figure I.3. A noter aussi que ce diagramme de spéciation n'est valable que pour l'échelle des traces car ici, la polymérisation n'est pas prise en compte. La sensibilité à l'hydrolyse de Pa(V), déjà sous la forme de  $\text{PaO(OH)}_2^{2+}$  à  $\text{pH} = 0$ , est similaire à celle des actinides au degré d'oxydation IV [03GUI]. En comparaison, la première espèce hydrolysée de Np(V) apparaît vers  $\text{pH} = 10-11$  et celle de U(VI) vers  $\text{pH} = 3$  [03GUI]. La première espèce hydrolysée de Pu(IV) apparaît dès  $\text{pH} = 0$  mais, selon les conditions expérimentales, il est possible d'observer la présence de l'ion aquo  $\text{Pu}^{4+}$  [03GUI].

A l'échelle des traces, la conservation de solution de protactinium(V) s'est avérée possible en milieu acide très concentré ( $> 6 \text{ M}$ ). Cette acidité permet de s'affranchir de la présence de radiocolloïdes et donc de garantir l'homogénéité des solutions. En présence de quantité pondérable d'élément, un phénomène de polymérisation, difficile à maîtriser expérimentalement, entraîne une instabilité des solutions du point de vue thermodynamique. Quelques études sur la polymérisation par extraction par solvant, filtration et spectrophotométrie sont décrites dans la littérature [66GUI] [66SUZ] [68GUIb]. En étudiant

le partage de Pa(V) par extraction par solvant (thényltrifluoroacétone dissoute dans du benzène), R. Guillaumont et S. Suzuki *et al.* ont constaté que la concentration en Pa(V) n'avait pas d'influence sur le partage de l'élément tant que celle-ci était inférieure à  $10^{-6}$  M [66GUI] [66SUZ]. Au dessus de cette limite, R. Guillaumont a constaté une diminution du coefficient de distribution de Pa(V) pour des acidités faibles ( $< 0,2$  M), qu'il a corrélée à la formation d'agrégats [66GUI]. S. Suzuki *et al.* observent une augmentation de la proportion de protactinium récupérée sur filtre (membranes de pores  $< 250$  nm) lorsque  $C_{Pa} = 10^{-5}$  M par rapport à  $C_{Pa} \leq 10^{-6}$  M, qu'ils attribuent à la polymérisation du protactinium et la formation d'agrégats [66SUZ]. En spectrophotométrie d'absorption, l'absorbance vers 235-245 nm augmente avec la concentration de Pa(V) en milieu perchlorique. Cette observation a été corrélée à la présence de groupements Pa–O–Pa et donc à la formation de polymères de protactinium [66GUI] [68GUIb]. Plus récemment, la polymérisation d'échantillons préparés en milieu HCl 10 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 M a été observée par Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) [07GIAa]. Cette polymérisation a pu être favorisée par le mode de préparation et/ou le temps écoulé entre la préparation et l'analyse des échantillons.

Pour tenter de s'affranchir des phénomènes de polymérisation, le choix d'un complexant fort pour l'étude expérimentale est primordial. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à des ligands de type acide polycarboxylique et acide polyaminocarboxylique.

### **I.3. Protactinium en présence de ligands organiques**

Les ligands organiques utilisés lors d'études sur la complexation du protactinium sont principalement des acides carboxyliques et hydroxycarboxyliques (oxalique, citrique, tartrique,...). Quelques études impliquant des  $\beta$ -dicétones (TTA, acétylacétone,...) et autres composés (CCl<sub>3</sub>COOH, ...) sont également disponibles. Ce paragraphe expose les études sur la complexation du protactinium par des acides carboxyliques ainsi que par l'EDTA, décrites dans la littérature.

#### **I.3.1. Acide oxalique**

Dans la littérature, l'identification des complexes oxalate de Pa(V) et la détermination de leur constante de formation, résultent d'expériences d'extraction par solvant et de chromatographie d'échange d'ions en statique, avec l'élément à l'échelle des traces [59CAS] [66GUI] [66GAL] [68CAR] [71ROZ]. Selon les conditions opératoires, des complexes

d'ordre 1 à 4, voire des dimères, ont été observés. Mais les conclusions tirées par certains auteurs sont parfois discutables.

Les informations relatives aux conditions expérimentales et aux complexes mis en évidence par ces auteurs sont regroupées dans le tableau I.2.

Technique utilisée	Conditions expérimentales	Ordre des complexes	Référence
Extraction par solvant (diisobutylcarbinol)	$2,5 \leq \mu \leq 2$ (HCl + H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) [H <sup>+</sup> ] = 2 M $0 \leq C_{ox} \leq 0,5$ M	1 à 4	[59CAS]
Extraction par solvant (benzène + thénoltrifluoroacétone)	$\mu = 3$ M (LiClO <sub>4</sub> + HClO <sub>4</sub> ) $1 \leq [H^+] \leq 3$ M $0 \leq C_{ox} \leq 3 \cdot 10^{-2}$ M $\theta = 25^\circ\text{C}$	1 à 2	[66GUI]
Chromatographie d'échange d'ions en statique (résine échangeuse de cations)	$\mu = 0,25$ M $0,65 \leq \text{pH} \leq 0,80$ $10^{-4} \leq C_{ox} \leq 0,7$ M $\theta = 25^\circ\text{C}$	1 à 2	[66GAL]
Sorption sur silicagel	$1 \leq \mu \leq 6$ M (HNO <sub>3</sub> ) $1 \leq [H^+] \leq 6$ M $10^{-2} \leq C_{ox} \leq 0,15$ M	1 à 3	[66DAV]
Extraction par solvant (benzène + thénoltrifluoroacétone)	$\mu = 3$ M (LiClO <sub>4</sub> + HClO <sub>4</sub> ) $10^{-3} \leq [H^+] \leq 3$ M $0 \leq C_{ox} \leq 0,1$ M $\theta = 25^\circ\text{C}$	1 à 3	[68CAR]
Chromatographie d'échange d'ions en statique (résine échangeuse de cations)	$\mu = 1$ M (NaClO <sub>4</sub> + HClO <sub>4</sub> ) $0,4 \leq [H^+] \leq 1$ M $2,5 \cdot 10^{-2} \leq C_{ox} \leq 0,1$ M	1 à 2	[71ROZ]

Tableau I.2 – Conditions expérimentales des études sur la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique.

I. Galateanu a établi les variations de  $K_d$  (coefficient de distribution de Pa(V)) sur résine échangeuse de cations et d'anions en fonction de la concentration d'acide oxalique  $C_{ox}$ , à force ionique 0,25 M et à 25°C [66GAL]. La nature du milieu électrolytique n'est pas spécifiée et le pH, non constant, était compris entre 0,65 et 0,8, c'est-à-dire une zone où prédomine l'espèce non dissociée  $H_2C_2O_4$ . Sur échangeur de cations, la diminution des valeurs de  $K_d$  avec l'augmentation de  $C_{ox}$ , illustrée figure I.4, est corrélée, par l'auteur, à la formation de complexes de faible charge positive et à la formation de dimères de Pa. Dans les mêmes conditions de phase aqueuse, la sorption sur échangeur d'anions n'apparaît significative que pour  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M} < C_{ox} < 0,1 \text{ M}$ . L'auteur conclut à la présence de complexes chargés négativement. Il semble peu probable, à l'échelle des traces, que la formation de dimères chargés positivement soit favorisée à la suite de la formation de complexes chargés négativement. Par suite, les constantes de stabilité des complexes formés n'ont pas été considérées plus avant dans cette étude bibliographique.

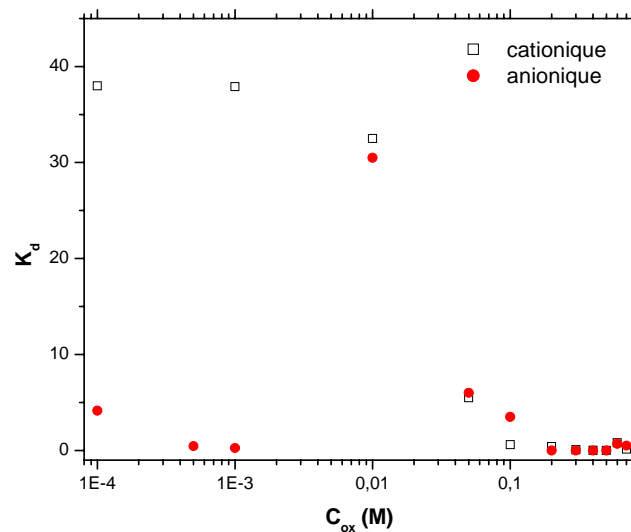


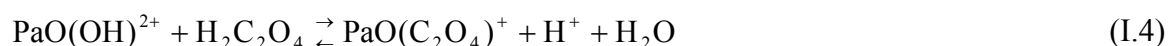
Figure I.4 – Variations du coefficient de distribution  $K_d$  de Pa(V) sur Dowex-50 et Amberlite (résine échangeuse d'anions) en fonction de la concentration d'acide oxalique [66GAL].

A.V. Davydov *et al.* ont étudié le comportement de Pa(V) vis-à-vis du silicagel en milieu  $HNO_3$  et  $HNO_3/H_2C_2O_4$ , avec  $1 < C_{HNO_3} < 6 \text{ M}$  et  $0,01 \text{ M} < C_{ox} < 0,15 \text{ M}$  [66DAV]. Les

auteurs constatent une diminution de l'ordre maximum du complexe formé : ordres 3, 2 et 1 respectivement quand  $C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ M}$ ,  $3 \text{ M}$  et  $4 \text{ M}$ . Ils considèrent ainsi la complexation d'un complexe nitrato de protactinium par l'acide oxalique et n'excluent pas la présence de groupement  $\text{NO}_3$  dans le complexe formé.

A. T. Casey et A. G. Maddock, dans une étude comparative sur le comportement des éléments Nb, Ta et Pa, présentent une courbe d'extraction de Pa(V) par le diisobutylcarbinol (DIBC), d'une phase aqueuse constituée d'un mélange HCl 2 M/ acide oxalique de concentration variable (jusqu'à 0,5 M) [59CAS]. Le DIBC est un alcool ; l'extraction procède donc par solvatation. Mais le caractère basique de ce type d'extractant est à l'origine de l'extraction de HCl qui s'accompagne de la formation d'une paire d'ions ; l'extraction par DIBC serait alors équivalente à un échange d'anions. De plus, l'extraction de HCl entraîne une modification de l'acidité de la phase aqueuse. A.T. Casey *et al.* ont montré qu'après deux pré-équilibres, cette modification ne devenait significative qu'aux concentrations de HCl supérieures à 4 M. Ce phénomène peut donc être négligé dans le milieu mixte HCl/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Dans ce milieu, la courbe d'extraction présente un maximum vers  $C_{\text{ox}} = 0,05 \text{ M}$ . Selon les auteurs, il y aurait extraction d'un complexe mixte  $\text{PaCl}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$ , alors que les complexes d'ordre supérieur  $\text{Pa}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^-$  et  $\text{Pa}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{3-}$  resteraient en phase aqueuse.

L'extraction de Pa(V) de mélanges  $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  par un agent chélatant (thénoltrifluoroacétone) a fait l'objet d'une étude approfondie de R. Guillaumont [66GUI]. Les courbes de partage de Pa(V) ont été établies en fonction de la concentration d'extractant, de l'acidité et de la concentration de ligand, à force ionique et température constantes. L'analyse des variations logarithmiques de D et la caractérisation, au préalable, des formes hydrolysées de Pa(V) a permis à l'auteur de conclure à l'existence des deux complexes oxalates  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$  et  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  dans le milieu  $\text{HClO}_4$  3 M/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formés selon les équilibres :



Les constantes associées déterminées par l'auteur, sont  $\log\beta_1 = 2,2$  et  $\log\beta_2 = 4,7 \pm 0,1$ . Les travaux de R. Guillaumont seront présentés plus en détail au chapitre III.

J. P. Carrère a poursuivi le travail de R. Guillaumont en explorant un domaine d'acidité allant de 3 M à  $10^{-3} \text{ M}$  afin d'étudier la complexation de l'espèce  $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$  par l'acide



oxalique [68CAR]. Il a, de ce fait, conservé le système d'étude en utilisant l'extraction par solvant avec formation de chélate par la TTA (thénoltrifluoroacétone) où la phase aqueuse est constituée de  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  et  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . J. P. Carrère a mis en évidence la formation d'un complexe (1:3) que R. Guillaumont n'avait pas identifié lors de son travail (Eq. I.6) [66GUI].



Les constantes associées aux équilibres (I.4) à (I.6) déterminées par J.P. Carrère sont respectivement  $\log\beta_1 = 2,3$ ,  $\log\beta_2 = 4,3$  et  $\log\beta_3 = 4,5$ .

N. A. Rozenkevich *et al.* ont étudié le comportement de Pa(V) en présence d'acide oxalique par chromatographie d'échange d'ions sur résine cationique à une force ionique de 1 M constituée d'un mélange  $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$  [71ROZ]. La température mise en jeu n'est toutefois pas mentionnée. Les variations du  $K_d$  de Pa(V) en fonction de la concentration d'acide oxalique sont représentées sur la figure I.5.

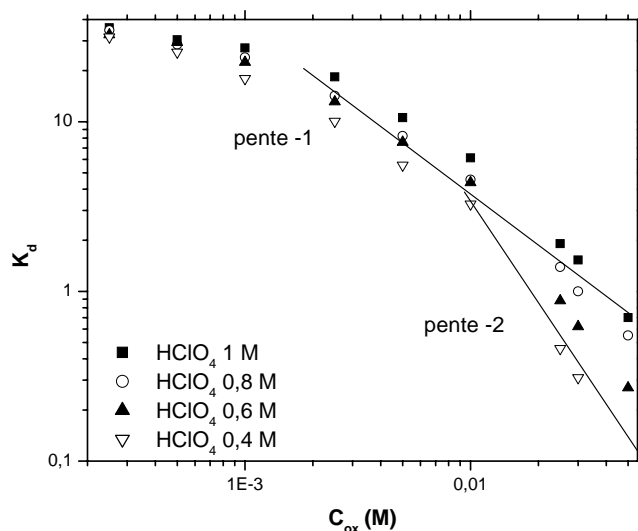


Figure I.5 – Variations du coefficient de distribution  $K_d$  de Pa(V) sur KU-2 (résine échangeuse de cations) en fonction de la concentration totale en acide oxalique [71ROZ].

N. A. Rozenkevich *et al.* concluent à la formation de 2 oxalato complexes de Pa(V) selon des équilibres de réaction identiques à ceux de R. Guillaumont (Eq. I.4 et I.5). Les constantes

de formation de ces 2 complexes déterminées par les auteurs sont  $\log\beta_1 = 2,79 \pm 0,03$  et  $\log\beta_2 = 3,93 \pm 0,01$ .

L'influence de la température sur la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique n'a fait l'objet d'aucune étude. Il n'y a donc pas, dans la littérature, de grandeurs thermodynamiques liées à ces équilibres de complexation. Les valeurs des constantes de complexation selon les équilibres (I.4) à (I.6) sont répertoriées dans le tableau I.3.

T (°C)	log $\beta$			Référence
	Equilibre I.4	Equilibre I.5	Equilibre I.6	
25	2,18	4,70		[66GUI]
25	2,28	4,30	4,45	[68CAR]
	$2,79 \pm 0,03$	$3,93 \pm 0,01$		[71ROZ]

Tableau I.3 – Valeurs des constantes de complexation de Pa(V) par l'acide oxalique.

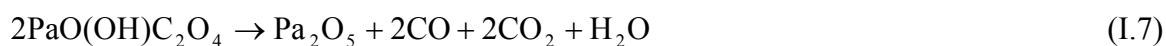
Le comportement de Pa(V) en présence d'acide oxalique a fait l'objet de quelques études avec des quantités pondérables d'élément (isotope  $^{231}\text{Pa}$ ) [62MIR] [66MUX] [67MUX] [69DAV].

C. Ferreira de Miranda *et al.* ont étudié le comportement électrochimique du protactinium(V) ( $C_{\text{Pa}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$  M) par polarographie en milieu acide oxalique 0,5 M [62MIR]. Les auteurs ont observé une vague à  $E_{1/2} = -1,75$  V/ECS qu'ils attribuent à la réduction de Pa(V) en Pa(IV). Par la suite, R. Muxart *et al.* ont émis l'hypothèse que cette vague serait due à la décharge catalytique de l'ion oxalate [74MUX].

L'étude de l'évolution du spectre UV-Visible de Pa(V) par A.V. Davydov *et al.* en fonction du pH et des concentrations d'acide oxalique et de protactinium [69DAV] est centrée sur la région 230-340 nm. Les concentrations explorées sont :  $C_{231\text{Pa}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$  à  $2,1 \cdot 10^{-4}$  M,  $C_{\text{ox}} = 5 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M et  $1,9 \leq \text{pH} \leq 10,4$  (où le pH est ajusté par ajouts de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Le spectre de Pa(V) en milieu  $\text{HClO}_4$  concentré, ne comporte pas de bandes d'absorption caractéristiques mais une décroissance monotone de l'absorbance à partir de 300 nm. Le spectre de Pa(V) en présence d'acide oxalique ne comporte pas non plus de bandes caractéristiques. Les auteurs observent une augmentation de l'absorbance avec la concentration de Pa(V) et d'acide oxalique aux longueurs d'ondes inférieures à 300 nm

[69DAV]. Mais leurs conclusions sont basées sur l'analyse des bandes à 240 et 270 nm qu'ils observent dans l'acide oxalique seul. Au cours de cette étude, les auteurs ont constaté la précipitation d'un composé de Pa(V) pour des pH supérieurs à 4.

Un précipité d'oxalate de Pa(V) a été obtenu par addition d'acide chlorhydrique 1 M à une solution oxalique à  $C_{Pa} = 0,16$  M [66MUX]. Après détermination de la composition chimique du précipité, les auteurs ont conclu à la présence d'une molécule d'oxalate par atome de protactinium et à l'absence de chlorure dans le complexe. La composition proposée est :  $PaO(OH)C_2O_{4,x}H_2O$  où  $2 < x < 4$  [66MUX] [67MUX]. L'analyse par DRX n'a pas pu être exploitée en raison de l'absence d'une phase cristalline [67MUX]. L'analyse thermique a montré la décomposition du composé selon l'équation I.7 à la température de 335-340°C suivie d'une possible organisation cristalline de  $Pa_2O_5$  exothermique vers 570-580°C [67MUX].



Les auteurs concluent, au vu des spectres infrarouge et de réflexion diffuse, à la présence d'eau à l'état libre, ou très peu liée, ainsi qu'à la présence de groupements dimères Pa-O-Pa, les amenant à considérer le composé formé comme un polymère [67MUX]. Les composés suggérés par les auteurs sont présentés sur la figure I.6. Ces composés comportent des oxalates bidentate et ne comportent pas de groupement Pa=O. Dans l'un des composés proposés, les auteurs suggèrent la présence de liaisons Pa-Pa.

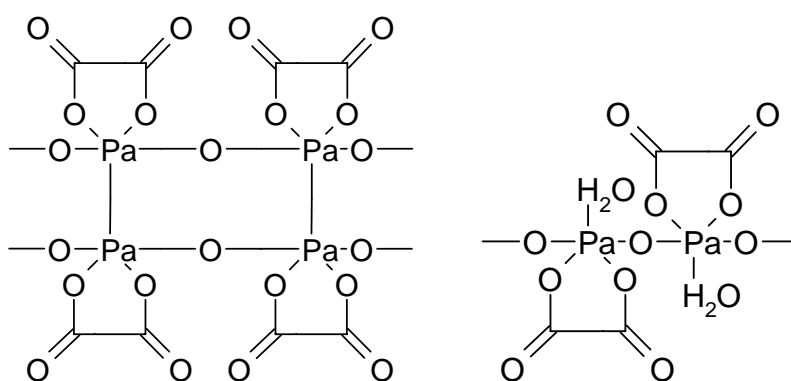


Figure I.6 – Formules possibles du précipité d'oxalate de protactinium (V) [67MUX]

### I.3.2. Autres ligands organiques

R. Guillaumont et I. Galateanu ont étudié le comportement de Pa(V) en présence d'acide citrique noté H<sub>3</sub>Cit [66GAL] [68GUIa]. L'acide citrique ((HOOC-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C(OH)-COOH) se caractérise par 3 fonctions carboxyliques, pK<sub>a1</sub> = 3,13, pK<sub>a2</sub> = 4,78 et pK<sub>a3</sub> = 6,36 [05HUM]. Malgré des conditions expérimentales et des techniques différentes, les auteurs ont observé la formation de complexes d'ordre 1, 2 et 3 [66GAL] [68GUIa]. Les conditions expérimentales relatives à ces études sont regroupées dans le tableau I.4.

Technique utilisée	Conditions expérimentales	Ordre des complexes	Référence
Chromatographie d'échange d'ions en statique (résine échangeuse de cations)	$\mu = 0,25 \text{ M}$ $0,65 \leq \text{pH} \leq 0,95$ $5 \cdot 10^{-4} \leq C_{\text{H}_3\text{Cit}} \leq 0,7 \text{ M}$ $\theta = 25^\circ\text{C}$	1 à 3	[66GAL]
Extraction par solvant (benzène + thénoltrifluoroacétone)	$\mu = 3 \text{ M (LiClO}_4 + \text{HClO}_4)$ $10^{-3} \leq [\text{H}^+] \leq 3 \text{ M}$ $0 \leq C_{\text{H}_3\text{Cit}} \leq 1,5 \text{ M}$ $\theta = 25^\circ\text{C}$	1 à 2	[68GUIa]

Tableau I.4 – Conditions expérimentales des études menées sur la complexation de Pa(V) par l'acide citrique.

I. Galateanu considère une complexation par les ions H<sub>2</sub>Cit<sup>-</sup>, même s'il ne détermine ni l'espèce de Pa(V) complexée ni le complexe formé. La variation des valeurs de K<sub>d</sub> en fonction de la concentration en ions H<sub>2</sub>Cit<sup>-</sup> est illustrée sur la figure I.7. L'auteur, à partir de la diminution des valeurs de K<sub>d</sub> sur la résine cationique en fonction de l'augmentation de la concentration en ions H<sub>2</sub>Cit<sup>-</sup>, conclut à la formation de dimères de Pa chargés positivement de la même manière que lors de l'étude la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique. Etant donné que les valeurs de K<sub>d</sub> sur la résine anionique semblent indépendantes de la concentration en H<sub>2</sub>Cit<sup>-</sup>, l'auteur conclut à l'absence de formation de complexes anioniques. De plus, une fois encore, la valeur du pH varie au cours de l'étude. De ce fait, les constantes de complexation déterminées par l'auteur ne seront pas considérées dans cette étude bibliographique.

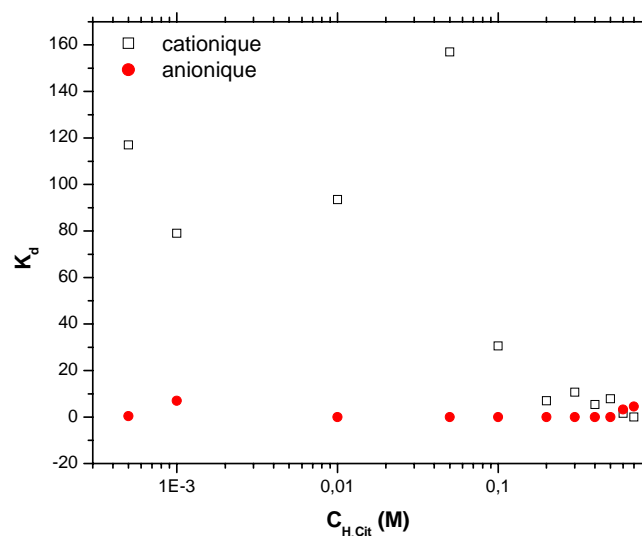
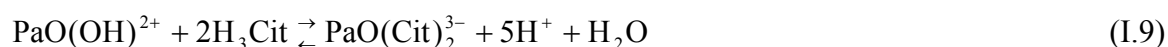
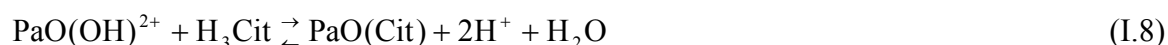


Figure I.7 – Variations du coefficient de distribution  $K_d$  de Pa(V) sur Dowex-50 et Amberlite (résine échangeuse d’anions) en fonction de la concentration d’acide citrique [66GAL].

R. Guillaumont a étudié la complexation de Pa(V) sous la forme des espèces  $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$  par l’acide citrique. Il résulte de son étude une écriture des complexes formés contenant systématiquement le motif  $\text{Pa}=\text{O}$  mais où des groupements hydroxyles subsistent parfois. Les valeurs des constantes de complexation déterminées par R. Guillaumont selon les équilibres (I.8) et (I.9) sont  $\log\beta_1 = 1,30$  et  $\log\beta_2 = 1,80$ .



I. Galateanu a également étudié par la méthode de chromatographie d’échange d’ions en mode statique la complexation de Pa(V) par les acides carboxyliques suivants [66GAL]:

- l’acide malique noté  $\text{H}_2\text{Mal}$  ( $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{COOH}$ , 2 fonctions carboxyliques,  $\text{pK}_{a_1} = 3,46$  et  $\text{pK}_{a_2} = 5,10$ )
- l’acide tartrique noté  $\text{H}_2\text{Tar}$  ( $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ , 2 fonctions carboxyliques,  $\text{pK}_{a_1} = 3,04$  et  $\text{pK}_{a_2} = 4,37$ )
- l’acide trioxyglutarique noté  $\text{H}_2\text{Tri}$  ( $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_3-\text{COOH}$ , 2 fonctions carboxyliques)

- l'acide aconitique noté H<sub>3</sub>Aco (HOOC–CH=C(COOH)–CH<sub>2</sub>–COOH, 3 fonctions carboxyliques)

Les conditions expérimentales relatives aux études menées sur la complexation de Pa(V) par ces ligands sont répertoriées dans le tableau I.5.

Ligand	Conditions expérimentales	Ordre des complexes
H <sub>2</sub> Mal	$\mu = 0,25 \text{ M}$ $0,65 \leq \text{pH} \leq 0,85$ $10^{-2} \leq C_{\text{H}_2\text{Mal}} \leq 6,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ $\theta = 25^\circ\text{C}$	1 à 2
H <sub>2</sub> Tar	$\mu = 0,25 \text{ M}$ $0,75 \leq \text{pH} \leq 0,80$ $10^{-2} \leq C_{\text{H}_2\text{Tar}} \leq 6,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ $\theta = 25^\circ\text{C}$	1 à 2
H <sub>2</sub> Tri	$\mu = 0,25 \text{ M}$ $0,95 \leq \text{pH} \leq 1,20$ $5 \cdot 10^{-4} \leq C_{\text{H}_2\text{Tri}} \leq 7 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ $\theta = 25^\circ\text{C}$	1 à 2
H <sub>3</sub> Aco	$\mu = 0,25 \text{ M}$ $0,75 \leq \text{pH} \leq 0,80$ $10^{-3} \leq C_{\text{H}_3\text{Aco}} \leq 7 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ $\theta = 25^\circ\text{C}$	1

Tableau I.5 – Conditions expérimentales des études sur la complexation de Pa(V) par différents acides carboxyliques menées par I. Galateanu [66GAL].

La figure I.8 illustre les variations de K<sub>d</sub> de Pa(V) en fonction de la concentration en ligand pour les systèmes faisant intervenir les acides malique et tartrique. Des résultats similaires ont été observés avec les acides trioxylglutarique et aconitique [66GAL]. Quel que soit le ligand étudié, l'auteur n'observe aucune influence de la concentration en ligand sur les valeurs de K<sub>d</sub> obtenus sur la résine anionique. Les valeurs de K<sub>d</sub> sur la résine cationique en fonction des concentrations des acides malique et tartrique diminuent en fonction de la concentration en ligand, comme le montre la figure I.8, et permettent à l'auteur de conclure à

la formation de dimères à faible charge positive. Concernant l'acide trioxyglutarique, pour  $C_{H_2Tri} < 10^{-3}$  M, l'auteur observe une très forte diminution des valeurs de  $K_d$  sur la résine cationique ; pour des concentrations supérieures en ligand, les valeurs de  $K_d$  ne varient pas de manière significative. De même, les valeurs de  $K_d$  sur la résine cationique en fonction de la concentration en acide aconitique ne varient pas de manière significative sur le domaine de concentration étudié. Néanmoins, pour ces deux ligands, l'auteur conclut à la formation de complexes chargés positivement. L'auteur, encore une fois, propose la formation de dimères de Pa pour les complexes formés avec les acides malique, tartrique et trioxyglutarique.

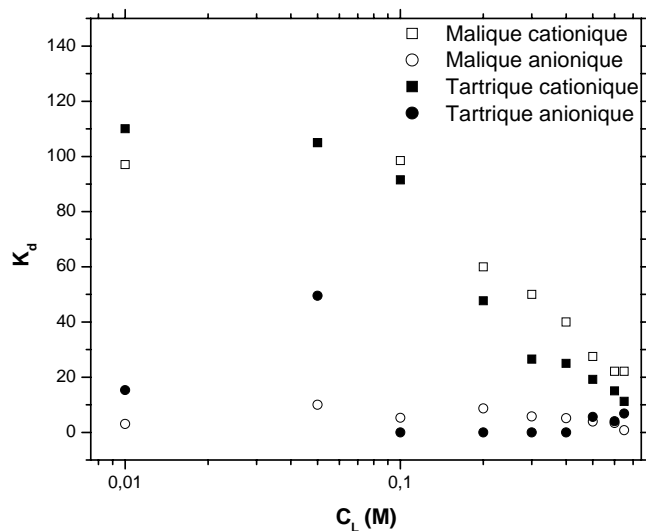


Figure I.8 – Variations du coefficient de distribution  $K_d$  de Pa(V) sur Dowex-50 et Amberlite (résine échangeuse d'anions) en fonction de la concentration de ligand (L = acides malique et tartrique) [66GAL].

De la même manière que pour les acides oxalique et citrique, la diminution des valeurs de  $K_d$  sur la résine cationique devrait être accompagnée par une augmentation des valeurs de  $K_d$  sur la résine anionique. Aussi, les constantes de complexation déterminées par l'auteur ne seront pas considérées dans cette étude bibliographique.

T. Shiokawa *et al.* et I. Galateanu ont étudié la complexation du protactinium par un acide polyaminocarboxylique, l'acide éthylènediaminetétraacétique noté  $H_4EDTA$  [66GAL] [69SHI]. Cet acide  $((HOOC-CH_2)_2-N-(CH_2)_2-N-(CH_2-COOH)_2)$  possède 4 fonctions

carboxyliques et 2 fonctions amines auxquels sont associés les  $pK_a$  suivants :  $pK_{a_1}^0 = -0,5$ ,  $pK_{a_2}^0 = 1,3$ ,  $pK_{a_3}^0 = 2,23$ ,  $pK_{a_4}^0 = 3,15$ ,  $pK_{a_5}^0 = 6,8$  et  $pK_{a_6}^0 = 11,24$  [05HUM]. L'EDTA forme des complexes très stables avec les métaux de charge supérieure à +2 par l'intermédiaire de plusieurs de ses atomes donneurs comme, par exemple,  $\log\beta(\text{Ca}^{2+}\text{-H}_4\text{EDTA}) = 10,7$  ;  $\log\beta(\text{Gd}^{3+}\text{-H}_4\text{EDTA}) = 17,3$  ;  $\log\beta(\text{Pu}^{4+}\text{-EDTA}^{4-}) = 25,6 \pm 0,6$  à  $\mu = 0,3\text{-}0,7$  M  $\text{NaClO}_4$  et  $20^\circ\text{C}$  [05HUM]. L'étude de la complexation de Pa(V) par l'EDTA a été réalisée par extraction par solvant [69SHI] et par chromatographie d'échange d'ions en statique [66GAL]. Les conditions expérimentales relatives à ces études sont regroupées dans le tableau I.6.

Technique utilisée	Conditions expérimentales	Ordre des complexes	Référence
Chromatographie d'échange d'ions en statique (résine échangeuse de cations)	$\mu = 0,25$ M $2,4 \leq \text{pH} \leq 2,7$ $8 \cdot 10^{-5} \leq C_{\text{EDTA}} \leq 2,5 \cdot 10^{-2}$ M $\theta = 25^\circ\text{C}$	1 à 2	[66GAL]
Extraction par solvant (benzène + thénoltrifluoroacétone)	$\mu = 1$ M ( $\text{LiClO}_4 + \text{HClO}_4$ ) $0,5 \leq \text{pH} \leq 1,2$ $0 \leq C_{\text{EDTA}} \leq 6,5 \cdot 10^{-4}$ M $\theta = 20^\circ\text{C}$	1	[69SHI]

Tableau I.6 – Conditions expérimentales des études menées sur la complexation de Pa(V) par l'EDTA.

I. Galateanu a considéré  $\text{H}_3\text{EDTA}^-$  et  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$  (espèces majoritaires aux pH de l'étude expérimentale) comme espèces complexantes [66GAL]. La figure I.9 illustre les variations de  $K_d$  en fonction de la concentration en ions  $\text{H}_4\text{EDTA}$ . La diminution de  $K_d$  sur les résines anioniques et cationiques en fonction de la concentration en  $\text{H}_4\text{EDTA}$  permet à l'auteur de conclure à la formation de complexes anioniques et cationiques. De plus, le bilan de matière n'étant pas respecté, l'auteur propose aussi la formation de complexes neutres. Il conclut à la formation de complexes (1:1) et (1:2) pour le système  $\text{Pa}^{\text{V}}\text{-H}_3\text{EDTA}^-$  et un complexe (1:1) pour celui  $\text{Pa}^{\text{V}}\text{-H}_2\text{EDTA}^{2-}$ . Il apparaît peut probable que la forme du ligand considérée puisse



influer sur l'ordre des complexes. De ce fait, les constantes de complexation déterminées par l'auteur ne seront pas considérées dans cette étude bibliographique.

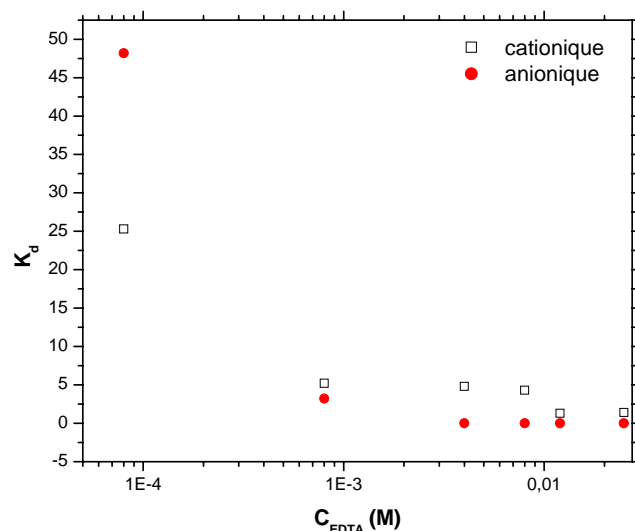
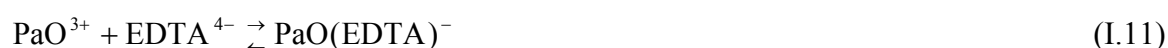


Figure I.9 – Variations du coefficient de distribution  $K_d$  de Pa(V) sur Dowex et Amberlite (résine échangeuse d'anions) en fonction de la concentration en EDTA [66GAL].

L'extraction de Pa(V) de mélanges  $HClO_4/EDTA$  par un agent chélatant (thénoltrifluoroacétone) a fait l'objet d'une étude de T. Shiokawa *et al.* [69SHI]. Les courbes de partage de Pa(V) ont été établies en fonction de la concentration d'extractant, de l'acidité et de la concentration de ligand, à force ionique et température constantes. L'analyse des variations logarithmiques de  $D$  a permis aux auteurs de conclure à la formation d'un complexe (1:1), dont la charge négative a été déterminée par électrophorèse sur papier. Les auteurs proposent l'équilibre de formation (I.10) équivalent à l'équilibre (I.11) selon le formalisme de Rydberg.



La constante associée à (I.10) vaut  $\log\beta = 22,1 \pm 0,1$ . Ainsi, il apparaît que les acides polyaminocarboxyliques tels que l'EDTA sont, vis-à-vis de Pa(V), des complexants plus forts que les acides polycarboxyliques. Cette différence est probablement liée à la présence de

nombreux atomes donneurs O et N dans le cas des polyaminocarboxyliques, entraînant la formation de chélates très stables.

#### **I.4. Objectifs de l'étude**

L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre a tout d'abord mis en évidence la tendance très marquée de Pa(V) vis-à-vis de l'hydrolyse : la forme non hydrolysée  $\text{PaO}^{3+}$  n'existerait qu'aux concentrations de  $\text{HClO}_4$  supérieures à 8 M, la forme majoritaire à  $\text{pH} = 0$  étant  $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ . Cette propriété est à l'origine de phénomènes de sorption et de polymérisation extrêmement difficiles à maîtriser expérimentalement, d'où des problèmes de reproductibilité mentionnés dans la littérature. En absence de complexant fort (par exemple les ions fluorure), la mise en œuvre d'expériences mettant en jeu des quantités pondérables d'élément, se heurte à des problèmes de stabilité des solutions. Pour s'affranchir de ces difficultés, nous avons choisi d'étudier le comportement de Pa(V) en solution aqueuse en présence d'un acide dicarboxylique, l'acide oxalique et d'un acide polyaminocarboxylique, le DTPA, selon une double approche : structurale, associée à des calculs de type DFT et thermodynamique. Les ligands sélectionnés sont vraisemblablement des complexants forts de Pa(V), dont le choix, par ailleurs, se justifie par la présence de l'acide oxalique dans les milieux environnementaux au voisinage des colis de déchets, et à l'utilisation du DTPA comme décorporant en cas de contamination interne. Dans les deux cas, il est impératif de disposer de données fondamentales sur les complexes formés afin de pouvoir modéliser le comportement migratoire du protactinium dans la biosphère et dans le corps humain.

Pour réaliser l'étude structurale, nous avons privilégié deux techniques : la spectroscopie d'absorption des rayons X qui permet d'accéder à la structure locale autour d'un atome métallique et l'électrophorèse capillaire couplée ICP-MS pour déterminer la charge des complexes. Des calculs de chimie quantique, de type DFT, viendront compléter l'approche structurale de la complexation de Pa(V) par des ligands organiques.

Pour s'affranchir des problèmes de stabilité liés au phénomène de polymérisation de Pa(V), la détermination des grandeurs thermodynamiques relatives aux équilibres de formation des complexes sera réalisée avec l'élément à l'échelle des traces ( $C_{\text{Pa}} < 10^{-10}$  M). Dans ces conditions de concentration, seules des méthodes de transport (diffusion, électromigration) et de partage (extraction par solvant, chromatographie d'échange d'ions, co-précipitation) peuvent être utilisées [93ADL]. Dans ce travail, nous avons choisi la technique d'extraction liquide-liquide avec un extractant de type chélatant : la thénoltrifluoroacétone

( $\beta$ -dicétone). L'étude systématique des variations du coefficient de distribution de Pa(V) sera conduite en fonction des concentrations d'extractant, de protons, de ligand, ainsi que de la force ionique et de la température. D'une part, cette étude permettra d'identifier les espèces, définies, par cette technique, à une molécule d'eau près, avec une incertitude sur la forme du ligand dans l'écriture du complexe. Les résultats pourront alors être comparés aux conclusions de l'étude structurale. D'autre part, l'exploitation mathématique des données de partage permettra d'accéder aux constantes de stabilité des complexes formés, pour différentes valeurs de force ionique et de température. Les variations d'enthalpie et d'entropie pourront alors être estimées ; l'extrapolation à force ionique nulle sera réalisée à l'aide du modèle de la théorie d'interaction spécifique (TIS).

Les objectifs étant ainsi définis, nous allons décrire, dans le chapitre suivant, les outils nécessaires à la réalisation de l'étude envisagée.

**CHAPITRE II – OUTILS NECESSAIRES  
A LA REALISATION DE L'ETUDE  
EXPERIMENTALE**



## Chapitre II

### Outils nécessaires à la réalisation de l'étude expérimentale

#### II.1. Etude structurale

Les études de Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) et d'Electrophorèse Capillaire couplée à un spectromètre de masse de type ICP-MS (EC-ICP-MS) ont été conduites en utilisant l'isotope  $^{231}\text{Pa}$ .

##### II.1.1. Principe de la Spectroscopie d'Absorption X [07HAZ]

La Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) permet de déterminer la structure locale (nombre de plus proches voisins et distances) autour d'un absorbeur quelle que soit sa forme chimique (solide cristallin ou amorphe, liquide, gaz,...). Le mécanisme prépondérant d'absorption des rayons X est l'ionisation ou effet photoélectrique ce qui revient, selon des approximations bien précises, à la traversée d'un milieu imparfaitement transparent. Le signal EXAFS se déduit de la mesure du coefficient d'absorption des rayons X. Ce coefficient présente des discontinuités appelées seuils d'absorption, eux-mêmes liés à des transitions électroniques et donc caractéristiques d'un élément donné. Les seuils K, L<sub>I</sub>, L<sub>II,III</sub>,... correspondent aux transitions d'un niveau de cœur 1s, 2s, 2p... vers un état vide situé juste au-dessus du niveau de Fermi. De manière générale, concernant les actinides, les orbitales 6d et 5f sont sondées car elles participent à l'établissement de la liaison An-ligand. Pour cela, l'acquisition du signal est effectué aux seuils L<sub>II,III</sub> et M<sub>II,III</sub> pour sonder les orbitales 6d et M<sub>IV,V</sub> et N<sub>IV,V</sub> pour sonder les orbitales 5f. Une approche stéréochimique spécifique des actinides caractérisée par la SAX est l'influence de la coordinence sur le seuil sondé de la liaison transdioxo caractéristique des ions actinyle  $\text{AnO}_2^+$  et  $\text{AnO}_2^{2+}$  (An = U, Np, Pu). En effet, ces liaisons se caractérisent par l'apparition d'un épaulement, résultant d'une

contribution de diffusion multiple le long de la liaison  $O=An=O$ , situé dans une région de 15 eV après le maximum du seuil d'absorption.

A basse énergie, inférieure à l'énergie du seuil, la transition d'un électron du niveau sondé n'est pas possible, le coefficient d'absorption décroît de façon monotone. Au delà de ce seuil, l'énergie d'un photon incident est suffisamment grande pour éjecter un électron (appelé alors photoélectron) vers le continuum avec une certaine énergie cinétique  $E_c$  accompagnée de la création d'un trou. Si l'atome est isolé, le coefficient d'absorption au delà du seuil reste monotone. A l'inverse, dans un environnement proche, type solide ou liquide, l'onde électronique sortante de l'atome central peut interférer avec les atomes voisins. Ces atomes renvoient l'onde incidente vers l'atome central sondé (selon l'hypothèse de diffusion simple) et sont alors appelés atomes rétrodiffuseurs. Ces interférences se traduisent par l'apparition d'oscillations qui s'étendent sur environ 1000 eV après le seuil. Ces oscillations sont à l'origine du signal EXAFS. Un schéma explicatif représentant un spectre classique de Spectroscopie d'Absorption X est représenté figure II.1.

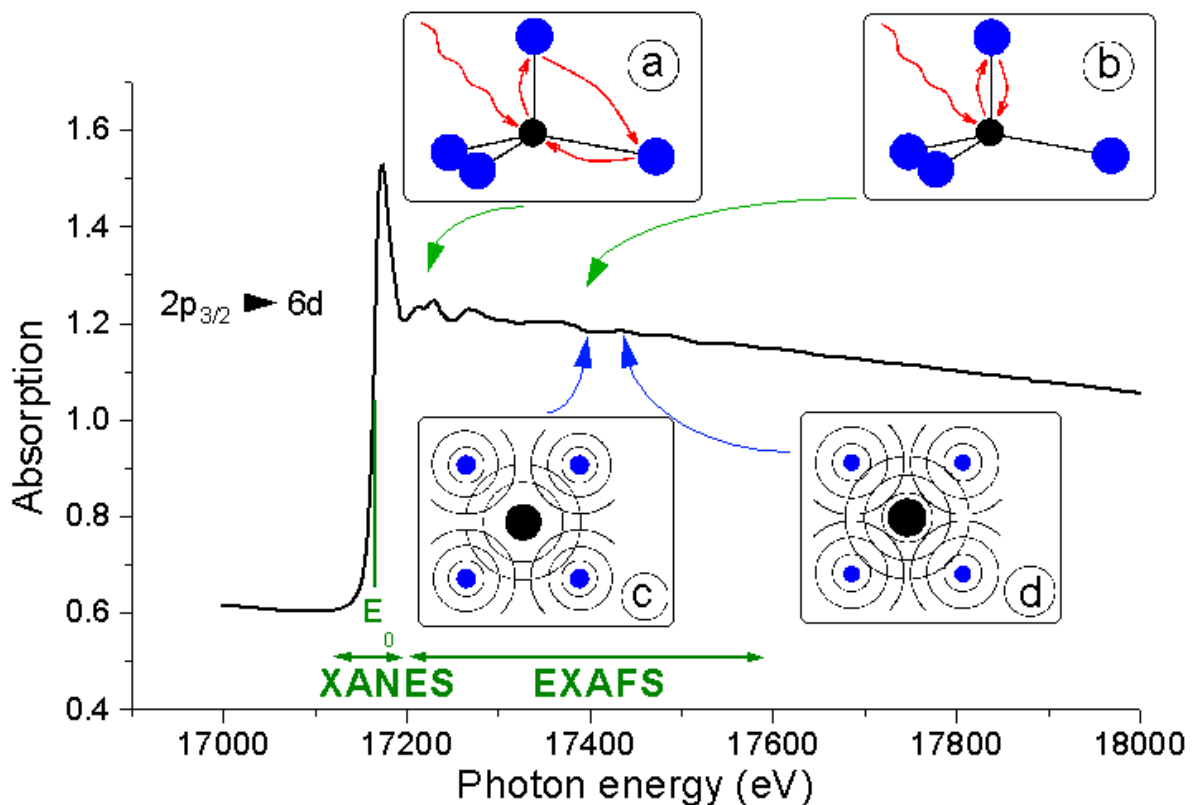


Figure II.1 – Variations de l'absorption X en fonction de l'énergie des rayons X incidents [92BEH].

Les oscillations observées dans le signal EXAFS sont modélisées par l'équation :

$$\chi(k) = \left( \frac{(N_i S_0^2) F_i(k)}{k \cdot r_i^2} \cdot \sin(2k \cdot r_i + \varphi_i(k)) \cdot e^{(-2\sigma_i^2 k^2)} \cdot e^{\left(\frac{-2r_i}{\lambda(k)}\right)} \right) \quad (\text{II.1})$$

$$\text{avec } r_i = r_{0_i} + \Delta r_i \text{ et } k^2 = \frac{2m_e(E - \Delta e_0)}{\hbar^2}$$

L'idée n'est pas ici de détailler tous les paramètres liés à cette modélisation des oscillations EXAFS mais seulement celles jugées comme les plus importantes.

Sous l'effet de la perturbation due à la création du trou, il y a réorganisation des électrons de valence, situés sur les couches externes telles que *6d* et *5f* pour les actinides. Ces processus contribuent au saut d'absorption sans intervenir dans la partie EXAFS. Suite à la normalisation des oscillations par rapport au saut, l'intensité est diminuée d'un facteur noté  $S_0^2$ , appelé facteur d'amplitude globale. Ce terme décroît de 1 à 0,7 pour  $k < 7 \text{ \AA}^{-1}$  puis est à peu près constant pour  $k > 7 \text{ \AA}^{-1}$ .

Le photoélectron ne diffuse élastiquement dans la matière que sur une distance moyenne (dépendante de l'énergie cinétique  $E_c$ ) correspondant au libre parcours moyen  $\lambda(k)$ . Dans le domaine de l'EXAFS ( $k > 3 \text{ \AA}^{-1}$  soit  $E_c > 36 \text{ eV}$ ), le libre parcours moyen varie linéairement avec  $k$  et est très faible, ce qui confère à l'EXAFS la propriété d'être une sonde très locale.

Les distances interatomiques étant soumises à des fluctuations dues à l'agitation thermique et au désordre structural, la formulation EXAFS suppose une distribution de ces distances selon une gaussienne de largeur  $\sigma_i^2$ . Ce facteur, appelé facteur de Debye-Waller, représente donc la distribution de distances atome central – atome voisin. Si les mouvements de l'atome central et de l'atome voisin sont corrélés et en phase, le facteur de Debye-Waller sera faible même si le déplacement absolu de chacun des atomes est important.

Lors de l'extraction du signal EXAFS et de sa modélisation, il est nécessaire de choisir, arbitrairement, l'énergie de seuil. Elle peut être choisie au maximum ou à mi-hauteur du saut d'absorption. La valeur  $\Delta e_0$ , ou parfois  $e_0$ , représente alors le décalage en énergie de la position du seuil entre le choix effectué et la valeur théorique.

Pour le traitement des données EXAFS, la notion de composé modèle est fondamentale. En effet, il est le point de départ de la détermination des données structurales relatives à l'expression des oscillations EXAFS. Ainsi, la structure du modèle de référence est généralement parfaitement définie par diffraction des rayons X et/ou par des méthodes de résolution de structure sur monocristal. Le système est alors considéré proche du composé



modèle de référence et la variation entre les deux entre en compte dans la modélisation des oscillations EXAFS. La valeur  $r_{0_i}$  représente la distance entre l'atome absorbeur et l'atome  $i$  dans ce composé modèle alors que  $\Delta r_i$  constitue l'écart entre cette distance  $r_{0_i}$  et celle "réelle" obtenue dans le composé analysé. Il est donc primordial de choisir judicieusement le composé modèle qui sera représentatif de l'échantillon.

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.

#### **II.1.1.1. Acquisition des données**

*L'acquisition et le traitement des spectres ont été réalisés en collaboration avec Christophe Den Auwer (CEA, Marcoule) et Aurélie Jeanson (IPN, Orsay) sur la base de l'ordre maximum des complexes déterminé par extraction par solvant.*

Les mesures ont été effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) situé à Grenoble. L'ESRF (6GeV à 200mA) est constitué de plusieurs lignes de faisceau dont notamment la Rossendorf-Beamline, située à la courbure magnétique 20, où l'analyse des matériaux radioactifs est autorisée mais limitée à une radioactivité maximale de 185MBq (5mCi). Cette ligne est composée 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

La ligne de lumière est équipée d'un monochromateur à double réflexion de Bragg avec cristaux solidaires, type "channel cut", muni d'un cristal de Si(111) refroidi à l'eau. Les deux miroirs recouverts de Pt sont utilisés pour rejeter les harmoniques. La calibration de l'énergie a été effectuée sur une feuille d'Yttrium (seuil d'absorption 17052eV). Un ensemble de chambres à ionisation mesure le flux de photons avant ( $I_0$ ) et après l'échantillon (I).

Pour l'acquisition du signal, deux modes différents de détection sont possibles : le mode transmission (mesure directe du signal d'absorption) et le mode fluorescence (mesure indirecte du signal). Dans les deux cas, le spectre d'absorption est caractéristique de l'élément sondé et le signal directement proportionnel au rapport d'intensité  $I/I_0$ . Dans la mesure où le mode de transmission est réservé aux échantillons concentrés en élément absorbant et que la préparation des échantillons de protactinium ne permet pas de dépasser la concentration de  $10^{-2}M$ , le mode fluorescence a été préféré ici. En effet, ce mode convient tout à fait aux échantillons dilués en élément absorbeur quel que soit son état physique. Les données ont été acquises en sondant le seuil  $L_{III}$  du protactinium (16733eV).

Une fois le spectre d'absorption X acquis, l'extraction des données EXAFS se fait en plusieurs étapes. Premièrement, plusieurs scans sont effectués afin d'augmenter le rapport signal/bruit et d'obtenir un spectre unique  $I/I_0$  en fonction de l'énergie de bonne qualité. Le traitement de ces données est alors réalisé par l'intermédiaire du programme d'analyse Athéna [05RAV] afin de déterminer une moyenne des spectres d'absorption. Cette procédure d'extraction de données est optimisée par une opération de lissage du spectre moyen. Cette étape donne accès à la phase et à l'amplitude de la transformée de Fourier associée à la moyenne des spectres d'absorption X. Le bruit du signal dans l'espace des  $k$  est calculé grâce au code Cherokee [09MIC]. L'ajustement des paramètres structuraux a été réalisé grâce au programme Artémis [05RAV] dans l'espace  $R$  entre 1,0 et 4,0 Å avec prise en compte entière des données (entre 2 et 12 Å<sup>-1</sup> dans la fenêtre de Kaiser). Ce programme fait appel au code Feff89 pour le calcul des phases et amplitudes [00REH]. Ce code de calcul nécessite la liste complète des positions atomiques de la structure modèle utilisée. Dans la mesure où il n'existe que très peu de structures connues des actinides, la structure définie dans la référence [75JAY], a été utilisée pour l'acide oxalique en tant que pseudo composé modèle en remplaçant l'atome absorbeur du composé modèle par le protactinium.

### II.1.2. Principe de l'EC-ICP-MS

L'électrophorèse capillaire (EC) est une technique dite de transport. La variation de la composition de l'éluant (électrolyte) entraîne une variation de la spéciation de l'analyte considéré. De par ses caractéristiques : haute résolution, absence de transfert de matière entre phase aqueuse et phase solide et possibilité de contrôler la forme chimique *in-situ*, l'EC est une technique parfaitement adaptée aux études de spéciation des métaux. Le fait de la coupler

à un détecteur de haute sensibilité, tel que l'ICP-MS, permet de travailler à l'échelle des traces.

En électrophorèse capillaire, une différence de potentiel est appliquée entre les extrémités d'un capillaire plongeant dans une solution appelée électrolyte. Le principe de base est de mettre à profit les différences des rapports charge/taille des ions en solution pour les faire migrer à des vitesses différentes et donc les séparer. Deux forces principales s'opposent alors et régissent le mouvement de l'ion en solution : la force électrostatique et les forces de frottement. La force électrostatique résulte de l'application du champ électrique  $E$  ( $V.cm^{-1}$ ) sur l'ion de charge  $z_i$  tandis que les forces de frottement sont opposées au sens du mouvement de l'ion et donc le ralentissent.

La vitesse de migration d'une espèce ( $cm.s^{-1}$ ) peut être mesurée entre le point d'injection et le point de détection au temps de migration  $t_i$  (s) et à la distance  $l$  (cm). Cette vitesse ( $v_i$ ) est la résultante de 2 contributions : la vitesse électroosmotique ( $v_{eo}$ ) et la vitesse électrophorétique ( $v_{ep}$ ). La vitesse  $v_{eo}$  est la vitesse globale de l'électrolyte dans le capillaire et la vitesse  $v_{ep}$ , la vitesse de migration propre à chaque espèce ionique. Le vecteur vitesse électrophorétique est dirigé vers l'électrode de signe opposé à la charge de l'ion et peut donc être opposé au vecteur vitesse électroosmotique. Néanmoins, ce dernier est généralement plus grand que les vecteurs vitesses électrophorétiques assurant ainsi la migration des ions dans le sens du flux électroosmotique [95BAK]. Ceci est représenté schématiquement sur la figure II.2.

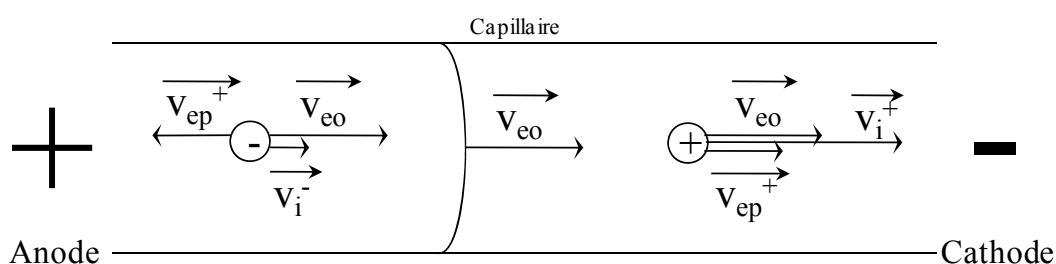


Figure II.2 – Principe de déplacement des ions en électrophorèse capillaire.

La vitesse électroosmotique provient d'un phénomène de transport des molécules du solvant suite à un déplacement de celui-ci, selon un écoulement linéaire, sous l'influence du champ électrique. La vitesse électroosmotique peut être facilement calculée grâce au temps de migration  $t_{eo}$  (s) que met un traceur moléculaire neutre, le DMF (diméthylformamide) dans

notre cas, pour parcourir une longueur  $l$  (cm) de capillaire jusqu'au détecteur, ici détecteur UV [09TOP].

Toute espèce chargée (i) en solution soumise à un champ électrique se déplace avec un vecteur vitesse linéaire selon :

$$\vec{v}_{ep} = \mu_{ep} \cdot \vec{E} \quad (\text{II.2})$$

où  $\mu_{ep}$  est la mobilité électrophorétique ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). De ce fait, les cations se déplacent dans le sens du vecteur champ électrique tandis que les anions se déplacent dans le sens opposé à celui-ci. La mobilité électrophorétique dépend de plusieurs facteurs tels que la charge, la taille, le pH... [95BAK]. Les mobilités des espèces en solution s'obtiennent selon :

$$\mu_{ep} = \frac{l \cdot L}{V} \left[ \frac{1}{t_i} - \frac{1}{t_{eo}} \right] \quad (\text{II.3})$$

où  $l$  est la distance en cm séparant le point d'injection et le point de détection,  $L$  la longueur totale du capillaire,  $V$  la tension appliquée aux bornes du capillaire,  $t_i$  le temps de migration de l'espèce  $i$  et  $t_{eo}$  le temps de migration de l'espèce neutre (DMF).

L'électrolyte support permet d'assurer la continuité du courant électrique et de maintenir les mobilités électrophorétiques et électroosmotiques constantes. De ce fait, celui-ci ne doit pas perturber la spéciation initiale de l'échantillon. Pour cela, l'électrolyte support est souvent composé d'un sel de fond inerte tel que le perchlorate de sodium ( $\text{NaClO}_4$ ). Les ions  $\text{ClO}_4^-$  sont en effet considérés comme très peu complexants et n'auront donc que très peu d'influence sur la spéciation de l'élément étudié.

L'ICP-SFMS (Axiom, VG Elemental, Windsor, Cheshire, UK) accompagnant l'EC est un spectromètre de masse à source plasma à double secteur magnétique et électrostatique. Les ions introduits dans le système proviennent d'un plasma généré par couplage inductif (ICP : Inductively Coupled Plasma).

### II.1.2.1. Acquisition des données

*L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés en collaboration avec Jean Aupiais et Sylvain Topin (CEA, Bruyères-le-châtel).*

L'optimisation de l'interface électrophorèse capillaire et/ou spectromètre de masse a fait l'objet de plusieurs études [04DEL] [07AMB]. Par suite, les conditions expérimentales suivantes ont été mises en œuvre [09TOP].

Les capillaires utilisés ont une longueur de 59,5 cm et un diamètre de 50  $\mu\text{m}$ . La fenêtre de détection UV décelant le passage du marqueur neutre se situe à 10,2 cm de l'ajout de l'échantillon. L'étude a été menée à la température de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Les capillaires sont rincés quotidiennement par de l'eau distillée avant utilisation, puis pré-conditionnés par rinçages successifs avec  $\text{HCl}$  1  $\text{mol.L}^{-1}$  et  $\text{NaOH}$  1  $\text{mol.L}^{-1}$ . Le liquide de compensation utilisé (composé de : 2%  $\text{HNO}_3$ , 10% éthanol et 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  en bismuth) est injecté au débit constant de 9  $\mu\text{g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . Le bismuth sert à contrôler la stabilité du signal ainsi que l'absence de bouchage du nébuliseur. Dans le même temps, l'éthanol diminue les tensions de surface des gouttes d'eau améliorant ainsi la stabilité du signal. Ce mélange obtenu (échantillon + liquide de compensation) est nébulisé à la pression de 6 bars.

Les tensions appliquées ont été de  $-3$  kV en mode anionique et de  $+3$  kV en mode cationique. Des pressions constantes de 1,2 psi, pour le premier échantillon d'acide oxalique, et de 0,8 psi, pour le second et l'échantillon de DTPA, ont été appliquées tout au long de la séparation afin d'éviter le bouchage du capillaire. L'injection hydrodynamique de l'échantillon a été effectuée à 1 psi durant 5 s. Le flacon d'échantillon a été changé après chaque utilisation pour s'affranchir des effets de l'électrolyse.

### II.1.3. Purification de la solution stock de $^{231}\text{Pa}$

L'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO) dispose d'un stock de  $^{231}\text{Pa}$  de plusieurs centaines de mg. Néanmoins, la composition des échantillons est, pour la plupart, inconnue. Suite aux travaux réalisés précédemment au laboratoire par M.V. Di Giandomenico, nous disposons de quelques fractions de ce stock en milieu  $\text{HCl}$  8 M +  $\text{HF}$  1 M contenant environ 10 MBq en  $^{231}\text{Pa}$  non purifié de ses descendants :  $^{227}\text{Th}$  (émetteur  $\alpha$  de 18,72 jours de période),  $^{227}\text{Ac}$  (émetteur  $\beta^-$  de 21,773 ans de période),  $^{223}\text{Ra}$  (émetteur  $\alpha$  de 11,43 ans de période), entre autres. Il s'avère alors nécessaire de purifier ces solutions de  $^{231}\text{Pa}$  afin d'en diminuer le débit de dose.

La purification d'une solution de  $^{231}\text{Pa}$  a été réalisée sur résine échangeuse d'anions. Dans un premier temps, la fraction de la solution mère de  $^{231}\text{Pa}$  conservée en milieu  $\text{HCl}$  8 M +  $\text{HF}$  1 M est conditionnée en milieu  $\text{HCl}$  concentré ( $\sim 10$  M). Ce changement de milieu est effectué

par plusieurs cycles d'évaporation et de reprise à sec du résidu par HCl concentré afin d'éliminer les ions fluorure.

Le protactinium en milieu HCl 10 M forme des complexes anioniques contrairement aux éléments thorium, actinium et radium [50KRA] [56KRA] [89KOR]. De ce fait, le protactinium reste fixé en tête de colonne à la différence de ses descendants. Le protactinium est ensuite élué par 2-3 mL d'un mélange HCl 10 M + HF 1 M. Le déroulement de la purification est suivi par spectrométrie  $\gamma$ . La figure II.3 représente schématiquement la purification des solutions de  $^{231}\text{Pa}$  selon le protocole décrit ci-dessus. La figure II.4 représentant un spectre  $\gamma$  de l'échantillon avant et après séparation montre l'efficacité de cette séparation sur résine échangeuse d'anions.

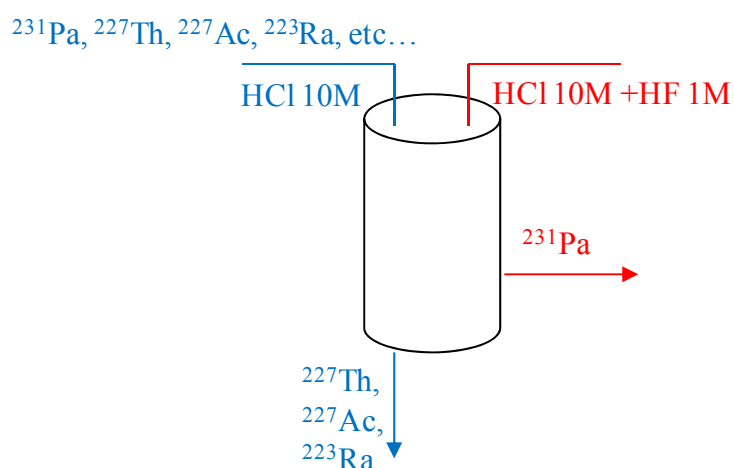


Figure II.3 – Schéma de purification de  $^{231}\text{Pa}$  vis-à-vis de ses descendants.

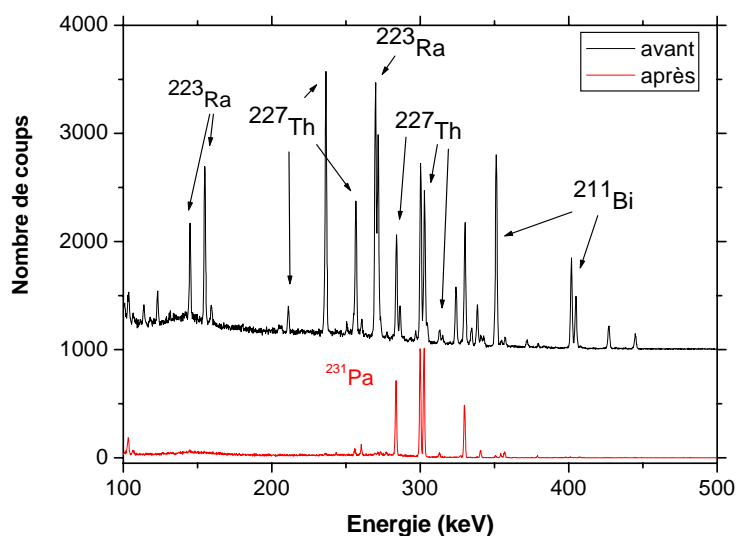


Figure II.4 – Spectre  $\gamma$  de  $^{231}\text{Pa}$  et de ses descendants entre 100 et 500 keV avant et après purification.

Cette méthode d'éluion par un mélange HCl 10 M + HF 1 M nécessite d'effectuer un changement de milieu en fin de séparation afin d'éliminer les ions fluorure.

#### II.1.4. Echantillons pour mesures SAX et EC-ICP-MS

La préparation des échantillons analysés par Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) diffère quelque peu selon le ligand étudié. La préparation d'échantillons de  $^{231}\text{Pa}$ , en raison de la tendance de l'élément à l'hydrolyse et à la polymérisation, nécessite une reprise à sec d'un résidu d'hydroxyde ou d'oxyde de Pa par une solution concentrée en acide et/ou par une solution concentrée en ligand. L'étape de reprise diffère selon le ligand considéré. La concentration en protactinium est déterminée par spectrométrie  $\gamma$  à la raie 283,67 keV de  $^{231}\text{Pa}$  avec une efficacité du détecteur de  $7 \cdot 10^{-4}$  dans la géométrie de comptage utilisée.

La limite de solubilité de l'acide oxalique dans l'eau est proche de 1 M. Cette concentration s'est avérée suffisamment élevée pour assurer la reprise quasi quantitative de  $^{231}\text{Pa}$ . Les échantillons ont ainsi été repris par 300  $\mu\text{L}$  de solutions d'acide oxalique de concentrations 0,8 M et 1 M. Les compositions des échantillons ainsi préparés sont les suivantes :

- échantillon 1 :  $C_{\text{ox}} = 1 \text{ M}$ ,  $C_{\text{Pa}} = 1,24 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $C_{\text{ox}}/C_{\text{Pa}} = 81$ .
- échantillon 2 :  $C_{\text{ox}} = 0,8 \text{ M}$ ,  $C_{\text{Pa}} = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $C_{\text{ox}}/C_{\text{Pa}} = 162$ .

En revanche, la limite de solubilité du DTPA dans l'eau est beaucoup plus faible que celle de l'acide oxalique ( $< 10^{-2} \text{ M}$ ). Elle augmente en milieu acide ( $\sim 0,1 \text{ M}$  en milieu HCl 1 M) mais s'est avérée insuffisante pour garantir une concentration de Pa compatible avec les mesures d'absorption des rayons X. Le résidu a finalement été repris par 200  $\mu\text{L}$  de HCl 10 M auxquels ont été ajoutés 100  $\mu\text{L}$  d'une solution mélange de DTPA  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  et HCl 1 M. La composition de l'échantillon ainsi préparé est la suivante :

- $C_{\text{DTPA}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $C_{\text{Pa}} = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $C_{\text{HCl}} = 7 \text{ M}$ ,  $C_{\text{DTPA}}/C_{\text{Pa}} = 8,1$

D'après les rapports  $C_L/C_{\text{Pa}}$ , ces conditions apparaissent suffisantes pour former le complexe d'ordre maximal dans les deux systèmes.

Ces échantillons sont transférés au CEA de Marcoule. Chaque solution est alors insérée dans des cellules spécifiquement développées pour réaliser des mesures SAX sur des échantillons radioactifs. Le corps de la cellule est en Teflon et elle dispose de fenêtres en kapton dont l'étanchéité est assurée par des joints toriques en viton. Une deuxième barrière de confinement est formée par ajout de feuille de kapton supplémentaire maintenue contre la pièce en Teflon par une armature métallique. La capacité volumique de chaque fenêtre est de 200  $\mu\text{L}$ . La cellule est présentée figure II.5.

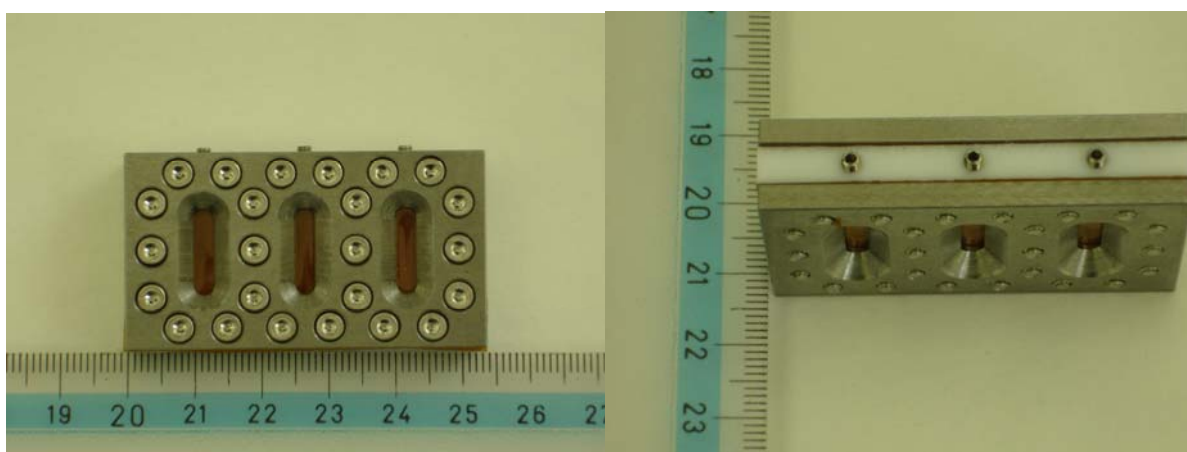


Figure II.5 – Cellule EXAFS à compartiments de 200  $\mu\text{L}$ .

Pour la préparation des échantillons analysés par EC-ICP-MS, les phases aqueuses d'intérêt sont préparées avant ajout du protactinium à partir de solutions mères de  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  et DTPA ou  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , dont la préparation et le dosage sont décrits au paragraphe II.2.2.

Ainsi, les échantillons analysés par EC-ICP-MS, d'un volume de 500  $\mu\text{L}$ , sont préparés dans des milieux de force ionique  $\mu = 1 \text{ M}$  dans les conditions suivantes :

- un mélange  $\text{NaClO}_4$  0,5 M +  $\text{HClO}_4$  0,5 M +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,01 M pour analyse du comportement de Pa(V) en présence d'acide oxalique.
- un mélange  $\text{NaClO}_4$  0,75 M +  $\text{HClO}_4$  0,25 M + DTPA  $10^{-2}$  M pour analyse du comportement de Pa(V) en présence de DTPA.

La concentration de  $^{231}\text{Pa}$ , déterminée par spectrométrie  $\gamma$ , est de l'ordre de 50 Bq par échantillon. Les échantillons sont ensuite transférés au CEA de Bruyères-le-Châtel avec 1 mL de chaque électrolyte.



Les échantillons à analyser sont préparés juste avant utilisation par dilution d'un facteur 10 avec l'électrolyte correspondant et 0,2 µL de diméthylformamide (DMF, marqueur neutre) sont ajoutés à chaque échantillon dilué.

## II.2. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique a été mise en œuvre par l'intermédiaire de l'extraction par solvant. Les expériences d'extraction ont été menées à l'échelle des traces en utilisant l'isotope  $^{233}\text{Pa}$ .

### II.2.1. Extraction par formation de chélate d'un élément à l'échelle des traces

En extraction liquide – liquide, un soluté se distribue entre deux solvants immiscibles, l'un étant généralement une phase aqueuse et l'autre une phase organique constituée d'une molécule extractante et d'un diluant [72GUI] [93ADL]. Cette technique est utilisée dans des procédés industriels, notamment dans le retraitement du combustible nucléaire (PUREX, SANEX, DIAMEX,...). Dans ce travail, cette technique est utilisée comme un outil pour étudier la spéciation de Pa(V) en phase aqueuse.

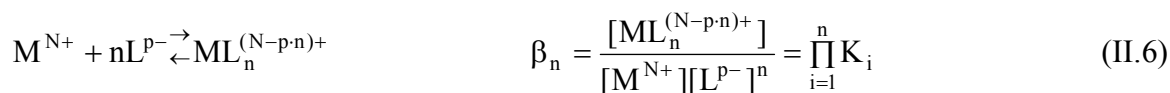
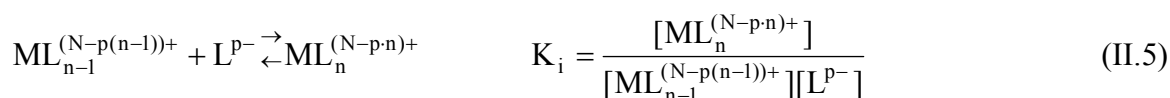
Le partage de l'élément est caractérisé par son coefficient de distribution D, défini selon l'équation II.4.

$$D = \frac{C_{\text{org}} \cdot V_{\text{org}}}{C_{\text{aq}} \cdot V_{\text{as}}} \quad (\text{II.4})$$

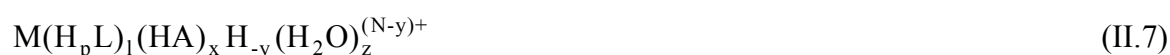
où org désigne la phase organique et aq la phase aqueuse.

La valeur de D dépend de différents paramètres, qui définissent le système, tels que la température, les concentrations, les rapports de volumes,... Connaître les variations de D en fonction de ces paramètres permet de déduire les constantes de formation des complexes en phase aqueuse. Dans le cas où l'ion métallique M, au degré d'oxydation N, est à l'échelle des traces, ces constantes sont relatives à la formation d'espèces monomères telles que les équilibres II.5 et II.6 les présentent [72GUI]. Dans les constantes d'équilibres qui régissent la distribution de M, on suppose les coefficients d'activité de M, des complexes de M et du complexant constants à force ionique constante [77DUP]. Ceci est valable dans nos

conditions dans la mesure où un sel de fond est utilisé pour fixer la force ionique et que l'anion de ce sel n'intervient pas dans la formation des complexes.



D'un point de vue mathématique, le formalisme d'écriture des complexes proposé par Rydberg concernant un métal  $\text{M}^{N+}$  s'écrit [54RYD] [67GUI] [93ADL]:



Dans cette écriture,  $\text{H}_p\text{L}$  représente le ligand dans sa forme protonée et HA la molécule extractante elle-aussi sous forme protonée. L'écriture  $\text{H}_{-y}$  peut à la fois représenter des groupements OH ( $y > 0$ ) et des atomes H ( $y < 0$ ). Cette écriture n'est valable qu'à température et force ionique constantes et pour des solvants peu ou non polaire (tel que le toluène) [54RYD]. Avec ce formalisme, l'expression du coefficient de distribution D devient :

$$D = \frac{\sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{x=0}^{x_{\max}} P_{l,x,N} K_{l,x,N} [\text{H}_p\text{L}]^l [\text{HA}]^x [\text{H}]^{-N}}{\sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{x=0}^{x_{\max}} \sum_{y=0}^{y_{\max}} K_{l,x,y} [\text{H}_p\text{L}]^l [\text{HA}]^x [\text{H}]^{-N}} \quad (\text{II.8})$$

avec  $P_{l,x,N} = \frac{[\text{M}(\text{H}_p\text{L})_l(\text{HA})_x\text{H}_{-y}]_{\text{org}}}{[\text{M}(\text{H}_p\text{L})_l(\text{HA})_x\text{H}_{-y}]}$  le coefficient de distribution individuel de l'espèce

$[\text{M}(\text{H}_p\text{L})_l(\text{HA})_x\text{H}_{-y}]$ ,  $K_{l,x,y} = \frac{[\text{M}(\text{H}_p\text{L})_l(\text{HA})_x\text{H}_{-y}]}{[\text{M}][\text{H}_p\text{L}]^l [\text{HA}]^x [\text{H}]^{-y}}$  constante de formation de l'espèce

$[\text{M}(\text{H}_p\text{L})_l(\text{HA})_x\text{H}_{-y}]$  en phase aqueuse et  $K_{l,x,N} = K_{l,x,y}$  pour  $y = N$  car le complexe extrait en phase organique est supposé neutre.

L'exploitation à force ionique et température constantes des variations logarithmiques du coefficient de distribution D avec les concentrations de ligand, d'extractant et de protons, permet d'accéder à des informations sur la composition des espèces impliquées dans les

équilibres de partage [67GUI] [93ADL]. Un traitement mathématique rigoureux de l'équation II.8 conduit en effet aux équations suivantes :

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log[H_p L]} = \langle l_{\text{org}} \rangle - \langle l_{\text{aq}} \rangle \quad (\text{II.9})$$

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log[HA]} = \langle x_{\text{org}} \rangle - \langle x_{\text{aq}} \rangle \quad (\text{II.10})$$

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log[H^+]} = -(N - \langle y \rangle) \quad (\text{II.11})$$

Ainsi, l'équation II.9 renseigne sur la différence du nombre moyen de ligands entre les espèces présentes en phases organique et aqueuse. L'équation II.10 permet d'avoir accès à la différence des nombres moyens de molécules extractantes entre les complexes présents en phases organique et aqueuse. Enfin, l'étude, en fonction de la concentration de protons, permet de déterminer le nombre moyen de groupements hydroxyle et donc la charge moyenne du complexe prédominant en phase aqueuse (Eq.(II.11)).

Il est possible d'avoir directement accès à des informations clés selon certaines hypothèses :

- selon le choix des conditions expérimentales, il est possible de travailler avec des concentrations d'extractant très faibles permettant une non prédominance de chélate en phase aqueuse et donc l'approximation  $\langle x_{\text{aq}} \rangle = 0$ . De ce fait, il est alors possible de déterminer  $\langle x_{\text{org}} \rangle$ , le nombre moyen de molécules extractantes dans le complexe présent en phase organique, par l'étude des variations de D en fonction de la concentration d'extractant selon l'équation II.10.
- le chélate extrait en phase organique est toujours le même quelle que soit la concentration de ligand et ne comporte aucune molécule complexante. Dans ces conditions,  $\langle l_{\text{org}} \rangle = 0$ . Expérimentalement, cette hypothèse se traduit par l'absence de maximum observé sur les courbes d'extraction. L'étude des variations de D en fonction de la concentration de ligands, selon l'équation II.9, permet d'accéder directement au nombre moyen de ligands présent dans le complexe prédominant en phase aqueuse et de déterminer ainsi l'ordre des complexes formés. De plus, le chélate présent en phase organique est souvent caractérisé par une seule valeur de x.

La connaissance de l, x et y, permet alors d'accéder à la charge moyenne du complexe.

Une fois les complexes formés identifiés, les constantes de complexation liées aux équilibres de formation de ces complexes sont déterminées par ajustement des valeurs de  $[D_0/D-1]$ , où  $D_0$  est le coefficient de distribution obtenu en absence de ligand, selon un polynôme dont l'ordre est égal à l'ordre du complexe maximal formé en phase aqueuse.

Remarque : *L'extractant utilisé lors de cette étude est thénoltrifluoroacétone (TTA). Le coefficient d'activité de la TTA en phase organique (benzène) en contact avec une phase aqueuse chlorhydrique a été déterminé de manière empirique [51KINa]. En considérant le coefficient d'activité en phase aqueuse égal à l'unité et qu'aux faibles concentrations initiales de TTA le coefficient d'activité en phase organique est aussi égal à l'unité, l'expression empirique déterminée est la suivante :*

$$\gamma_{TTA}^{org} = 1 - 0,24[TTA]_{org}^{0,48} \quad (II.12)$$

*Dans la mesure où, lors de notre étude, la concentration initiale en TTA en phase organique n'excède jamais 0,08 M, il en résulte un coefficient d'activité minimal de 0,93. De ce fait, les coefficients d'activité de la TTA en phase organique ont été considérés comme égaux à 1 et l'état de référence de la phase organique est alors équivalent à du toluène pur.*

## II.2.2. Préparation des phases

L'eau utilisée est de l'eau désionisée de résistivité égale à 18 M $\Omega$ .cm (DirectQ5, MILLIPORE).

### II.2.2.1. Préparation de la solution mère de $^{233}\text{Pa}$

L'isotope  $^{233}\text{Pa}$  est produit à partir de  $^{232}\text{Th}$  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  $5.10^{18}$  n.cm $^{-2}$ ) dans le réacteur OSIRIS du CEA Saclay (France). En fin d'irradiation, l'activité en  $^{233}\text{Pa}$  est voisine de  $3.10^8$  Bq.

L'attaque du copeau de thorium est réalisée en boîte à gants à température ambiante par 3 mL de HCl concentré ( $\approx 12$  M) pendant 2 jours. Un résidu non dissous subsiste et 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 M. Dans ce milieu, Pa(V) forme des complexes anioniques, fortement sorbés sur résine échangeuse d'anions [50KRA] [56KRA], tandis que le thorium, les lanthanides, les éléments alcalins et alcalino–terreux, ne sont pas retenus.

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

Le protactinium est ensuite élué dans un premier temps par 4-5 mL de HCl 4,5 M, puis, dans un second temps, par 2 mL d'un mélange HCl 10 M + HF 1 M, selon le schéma de la figure II.6.

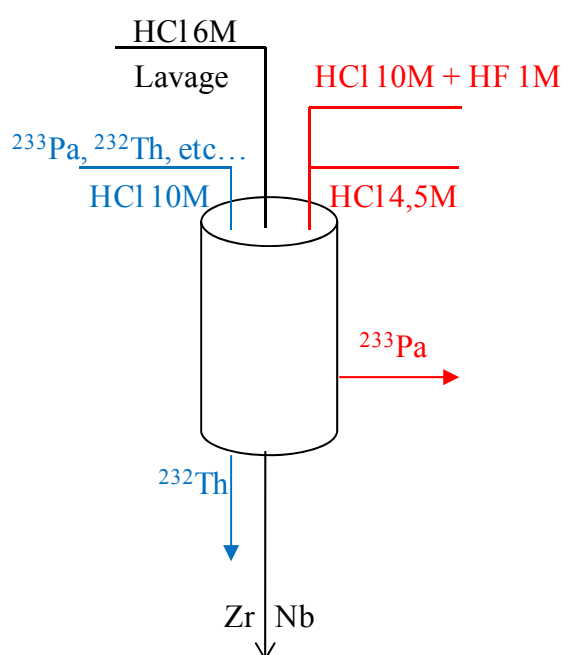


Figure II.6 – Schéma de séparation Th/Pa.

Les fractions éluées chlorhydriques exemptes d'ions fluorure sont regroupées et évaporées à sec sous épiradiateur dans un récipient en teflon à fond conique. Le résidu est repris par  $2 \times 500 \mu\text{L}$  de  $\text{HClO}_4$  8 M.

Les fractions éluées par le mélange HCl 10 M + HF 1 M subissent plusieurs cycles d'évaporation à sec et de reprise du résidu par HCl concentré afin d'éliminer les ions  $\text{F}^-$ . Après 8 cycles au minimum, le résidu est repris par  $\text{HClO}_4$  8 M.

Ainsi, après purification du  $^{233}\text{Pa}$ , les éluats provenant des deux méthodes sont gérés séparément et donnent lieu à des solutions mères distinctes de  $500 \mu\text{L}$  chacune qui sont

stockées dans des flacons PTFE. La concentration de Pa(V) dans ces solutions mères est alors de l'ordre de  $6.10^{-7}$  M correspondant à une activité totale voisine de 55 MBq.

Les sous-solutions de Pa sont préparées juste avant utilisation par une double dilution de 10  $\mu$ L à 30  $\mu$ L de solution mère dans de l'acide perchlorique dilué afin de correspondre à l'acidité voulue en phase aqueuse. La concentration de Pa(V) en phase aqueuse de chaque échantillon est alors de l'ordre de  $3.10^{-11}$  M.

Les solutions mères de protactinium se sont avérées stables au cours du temps. De plus, la mesure au cours du temps des aliquotes est en bon accord avec la période de décroissance radioactive du  $^{233}\text{Pa}$  ce qui implique une sorption négligeable sur les parois des flacons PTFE.

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 (figure II.7) [79ERD].

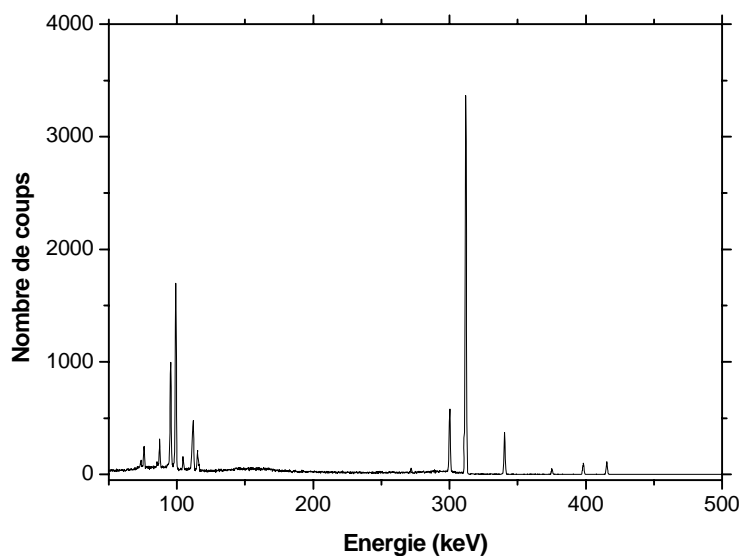


Figure II.7 – Spectre  $\gamma$  d'une fraction éluée de  $^{233}\text{Pa}$  entre 50 et 500 keV pour un temps de comptage de 100 secondes.

#### II.2.2.2. Préparation des phases aqueuses

Les phases aqueuses d'intérêt sont constituées d'un mélange de quatre composants provenant chacun de solutions mères concentrées et imposant une caractéristique :

- le perchlorate de sodium (FLUKA, 99%) imposant la force ionique, a été dissous dans l'eau désionisée et dosé par gravimétrie. Les concentrations des solutions mères de  $\text{NaClO}_4$  sont généralement de l'ordre de 7 M.
- la solution d'acide perchlorique, pour fixer l'acidité, est obtenue par dilution d'une solution mère commerciale (ALDRICH, 70%) et sa concentration déterminée par dosage avec une solution standard de soude (MERCK). Les concentrations des solutions mères de  $\text{HClO}_4$  sont généralement de l'ordre de 4,5 M.
- les solutions de complexant sont obtenues par dissolution de produits commerciaux ( $\text{H}_5\text{DTPA}$  : ALDRICH, 99% ;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  : ALDRICH, 99,8%) et dosées par une solution standard de soude. Les solutions mères de DTPA sont parfois préparées en milieu  $\text{HClO}_4$  0,25 M afin d'en augmenter sa solubilité et donc la concentration totale maximale pouvant être atteinte. Les concentrations des solutions d'acide oxalique sont de l'ordre de 0,8 M et celles de DTPA de  $6 \cdot 10^{-3}$  M et  $2 \cdot 10^{-2}$  M en  $\text{HClO}_4$  0,25 M.

Chaque solution mère a été filtrée sur unité Stericup 0,22  $\mu\text{m}$  commercialisée par MILLIPORE. Compte tenu de la forte tendance de  $\text{Pa(V)}$  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.

Dans l'hypothèse où les propriétés acido-basiques des ligands n'interfèrent pas sur la concentration en protons libres (hypothèse vérifiée en Annexe A), la préparation revient simplement à la dilution des solutions mères. Une phase aqueuse d'intérêt de force ionique  $\mu = 3$  M,  $[\text{H}^+] = 0,5$  M est donc constituée de  $\text{NaClO}_4$  2,5 M,  $\text{HClO}_4$  0,5 M auxquels on ajoute une aliquote de la solution mère de ligand pour préparer une gamme de concentration totale allant, par exemple, de 0 à 0,1 M. Cela revient à négliger l'influence de la concentration de ligand sur l'acidité libre et donc la force ionique.

### II.2.2.3. Préparation de la phase organique

La phase organique est constituée d'un chélatant : la 2-thényltrifluoroacétone (TTA) (SIGMA-ALDRICH, 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 et la forme céto-hydrate qui prédomine en phase aqueuse acide [51KINb]. Ces deux formes sont représentées sur la figure II.8.

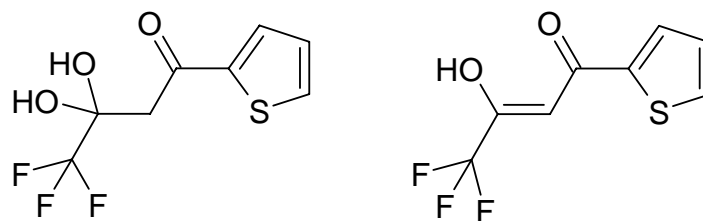


Figure II.8 – Formes cétohydrate (à gauche) et énol (à droite) de la TTA.

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 (céto-hydrate, masse molaire  $240,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 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 double 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  $8^\circ\text{C}$ . Ce procédé de recristallisation s'est avéré efficace pour obtenir la forme céto-hydrate [03JAU].

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

#### II.2.2.4. Protocole expérimental

Suite à la préparation des phases organiques et aqueuses, telle que décrite précédemment, des volumes identiques de chacune des phases (5 mL) sont mis en contact dans des flacons de verre recouverts de galxyl-parylène (COMLEEC, Suisse). Ce polymère permet en effet de limiter la sorption du protactinium sur les parois des flacons de verre [03JAU]. Dans le cas de la phase aqueuse, le volume de 5 mL est obtenu en ajoutant  $50 \mu\text{L}$  de la sous-solution de Pa à  $4,95 \text{ mL}$  de la phase aqueuse d'intérêt, les deux solutions ayant la même acidité libre. Vingt échantillons ainsi préparés sont agités à l'abri de la lumière en bain thermostaté à 50 rpm. Le contrôle en température est assuré par un variostat programmable de  $-30^\circ\text{C}$  à  $+150^\circ\text{C}$  (HUBER) par incrément de  $0,1^\circ\text{C}$  avec une erreur, dans cette plage, de  $0,02^\circ\text{C}$ . Un contrôle



préalable en tout point de la cuve par une sonde de platine a montré une température stable et homogène sur les 30 L conformément aux données du fournisseur.

Après agitation, un volume identique de chacune des phases (entre 3 mL et 4 mL) est prélevé. L'interface est elle aussi séparée mais non analysée de façon systématique. Chaque prélèvement est conditionné en flacon polypropylène, pour lesquels la géométrie de l'analyse par spectrométrie  $\gamma$  est définie, et analysé afin de déterminer la quantité de  $^{233}\text{Pa}$ . Le coefficient de distribution D est alors égal au rapport des activités dans chacune des phases tel que :

$$D = \frac{A_{\text{org}}}{A_{\text{aq}}} \quad (\text{II.13})$$

où  $A_{\text{org}}$  et  $A_{\text{aq}}$  correspondent à l'aire nette du pic à 311,9 keV des prélèvements des phases organique et aqueuse pour une durée de comptage équivalente.

Les incertitudes associées aux valeurs de D ont deux origines : les erreurs systématiques dues aux pipetages et les erreurs provenant des comptages. Les erreurs systématiques ont été évaluées à 3% alors que les erreurs statistiques inhérentes à la détermination des activités (N) ont été calculées de manière classique par la formule  $\sqrt{2N}/N$ . De ce fait, les valeurs de D très faibles (ou très élevées) sont entachées d'une très grande incertitude en raison d'un faible taux de comptage de l'une des phases. Aussi, par souci de clarté, ces incertitudes ne sont pas représentées sur les courbes mais elles sont prises en compte dans la détermination des constantes de complexation.

#### II.2.2.5. Partage de l'extractant

L'étude cinétique du partage de la TTA dans le système toluène/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{NaClO}_4$ / $\text{HClO}_4$  a déjà été réalisée au laboratoire pour  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \leq C_{\text{TTA}} \leq 10^{-2} \text{ M}$  et  $8 \cdot 10^{-4} \text{ M} \leq C_{\text{H}^+} \leq 0,5 \text{ M}$  avec une phase aqueuse de force ionique 1 M [03JAU]. Il apparaît que les concentrations initiales de TTA et de protons n'ont pas d'influence significative sur les valeurs des coefficients de distribution à l'équilibre contrairement aux variations de force ionique et de température. Toutefois l'auteur observe une valeur de  $D_{\text{TTA}}$  à l'équilibre plus faible pour l'acidité la plus élevée.

Le but ici est de vérifier si la présence des ligands mis en jeu dans nos études modifie la cinétique de partage de la TTA. Une étude systématique n'a pas été réalisée, seule une expérience menée à 25°C étudiant le partage de la TTA en présence d'acide oxalique est utilisée pour comparer les temps d'agitation. Le partage de la TTA en présence de DTPA a été réalisé sur 5 points à des temps correspondant à 22, 24, 26, 30 et 45 heures d'agitation. Les conditions expérimentales sont les suivantes :  $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$  et  $C_{\text{ox}} = 0,15 \text{ M}$ . En ce qui concerne le système impliquant DTPA, la concentration initiale de TTA a été fixée à 0,025 M, la concentration en protons à 0,25 M et la concentration de DTPA à  $5.10^{-3} \text{ M}$ . Le coefficient de distribution  $D_{\text{TTA}}$  est obtenu en faisant le rapport des concentrations dans les deux phases :

$$D_{\text{TTA}} = \frac{C_{\text{TTA}}^{\text{org}}}{C_{\text{TTA}}^{\text{aq}}} \quad (\text{II.14})$$

La concentration de TTA dans la phase aqueuse,  $C_{\text{TTA}}^{\text{aq}}$ , est déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde de 267 nm, correspondant à l'absorbance maximale [51KINb] [03JAU]. La concentration en phase organique,  $C_{\text{TTA}}^{\text{org}}$ , est déterminée par différence entre la concentration initiale en TTA,  $C_{\text{TTA}}^{\text{ini}}$ , et la concentration en phase aqueuse déterminée par spectrophotométrie UV-Visible. L'équation II.14 devient alors :

$$D_{\text{TTA}} = \frac{C_{\text{TTA}}^{\text{ini}} - C_{\text{TTA}}^{\text{aq}}}{C_{\text{TTA}}^{\text{aq}}} \quad (\text{II.15})$$

La figure II.9 représente les variations des coefficients de distribution D obtenus pour le partage de la TTA en présence d'acide oxalique et de DTPA en fonction du temps d'agitation. Les barres d'erreurs associées y sont représentées mais sont inférieures à la taille des points.

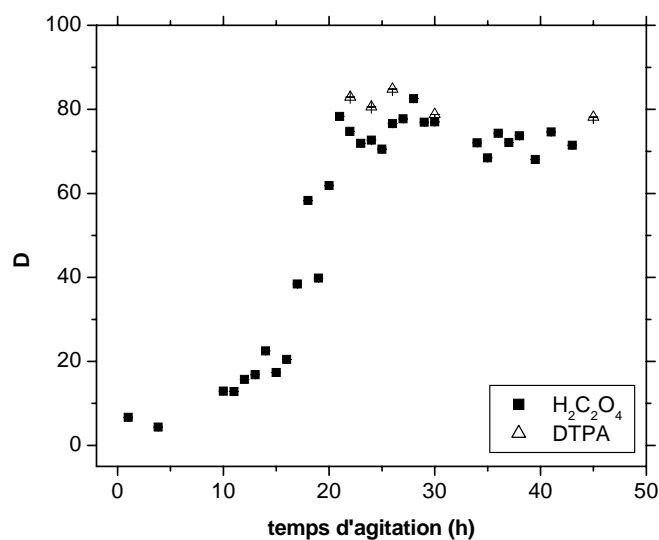


Figure II.9 – Variations des coefficients D de la TTA en présence d'acide oxalique (■) et de DTPA (Δ) en fonction du temps d'agitation pour  $\mu = 3 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$  ( $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$  et  $C_{\text{ox}} = 0,15 \text{ M}$  (■),  $C_{\text{TTA}} = 0,025 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$  et  $C_{\text{DTPA}} = 5.10^{-3} \text{ M}$  (Δ)).

Les valeurs de coefficients  $D_{\text{TTA}}$  obtenus lors de cette étude sont en accord avec ceux observés dans des conditions expérimentales similaires ( $\mu = 3 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ) avec différents diluants (benzène, chloroforme,...) [51ZEB] [73SEK].

Les valeurs des coefficients  $D_{\text{TTA}}$  en présence de DTPA (~78) apparaissent légèrement supérieures à celles obtenues en milieu oxalique (~71). Cet écart est vraisemblablement lié à la composition de la phase aqueuse. En effet, comme il a été montré dans la littérature, les valeurs de D en milieu  $\text{HClO}_4$  sont significativement plus faibles que celles obtenues en milieu  $\text{NaClO}_4$  de même concentration [03JAU].

Le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre en présence de DTPA sera considéré comme égal à celui déterminé en présence d'acide oxalique. Un temps d'agitation de 26 h à  $25^\circ\text{C}$  apparaît comme suffisant pour atteindre plus de 95% de l'équilibre. Ce résultat est en accord avec celui obtenu lors de l'étude du partage de la TTA en absence de complexant [03JAU] et en présence d'ions sulfate [07GIAa].

### II.2.2.6. Cinétique de partage du protactinium

L'étude précédente concernant le partage de la TTA en présence d'acide oxalique et de DTPA a montré des similitudes avec les études réalisées sur le partage de la TTA en milieu

non complexant et en milieu sulfate [03JAU] [07GIAa]. Par ailleurs ces mêmes études ont montré que la cinétique de partage du protactinium(V) était gouvernée par le partage de la TTA, que ce soit en présence ou en absence de complexant [03JAU] [07GIAa]. Afin de vérifier cette hypothèse sur les ligands utilisés lors de cette étude, nous avons réalisé une étude cinétique de partage de Pa(V) en présence de DTPA dans les conditions expérimentales suivantes :  $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $\theta = 25^\circ\text{C}$  et  $C_{\text{DTPA}} = 5.10^{-3} \text{ M}$ . La figure II.10 représente les variations de D en fonction du temps d'agitation.

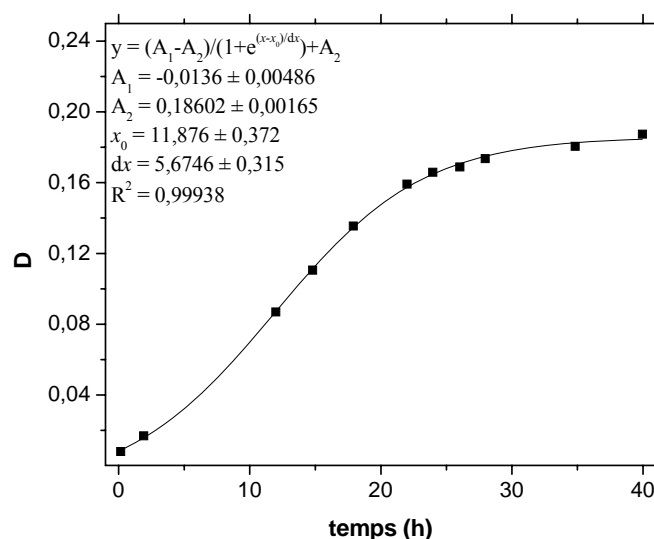


Figure II.10 – Variations de D en fonction du temps d'agitation dans les conditions  $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $\theta = 25^\circ\text{C}$  et  $C_{\text{DTPA}} = 5.10^{-3} \text{ M}$ . La courbe en trait plein représente l'ajustement par une fonction sigmoïdale.

Par l'intermédiaire d'un ajustement sigmoïdal d'équation II.16, les valeurs de  $D_\infty$ , correspondant à un temps infini et donc à la valeur de D à l'équilibre, et  $D_{26\text{h}}$  ont pu être calculées. Un temps d'agitation de 26 h est suffisant pour atteindre 92% de l'équilibre.

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \quad (\text{II.16})$$

De la même manière que lors de l'étude du partage de Pa(V) en absence de complexant et en présence de sulfates, il apparaît, qu'en présence de DTPA, le partage de Pa(V) est gouverné par le partage de la TTA [03JAU] [07GIAa]. L'étude cinétique du partage du protactinium en

présence d'acide oxalique n'a pas été réalisée. Hypothèse a donc été faite de considérer que la cinétique de partage de Pa(V) en milieu acide oxalique est également gouvernée par celle de la TTA.

Il est alors possible de considérer la réaction entre Pa(V) et la TTA comme rapide par rapport à l'établissement céto-énolique de la TTA. Les temps d'agitation mis en place lors de l'étude de la complexation du Pa par l'acide oxalique et le DTPA sont basés sur ceux déterminés lors des études en milieux sulfate et non complexant [03JAU] [07GIAa]. Les valeurs correspondantes sont regroupées dans le tableau II.1.

Température d'étude	Temps d'agitation
10°C	72 h
20°C	26 h
25°C	26 h
37°C	20 h
40°C	20 h
50°C	18 h
60°C	18 h

Tableau II.1 – Temps d'agitation propre à chaque température pour les systèmes étudiés.

**CHAPITRE III – COMPLEXATION DU  
PROTACTINIUM(V) PAR L'ACIDE  
OXALIQUE**



## Chapitre III

### Complexation du protactinium(V) par l'acide oxalique

Ce chapitre est consacré à l'étude de la complexation du protactinium(V) par l'acide oxalique. Dans un premier temps, les données relatives aux propriétés acido-basiques de cet acide carboxylique, disponibles dans la littérature à différentes valeurs de force ionique et de température, sont exposées. Puis, sont présentés les résultats issus d'une double approche de la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique : une étude structurale par Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX), par Electrophorèse Capillaire et par calculs théoriques de type DFT, suivie d'une étude thermodynamique réalisée par extraction liquide-liquide. Enfin, le comportement de Pa(V) en présence d'acide oxalique est comparé à celui des autres actinides.

#### III.1. Généralités sur l'acide oxalique

L'acide oxalique est un acide carboxylique composé de 2 fonctions carboxylique de formule semi-développée  $\text{HOOC-COOH}$ .

Les propriétés acido-basiques de cet acide se caractérisent par la déprotonation des deux fonctions carboxyliques conduisant à la formation des espèces  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  et  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Les constantes de dissociation,  $\text{pK}_a$ , liées à ces espèces seront décrites au paragraphe III.1.1.

L'acide oxalique présente un intérêt réel d'étude pour la chimie du nucléaire. En effet, c'est un acide carboxylique que l'on retrouve fréquemment dans la nature. Il est aussi bien présent dans les sols [00GAM] que dans le corps humain [92HAR]. De plus, une étude récente a montré que l'acide oxalique pouvait être formé sous irradiation dans un simulant de déchets nucléaires par radiolyse d'acides carboxyliques plus complexes [99TOS] [05TOS]. Ainsi l'étude de la complexation des actinides, plus particulièrement du protactinium, par l'acide oxalique permettrait de prévoir leur comportement migratoire dans les milieux environnementaux et biologiques.



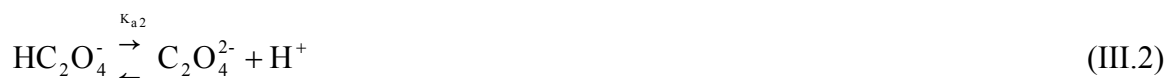
### III.1.1. Constantes de dissociation utilisées

Notre étude nécessite de disposer des données thermodynamiques relatives aux équilibres de dissociation de l'acide oxalique, ainsi qu'à la réaction éventuelle entre le ligand et le sel de fond ( $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$ ) conduisant à la formation du complexe  $\text{NaC}_2\text{O}_4^-$ .

Les constantes d'acidité  $K_{a_1}$  et  $K_{a_2}$  de l'acide oxalique sont disponibles dans la littérature dans des électrolytes variés, pour différentes valeurs de force ionique et de température. De même, des études en fonction de la force ionique ont permis la détermination de l'évolution des constantes d'acidité et un ajustement par la Théorie d'Interaction Spécifique (TIS) [05HUM]. Les données thermodynamiques standard, liées aux équilibres (III.1) et (III.2), disponibles dans la littérature sont répertoriées dans le tableau suivant :

$\log K_{a_1}^0$	$\log K_{a_2}^0$	$\Delta H^0_1$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0_2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$-1,40 \pm 0,03$	$-4,25 \pm 0,01$	$-3,3 \pm 0,5$	$-7,3 \pm 0,1$

Tableau III.1 – Constantes d'acidité et variations d'enthalpie libre standard relatives aux équilibres de dissociation de l'acide oxalique [05HUM].



Les constantes  $K_{a_1}$  et  $K_{a_2}$  à force ionique nulle, ont été calculées, pour des températures différentes de 25°C, en négligeant les variations d'enthalpie en fonction de la température ( $\Delta C_p^0 = 0$ ), selon l'équation III.3. En effet, d'une part les valeurs de  $K_{a_i}$  ne varient que très peu en fonction de la température [05HUM] ; d'autre part, la gamme de température mise en jeu dans ce travail est étroite (10-50°C).

$$\log K^0(T) = \log K^0(T_0) + \frac{\Delta H^0(T_0)}{R \cdot \ln 10} \times \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{III.3})$$

où  $T_0$  est la température de référence (298,15 K).

Pour chaque valeur de température, la méthodologie TIS [97ALL], détaillée en annexe B, a été utilisée pour déterminer les constantes de dissociation de l'acide oxalique à la force ionique mise en jeu dans cette étude. Ceci conduit aux équations suivantes :

$$\log K_{a_1} + 2D_{DH} - \varepsilon(H^+, ClO_4^-) \times m_{ClO_4^-} = \log K_{a_1}^0 - \Delta\varepsilon_1(Na^+) \times m_{Na^+} \quad (III.4)$$

$$\log K_{a_2} + 4D_{DH} - \varepsilon(H^+, ClO_4^-) \times m_{ClO_4^-} = \log K_{a_2}^0 - \Delta\varepsilon_2(Na^+) \times m_{Na^+} \quad (III.5)$$

$$D_{DH} = \frac{A\sqrt{I}}{(1 + Ba\sqrt{I})} \quad (III.6)$$

- $D_{DH}$ , coefficient de Debye-Hückel, dépend de la température et de la force ionique
- $m_{ClO_4^-}$  et  $m_{Na^+}$  sont les molalités de  $ClO_4^-$  et  $Na^+$  respectivement
- $\Delta\varepsilon_1(Na^+)$  et  $\Delta\varepsilon_2(Na^+)$  les paramètres d'ajustement TIS avec  $\Delta\varepsilon_1(Na^+) = \varepsilon(Na^+, HC_2O_4^-)$  et  $\Delta\varepsilon_2(Na^+) = \varepsilon(Na^+, HC_2O_4^-) - \varepsilon(Na^+, C_2O_4^{2-})$  [05HUM].

Les coefficients  $\varepsilon_{ij}$  ont été supposés indépendants de la température essentiellement en raison de l'absence de données dans la littérature. Néanmoins, cette variation est considérée comme négligeable sur la gamme de température étudiée.

Les valeurs des constantes  $K_{a_1}$  et  $K_{a_2}$  ainsi déterminées sont regroupées dans le tableau III.2. La conversion de la force ionique de l'échelle molaire vers l'échelle molale du mélange  $NaClO_4$  2,5 M  $HClO_4$  0,5 M a été réalisée à l'aide de la théorie des solutions simples décrites dans l'annexe B.

Température (K)	283,15	298,15	298,15*	313,15	323,15
pKa <sub>1</sub>	1,15 ± 0,03	1,16 ± 0,03	1,21 ± 0,08	1,19 ± 0,03	1,20 ± 0,03
pKa <sub>2</sub>	3,64 ± 0,01	3,68 ± 0,01	3,77 ± 0,08	3,73 ± 0,01	3,76 ± 0,01

Tableau III.2 – Constantes d'acidité de l'acide oxalique pour une force ionique  $\mu = 3$  M ( $NaClO_4$  2,5 M +  $HClO_4$  0,5 M) et différentes températures (\* représente les valeurs de pKa pour une force ionique de 3 M  $NaClO_4$  [05HUM]).

A titre d'exemple, la figure III.1 représente la répartition des espèces de l'acide oxalique pour une force ionique de 3 M à une température de 25°C selon les constantes de dissociation calculées et présentées dans le tableau III.2. Dans la mesure où l'essentiel de cette étude a été

réalisé à une concentration en protons de 0,5 M, l'espèce majoritaire dans ces conditions est  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

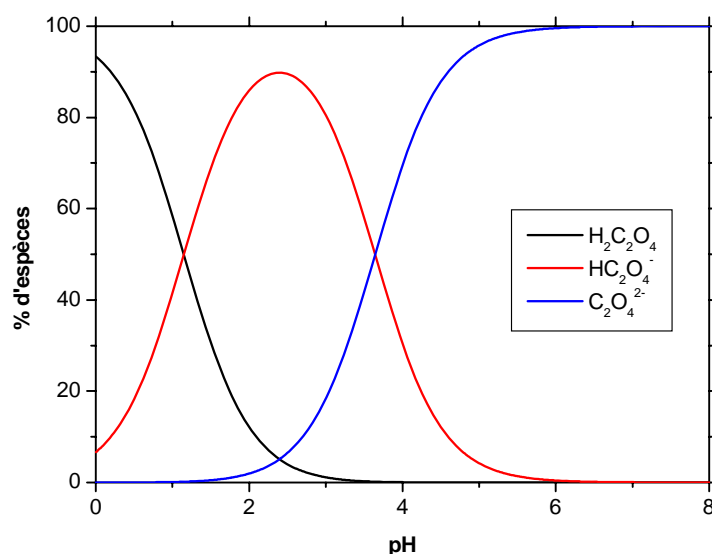


Figure III.1 – Diagramme de répartition des espèces de l'acide oxalique en fonction du pH à 25°C et  $\mu = 3 \text{ M}$ .

L'interaction entre l'ion de l'électrolyte support ( $\text{Na}^+$ ) et l'oxalate peut être appréhendée en terme d'équilibre (Eq. III.7) caractérisé par une constante d'association  $\log K_{\text{ass}} = 1,1$  [05HUM]. Dans la mesure où la valeur de cette constante d'association est faible et qu'il n'y a, pour le moment, aucune preuve spectroscopique de son existence, cette constante de complexation n'a pas été prise en compte dans les calculs de concentration [05HUM]. De plus, cette association d'ions est prise en compte dans les paramètres d'interaction spécifique  $\epsilon$  de la TIS.



### III.1.2. Relation entre concentration en ions libres et concentration initiale

Les volumes nécessaires pour atteindre la concentration souhaitée d'une espèce donnée dans une phase aqueuse dépendent des concentrations des solutions mères et des différents équilibres dans lesquels cette espèce est impliquée. Chaque équilibre est caractérisé par une constante  $K$ , à la force ionique et température d'intérêt (cf. § III.1.1). Dans le cas de l'acide

oxalique dans un mélange  $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ , les équations de conservation de la matière s'écrivent :

$$C_{\text{ox}} = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (\text{III.8})$$

$$C_{\text{Na}} = [\text{Na}^+] \quad (\text{III.9})$$

$$C_{\text{H}} = [\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \quad (\text{III.10})$$

Dans ces équations,  $C_{\text{ox}}$ ,  $C_{\text{Na}}$  et  $C_{\text{H}}$  représentent les concentrations initiales et les notations entre crochets les concentrations à l'équilibre.

Afin de simplifier les calculs, l'influence de la concentration d'acide oxalique sur la concentration de protons à l'équilibre a été négligée. Ainsi, la concentration de protons est uniquement liée à celle de  $\text{HClO}_4$ . La vérification de cette hypothèse, pour nos conditions expérimentales ( $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ ) est démontrée en Annexe A.

Par suite, en exprimant les concentrations totales en fonction de  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ , il vient :

$$C_{\text{ox}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} + \frac{[\text{H}^+] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a_2}} + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (\text{III.11})$$

$$C_{\text{Na}} = [\text{Na}^+] \quad (\text{III.12})$$

La concentration en oxalate libre est alors calculée selon l'équation III.13. Si la complexation du sel de fond ( $\text{Na}^+$ ) par l'oxalate est prise en compte, il en résulte une variation de la concentration calculée d'oxalate libre en solution de l'ordre de 3 %.

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{C_{\text{ox}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}} \quad (\text{III.13})$$

## III.2. Etude structurale

### III.2.1. Spectroscopie d'Absorption des rayons X

L'analyse structurale des complexes oxalato de protactinium par la spectroscopie d'absorption des rayons X a été réalisée sur deux échantillons (1 et 2) composés d'acide

oxalique aux concentrations de 0,8 M et 1 M imposant  $p[H^+] = 0,7$ . La concentration en protactinium dans ces 2 échantillons est respectivement de  $C_{Pa} = 4,95 \cdot 10^{-3}$  M et  $1,24 \cdot 10^{-2}$  M.

Ces échantillons de rapport  $C_{ox}/C_{Pa}$  de l'ordre de 160 et 80 supposent la présence d'un complexe Pa-oxalate d'ordre maximal.

Le spectre d'absorption des rayons X enregistré au seuil  $L_{III}$  du protactinium est présenté figure III.2. L'observation de la partie XANES du spectre diffère de celle enregistrée sur des échantillons de  $U^{VI}O_2^{2+}$  et  $Np^V O_2^+$  (Figure III.3). Il n'y a pas l'épaule caractéristique associée à la diffusion multiple le long du motif linéaire transdioxo  $O=An=O$ , situé à 15 eV après le seuil [04DEN].

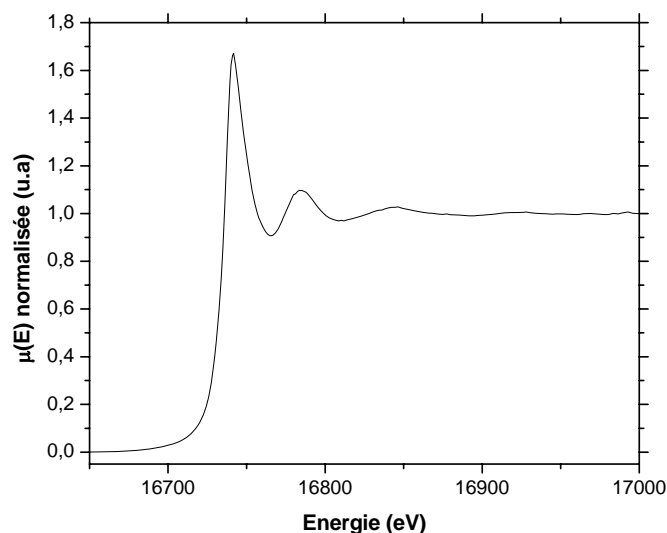


Figure III.2 – Spectre d'absorption X au seuil  $L_{III}$  de Pa(V) en présence d'acide oxalique ( $C_{ox} = 1$  M et  $C_{Pa} = 1,24 \cdot 10^{-2}$  M).

L'allure des spectres des figures III.2 et III.3 permet donc de conclure à l'absence du motif actinyle transdioxo dans le complexe oxalato de protactinium, de façon similaire aux conclusions tirées des mesures d'absorption des rayons X sur des échantillons Pa/HF et Pa/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [05LEN] [07GIAa].

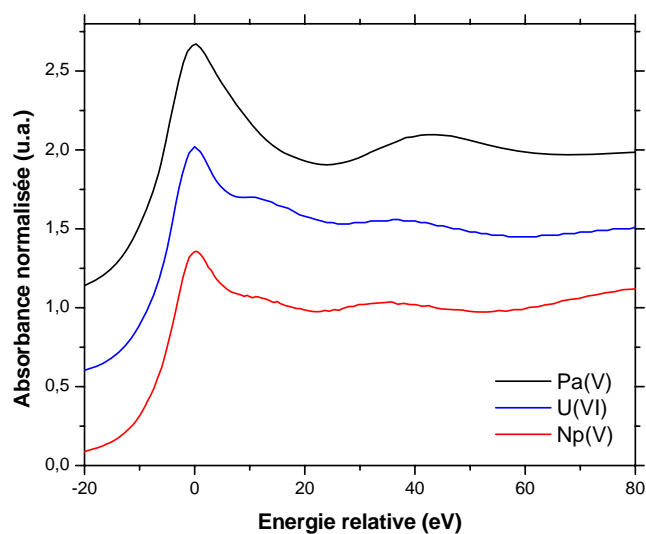


Figure III.3 – Spectres d'absorption des rayons X aux seuils  $L_{III}$  de Pa(V) (ce travail), U(VI) (0,01 M  $HClO_4$ ) et Np(V) (1 M  $HClO_4$ ) [04DEN].

Les figures III.4a et III.4b représentent le spectre EXAFS ainsi que la transformée de Fourier (TF) obtenus sur l'échantillon 2. Des spectres similaires ont été obtenus avec l'échantillon 1. Les figures ont été tracées en considérant  $\chi(k).k^3$ . Cette fonction permet d'amplifier les oscillations en fin de spectre sans pour autant accroître l'amplitude du bruit.

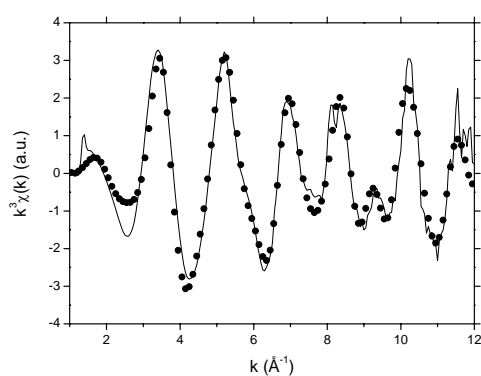


Figure III.4a – Spectre EXAFS expérimental au seuil  $L_{III}$  du protactinium et son ajustement (ligne pointillée) relatif à l'échantillon B.

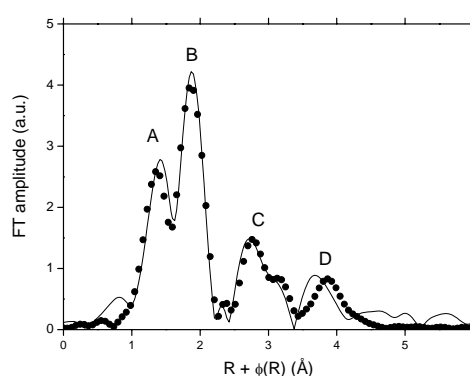


Figure III.4b – TF associée à l'échantillon B et ajustement réalisé (ligne pointillée).

Les paramètres optimum d'ajustement des transformées de Fourier relatifs aux échantillons 1 et 2 sont regroupés dans le tableau III.3.

[H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	A	B	C, D	
1 M	<i>1</i> O <sub>oxo</sub> à 1,75(1) Å $\sigma^2 = 0,0027 \text{ \AA}^2$	<b>6.1</b> O <sub>oxalate</sub> à 2,38(1) Å $\sigma^2 = 0,0065 \text{ \AA}^2$	<b>6.1</b> C à 3,28(1) Å $\sigma^2 = 0,0019 \text{ \AA}^2$ $\sigma_3^2 = 0,0060 \text{ \AA}^2$ <b>6.1</b> O à 4,47(5) Å $\sigma^2 = 0,0417 \text{ \AA}^2$	$S_0^2 = 0,7$ $\Delta e_0 = 4,53 \text{ eV}$ $\varepsilon = 0,0055$ $r = 4,4\%$ $\text{CHI}_r^2 = 0,1$
0.8 M	<i>1</i> O <sub>oxo</sub> à 1,73(1) Å $\sigma^2 = 0,0051 \text{ \AA}^2$	<b>6.3</b> O <sub>oxalate</sub> à 2,37(1) Å $\sigma^2 = 0,0067 \text{ \AA}^2$	<b>6.3</b> C à 3,27(1) Å $\sigma^2 = 0,0030 \text{ \AA}^2$ <b>6.3</b> O à 4,44(3) Å $\sigma^2 = 0,0369 \text{ \AA}^2$	$S_0^2 = 0,8$ $\Delta e_0 = 4,67 \text{ eV}$ $\varepsilon = 0,0056$ $r = 3,2\%$ $\text{CHI}_r^2 = 0,1$

Tableau III.3 – Paramètres d'ajustement des spectres EXAFS enregistrés au seuil L<sub>III</sub> de Pa, obtenus sur les échantillons 1 et 2.  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude globale,  $\Delta e_0$  est le décalage en énergie,  $\varepsilon$  est le bruit du signal,  $r$  est le facteur R,  $\text{CHI}_r^2$  est le  $\chi^2$  de l'ajustement. Nombres en italique fixés. Erreurs entre parenthèses.

Dans la mesure où le composé modèle n'est pas un composé de protactinium [75JAY], le facteur d'amplitude globale du signal,  $S_0^2$ , ainsi que le nombre de plus proches voisins sont inconnus. D'après la littérature, il serait compris entre 6 et 8 [67BRO] [74MUX] [05LEN] [06MYA] [07GIAa]. Sur la figure III.4b le pic A représente la contribution d'une liaison Pa-ligand à courte distance. Dans la mesure où le spectre XANES ne présente pas d'épaule caractéristique d'une liaison transdioxo, cette contribution à courte distance a été attribuée au motif Pa=O et fixée à 1 de la même manière que lors d'études précédentes [05LEN]. Les pics B et D, situés respectivement à 2,38 Å et 4,47 Å, représentent la contribution des oxalates avec un groupe de 6 atomes d'oxygène à courte distance et un autre de 6 atomes à distance plus élevée. La présence de 6 atomes de carbone (pic C) à une distance de 3,28 Å indique une complexation par les oxalates de manière bidentate. La présence alternée de ces groupes, 6 atomes d'oxygène-6 atomes de carbone-6 atomes d'oxygène, à même distance, indique une complexation bidentate dite "side-on" [05HUM], schématisée sur la figure III.5. Une complexation bidentate de manière "end-on" (Fig. III.5) aurait en effet laissé apparaître sur la transformée de Fourier:

- un groupe de 6 atomes d'oxygène à courte distance
- 2 groupes de 3 atomes de carbone distants de 1,55 Å, longueur moyenne d'une liaison simple C-C

- un groupe de 6 atomes d'oxygène correspondant aux atomes restants.

De ces résultats il ressort que le complexe formé dans ces conditions peut s'écrire  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ .

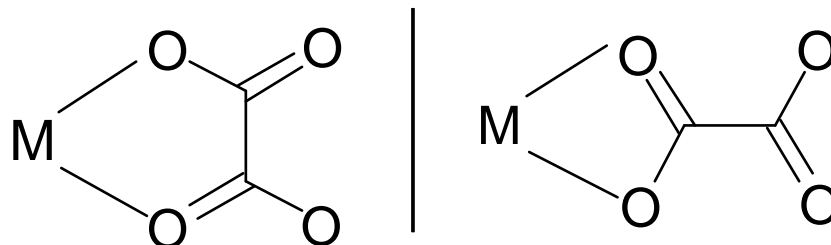


Figure III.5 – Modes de complexation “side-on” (à gauche) et “end-on” (à droite) pour un oxalate bidentate.

Une conclusion de 3 oxalates s'est imposée dans la mesure où le nombre de plus proche voisins a été laissé libre et a convergé vers la valeur 6. Néanmoins, étant donnée l'imprécision de l'ajustement des données EXAFS concernant le nombre de voisins ( $\sim 20\%$ ), il est possible qu'une ou plusieurs molécules d'eau soient présentes en première sphère de coordination. Enfin, l'absence de pics supplémentaires à des distances supérieures à 5 Å signifie, que dans nos conditions expérimentales, la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique empêche la polymérisation. Les spectres EXAFS enregistrés sur des échantillons de Pa en milieu HF et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  très concentré avaient également permis de conclure à l'absence de phénomène de polymérisation [05LEN] [07GIAa]. En revanche, la polymérisation du protactinium a été observée par SAX en milieu sulfurique 4 M [07GIAa].

L'ajustement des données EXAFS donne lieu à 2 structures du complexe  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  : celle présentée ici et une autre où la distance Pa-O (pic D) est de 4,20 Å. Néanmoins, cette seconde structure a été discriminée par rapport à la première. En effet, une valeur de 4,20 Å pour cette distance Pa-O implique une distance C-O dans la molécule d'oxalate de 0,9 Å, ce qui diffère de la distance moyenne observée de 1,22 Å pour une liaison C=O.

### III.2.2. Calculs théoriques

Des calculs de chimie quantique sur la structure de l'entité  $[\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  ont été effectués en collaboration avec Jérôme Roques (IPN, Orsay), afin de déterminer l'arrangement le plus stable et permettre une comparaison avec les résultats d'absorption des rayons X.



L'optimisation géométrique de la structure de ce complexe a été réalisée en utilisant la DFT (density functional theory) telle qu'elle est implantée dans le code de calcul Gaussian03 [04GAU]. Les calculs ont été effectués avec la fonctionnelle B3LYP et également avec la PBE0 qui est connue pour donner des résultats particulièrement précis pour les métaux lourds et notamment le protactinium [93BEC] [00VET] [09GIA]. Le pseudopotentiel utilisé pour décrire le protactinium est composé de 60 électrons de cœur, où les effets relativistes RECP (relativistic effective core potentials) développés par W. Küchle *et al.* [94KUC] sont pris en compte. Ce pseudopotentiel est couplé à la base de calcul pour les électrons de valences du Pa ([14s13p10d8f] contractée en [10s9p5d4f]) [03CAO]. La base de calcul 6-31+G\* a été utilisée pour les atomes de carbone et d'oxygène. Les optimisations de géométrie ont été réalisées dans le vide et en solution. Afin de modéliser le comportement en solution, un champ diélectrique continu de permittivité  $\epsilon_0 = 80$  a été utilisé. Le modèle CPCM [98BAR] (conductor-like polarizable continuum model) implémenté dans Gaussian03 a été utilisé.

L'optimisation de structure, identique quel que soit le milieu d'étude (vide ou solution), est présentée sur la figure III.6. Les distances interatomiques obtenues sont regroupées dans le tableau III.4 avec celles déduites des mesures EXAFS.

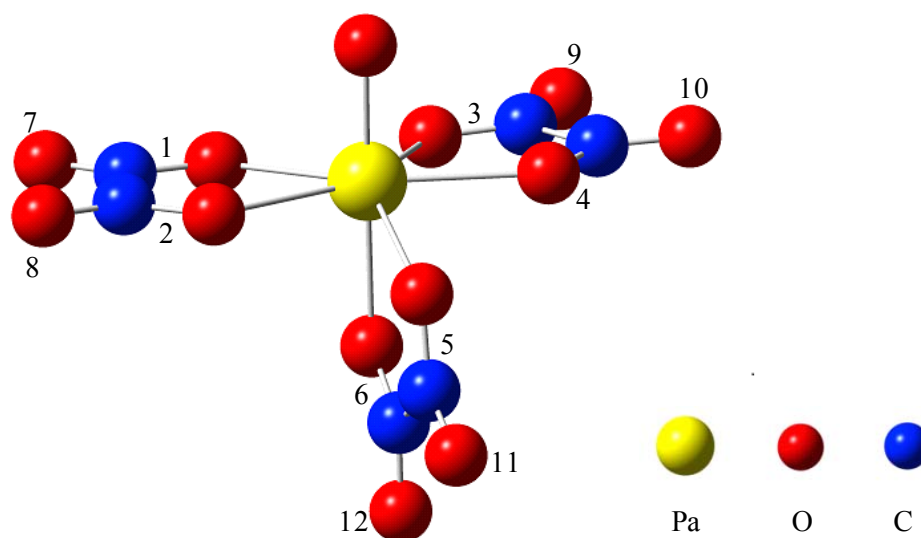


Figure III.6 – Structure optimisée du complexe  $[\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  par DFT.

Distances	EXAFS	B3LYP		PBE0	
		vide	solution	vide	solution
Pa-O <sub>oxo</sub>	1,75	1,89	1,90	1,87	1,88
Pa-O <sup>x</sup> (x= 1,2,3,4)		2,41	2,39	2,39	2,37
Pa-O <sup>5</sup>		2,42	2,40	2,40	2,38
Pa-O <sup>6</sup>		2,30	2,28	2,28	2,26
moyenne Pa-O	2,38	2,39	2,37	2,37	2,35
Pa-C <sup>x</sup> (x= 1,2,3,4)		3,32	3,29	3,30	3,27
Pa-C <sup>5</sup>		3,29	3,26	3,27	3,24
Pa-C <sup>6</sup>		3,24	3,21	3,21	3,18
moyenne Pa-C	3,29	3,30	3,27	3,28	3,25
Pa-O <sup>x</sup> (x= 7,8,9,10)		4,52	4,50	4,49	4,46
Pa-O <sup>11</sup>		4,50	4,47	4,47	4,44
Pa-O <sup>12</sup>		4,42	4,39	4,38	4,35
moyenne Pa-O	4,52	4,50	4,48	4,47	4,44

Tableau III.4 – Distances interatomiques en Ångström dans la structure de [PaO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] calculées selon deux modèles de chimie quantique et déterminées par mesures EXAFS.

On observe tout d'abord un bon accord entre les mesures EXAFS et les valeurs de la structure optimisée en ce qui concerne les distances entre le protactinium et les atomes constitutifs des oxalates. La différence de plus de 0,1 Å entre la distance Pa-O<sub>oxo</sub> calculée et celle déterminée par EXAFS a déjà été observée (distance Pa-O<sub>oxo</sub> calculée entre 1,79 et 1,92 Å [09GIA]) et les auteurs ont conclu à l'influence de la labilité de la liaison Pa=O [09GIA]. En effet, en calcul, l'existence de Pa<sup>5+</sup> et de PaO<sup>3+</sup> est possible, influant ainsi sur la stabilité de la liaison Pa=O.

En ce qui concerne la structure du complexe, il est intéressant de noter que l'agencement des atomes des oxalates est le même que celui observé pour [PaO(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (représenté sur la figure III.7) [09GIA]. En effet, les oxygènes, notés ici de 1 à 4, se placent dans le plan "équatorial" de la même manière que les molécules d'eau. Par ailleurs, en raison de l'absence du motif actinyle, l'oxygène noté ici 6 se place dans l'alignement de la liaison Pa=O (~ 179 °) à une distance bien plus faible que celle des autres atomes d'oxygène de la première sphère (~ 0,1 Å de différence).

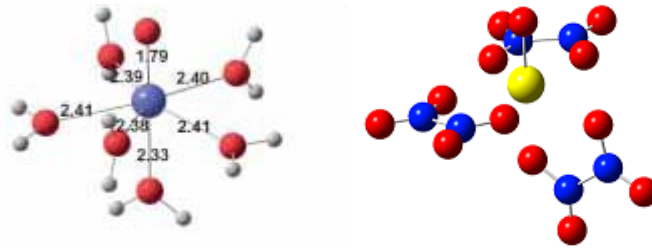


Figure III.7 – Structures de  $[\text{PaO}(\text{H}_2\text{O})_6]$  [09GIA] et  $[\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (ce travail) obtenues selon la fonctionnelle de densité RECP/PBE0.

### III.2.3. Comparaison avec U(VI)

Les structures de plusieurs composés solides d'uranium(VI)-oxalate sont disponibles dans la littérature [73ALCa] [73ALCb] [76LEG] [02SZA] [06GIE]. L'analyse de ces composés donne des informations sur les distances métal-oxygène et métal-carbone, et par suite sur les différents modes de coordination de l'oxalate : monodentate, bidentate “side-on” et bidentate “end-on” (figure III.5). Les distances moyennes observées dans les composés où l'oxalate est lié de façon bidentate sont répertoriées dans le tableau III.5 et résumées sur le schéma de la figure III.8.

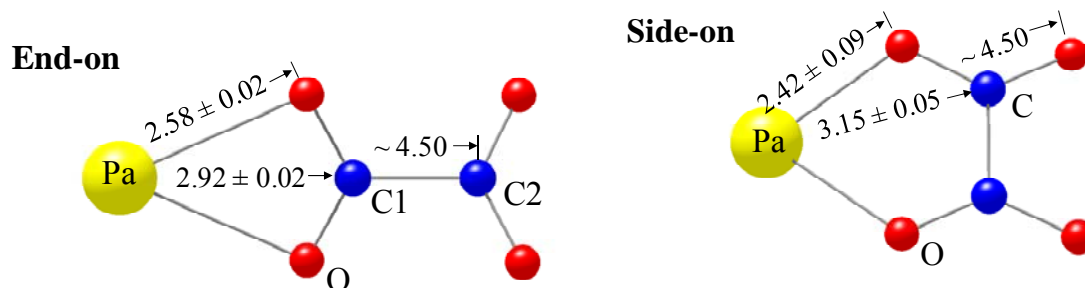


Figure III.8 – Distances moyennes en Ångström observées entre les atomes constitutifs de l'oxalate et l'uranium, considéré ici équivalent au Pa, en phase solide.

La similarité des distances U-O et U-C avec celles observées en EXAFS sur le complexe  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  confirme le mode de coordination de type “side-on” des oxalates dans ce complexe.

distances	mode de coordination	mode de coordination	EXAFS
	bidentate “side-on”	bidentate “end-on”	Pa/oxalique
M-O	2,42 ± 0,09 Å	2,58 ± 0,02 Å	2,38 Å
M-C	3,15 ± 0,05 Å	2,92 ± 0,02 Å	3,29 Å

Tableau III.5 – Distances U-O et U-C observées en phase solide de composés d'uranium(VI)-oxalate pour les modes de coordination “side-on” et “end-on” et données EXAFS relatives au complexe  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ . Les distances M-O font référence aux atomes d'oxygène de la première sphère de coordination.

La complexation en solution de l'uranium par l'acide oxalique a fait l'objet de mesures d'absorption des rayons X [03VAL]. Le complexe  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$  se caractérise par une distance  $\text{An-O}_{\text{oxalate}}$  identique (2,37 Å) à celle déterminée dans ce travail pour  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ . En revanche, l'analyse des spectres EXAFS de  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$  conduit les auteurs à conclure à une coordination de l'uranyle par 2 oxalates bidentates et 1 monodentate, *i.e.* par 5  $\text{O}_{\text{oxalate}}$ . La structure correspondante est représentée sur la figure III.9. Les auteurs ont effectué des calculs théoriques impliquant différents isomères des oxalato complexes d'uranium(VI) dont notamment un complexe où les 3 oxalates complexent l'ion uranyle de manière bidentate “side-on”. Les distances des liaisons U- $\text{O}_{\text{oxalate}}$  et U-C calculées par les auteurs sont plus élevées (respectivement 2,52 Å et 3,424 Å) que celles observées ici. La structure de ce complexe théorique, qui n'est pas l'isomère le plus stable, est représentée sur la figure III.9.

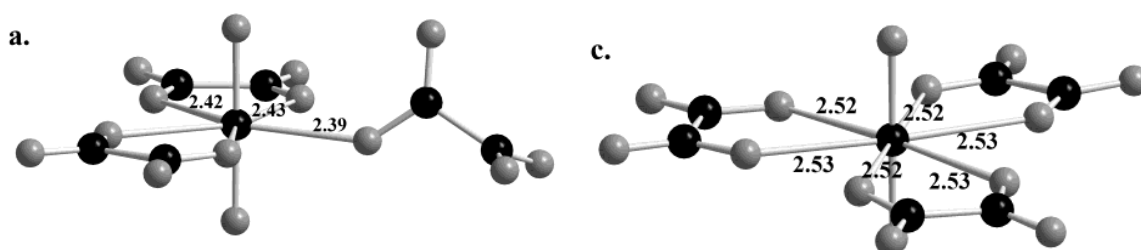


Figure III.9 – Structure de  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$  déterminée par mesure EXAFS (à gauche) et structure de  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  calculée avec 3 oxalates bidentates “side-on” (à droite) [03VAL].

Les différences observées entre  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  et  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ , où tous les oxalates sont liés de manière bidentate “side-on”, peuvent s'expliquer de plusieurs manières. Premièrement,  $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$  est un actinide comportant un motif transdioxo alors que  $\text{PaO}^{3+}$  est un actinide avec une seule liaison oxo. De ce fait, l'encombrement stérique est plus important pour

l'uranium(VI) que pour Pa(V) : seules des positions dans le plan équatorial de la liaison O=U=O sont disponibles pour la coordination. La présence d'une troisième molécule d'oxalate bidentate "side-on" est défavorisée dans le cas de l'uranium. Dans un second temps, la coordinence de  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  est de 6+2 tandis que celle  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  est inconnue. Il est donc tout à fait possible qu'une molécule d'eau supplémentaire soit présente en première sphère.

#### III.2.4. EC-ICP-MS

L'analyse des complexes oxalato de protactinium par électrophorèse capillaire couplée à un spectromètre de masse type ICP-MS a été réalisée sur deux échantillons, A et B, dont les compositions sont les suivantes :

- échantillon A : acide oxalique 0,5 M conduisant à  $\text{p}[\text{H}^+] = 0,9$ ,  $C_{\text{ox}}/C_{\text{Pa}} = 5.10^6$
- échantillon B :  $\mu = 1$  M ( $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$ ),  $[\text{H}^+] = 0,5$  M et  $C_{\text{ox}} = 0,01$  M,  $C_{\text{ox}}/C_{\text{Pa}} = 3,9.10^4$ .

Dans ces conditions de phase aqueuse, le complexe Pa-oxalate d'ordre maximal est supposé prédominant.

Sur les électrophérogrammes présentés figures III.10 et III.11, la ligne verticale représente le temps au bout duquel les espèces neutres sortent du capillaire. En mode anionique, l'observation à des temps plus courts que ce temps de référence, indique la présence d'une espèce anionique. En mode cationique, l'ordre des espèces est inversé : les espèces cationiques sortent avant le temps de référence des espèces neutres.

La figure III.10 représente l'électrophérogramme enregistré sur l'échantillon B en mode anionique. Celui-ci tend à indiquer la présence d'un complexe de charge positive. Mais, le pic de détection présente une traîne très fortement prononcée pouvant refléter un retard dans le déplacement du complexe. Dans la mesure où il s'avère peu probable qu'un complexe Pa-oxalate d'ordre maximal soit positif, l'hypothèse qui peut être avancée est une non-complexation du protactinium par l'acide oxalique en raison d'un phénomène de polymérisation du protactinium dans la solution mère. La traîne observable sur le pic serait donc due à la taille du polymère formé, ralentissant sa progression à l'intérieur du capillaire, ainsi qu'aux propriétés de sorption du protactinium. Le mode de préparation de l'échantillon impliquant une reprise du résidu par une solution peu acide ne permet donc pas de s'affranchir de la formation d'agrégats, même en présence d'acide oxalique.

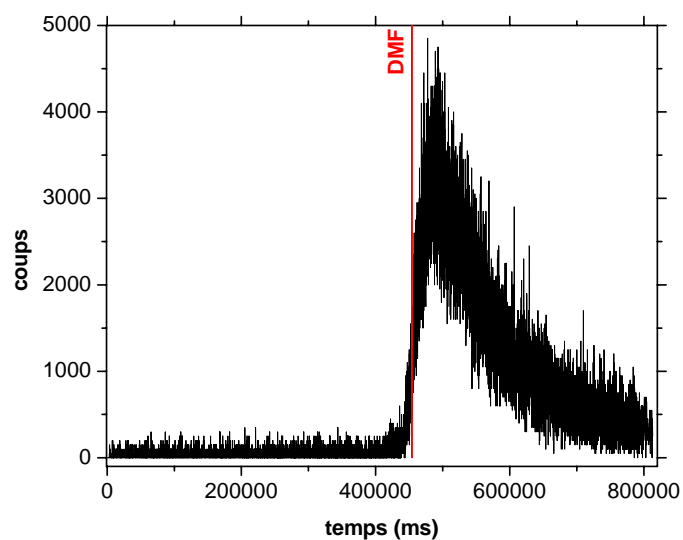


Figure III.10 – Electrophérogramme en mode anionique de Pa(V) en présence d'acide oxalique ( $\mu = 1 \text{ M (NaClO}_4 + \text{HClO}_4)$ ,  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ ,  $C_{\text{ox}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

Un volume de  $300 \mu\text{L}$  de l'échantillon B a été évaporé à sec et repris par une solution d'acide oxalique à  $0,5 \text{ M}$  (échantillon A). Cet échantillon, préparé juste avant l'analyse, a été enregistré mode anionique de l'EC-ICP-MS. Sur l'électrophérogramme de la figure III.11, le marqueur neutre est observé à un temps de  $8,68 \cdot 10^5 \text{ ms}$  et le complexe de Pa vers  $6,70 \cdot 10^5 \text{ ms}$ .

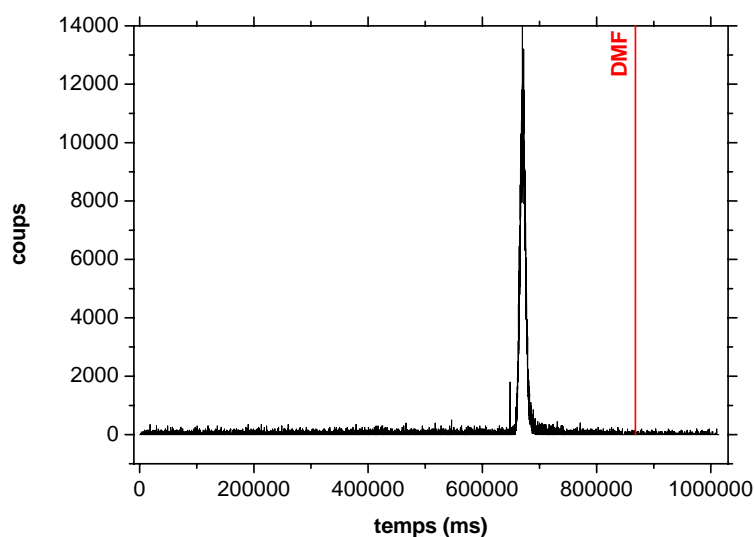


Figure III.11 – Electrophérogramme en mode anionique de Pa(V) en présence d'acide oxalique ( $C_{\text{ox}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

On observe la formation d'un complexe anionique dont les valeurs de mobilités obtenues lors de 2 mesures sont  $-3,93.10^{-4}$  et  $-4,00.10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Ces valeurs de mobilités peuvent être associées à un complexe de charge négative élevée.

Afin de déterminer plus précisément la charge du complexe formé, un électrophérogramme a été enregistré sur des échantillons de Np(V) et U(VI) à la concentration de  $10^{-7} \text{ M}$  en milieu  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,5 M dans les mêmes conditions d'acquisition (cf. § II.1.2.1). La figure III.12 représente les mobilités respectives des complexes formés pour les différents actinides étudiés.

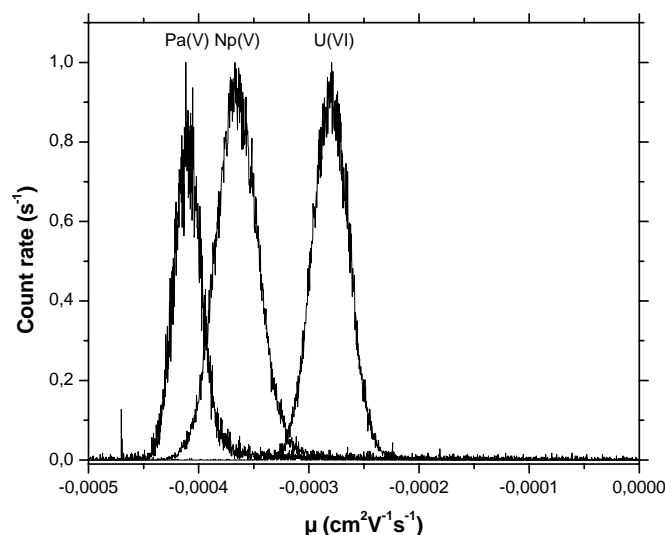


Figure III.12 – Mobilités respectives des complexes de Pa(V), Np(V) et U(VI) formés en milieu acide oxalique 0,5 M.

Il apparaît que ces mobilités augmentent selon la séquence :  $\text{U(VI)} \ll \text{Np(V)} < \text{Pa(V)}$ . D'après la littérature, les complexes limites formés par U(VI) et Np(V) en présence d'acide oxalique sont  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$  et  $\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}$  [05HUM], conduisant à l'ordre attendu  $\text{Np(V)} \sim \text{Pa(V)} \ll \text{U(VI)}$ . Le résultat relatif à U(VI) peut s'expliquer par des effets de compensation de charge. En effet, il a été montré que les complexes très chargés pouvaient avoir des mobilités inférieures à des complexes moins chargés suite à des compensations de charge des complexes par l'intermédiaire des ions présents dans l'électrolyte de base [08PHI]. Il semblerait d'ailleurs que ces effets de compensation de charge deviennent importants au point d'avoir un impact sur l'ordre de sortie des espèces pour des charges supérieures à 3. Il est

possible, étant donné la concentration de protons élevée, que la charge de l'ion  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$  soit, dans nos conditions expérimentales, compensée par un ou plusieurs protons influant ainsi sur l'ordre de sortie des espèces. Néanmoins, au vu des mobilités voisines des complexes de  $\text{Np}(\text{V})$  et de  $\text{Pa}(\text{V})$ , respectivement de  $-3,67 \cdot 10^{-4}$  et  $-3,96 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , il est raisonnable de conclure que les charges de ces complexes sont alors voisines. Le complexe de  $\text{Pa}(\text{V})$  en milieu  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,5 M serait alors de charge  $-3$ .

### III.2.5. Bilan de l'étude structurale

L'étude structurale sur le complexe protactinium-oxalate d'ordre maximum a été réalisée par l'intermédiaire de trois techniques : la spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX), des calculs selon la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et l'électrophorèse capillaire couplée à un spectromètre de masse de type ICP-MS (EC-ICP-MS). Les trois techniques nous ont permis d'obtenir des résultats parfaitement cohérents. Dans un premier temps, l'analyse des spectres XANES et EXAFS a conduit à l'observation de la liaison monooxo  $\text{Pa}=\text{O}$  comme dans le sulfato complexe d'ordre 3 [05LEN]. Dans l'oxalato complexe d'ordre maximum, le meilleur ajustement des données EXAFS permet de conclure à la présence de 3 oxalates coordonnés de manière bidentate "side-on" indiquant un nombre de coordination de  $\text{Pa}(\text{V})$  de 7 (ou 8 si la double liaison  $\text{Pa}=\text{O}$  est comptée deux fois). Les calculs de type DFT ont confirmé la stabilité de ce complexe et ont montré que les atomes d'oxygène des oxalates en première sphère de coordination de  $\text{Pa}(\text{V})$  sont disposés de façon similaire aux atomes d'oxygène de l'eau dans  $\text{PaO}(\text{H}_2\text{O})_6$  [09GIA]. Enfin, les mesures par électrophorèse capillaire indiquent que le complexe d'ordre maximum porte vraisemblablement une charge égale à 3, en accord avec la formulation  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ .

La coordination des oxalates dans le complexe  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  diffère de celle observée dans le complexe  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$  (où  $\text{U}(\text{VI})$  possède la même configuration électronique que  $\text{Pa}(\text{V})$ ,  $5f^0$ ). Dans le complexe d'uranium, 2 oxalates sont liés de manière bidentate "side-on" et 1 de façon monodentate [03VAL]. Cette différence pourrait refléter un encombrement stérique moindre dans le cas du protactinium, en raison de l'absence de liaison transdioxo.

### III.3. Etude thermodynamique

L'objectif est de déterminer les grandeurs thermodynamiques associées aux équilibres de complexation de  $\text{Pa}(\text{V})$  par l'ion oxalate.



L'étude à l'échelle des traces ne permet pas de déterminer la structure des complexes formés car les espèces sont définies à une ou plusieurs molécule(s) d'eau près [54RYD]. Néanmoins, elle permet, dans nos conditions expérimentales (extraction par formation de chélate, faible concentration d'extractant, force ionique et température constantes), d'avoir accès, par l'intermédiaire des équations décrites au chapitre II.2.1, aux informations suivantes :

- le nombre moyen de molécules d'extractant par atome de Pa dans le chélate neutre présent en phase organique
- la charge moyenne des espèces présentes en solution aqueuse
- le nombre moyen de ligands dans les complexes prédominants en phase aqueuse

Pour accéder à toutes ces informations ainsi qu'aux constantes de complexation, nous avons étudié les variations du coefficient de distribution  $D$  pour différentes valeurs de  $C_{TTA}$  (entre  $5 \cdot 10^{-2}$  et  $8 \cdot 10^{-2}$  M),  $[H^+]$  (entre 0,1 et 1 M), et de  $\theta$  (entre 10 et 50°C) en fonction de la concentration d'acide oxalique. L'ensemble de l'étude a été réalisée à une force ionique de 3 M.

### III.3.1. Description d'une courbe de partage

Un exemple de variation du coefficient de distribution  $D$  de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide oxalique  $C_{ox}$  est illustré figure III.13.

Plusieurs caractéristiques communes à toutes les courbes d'extraction obtenues lors de l'étude la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique sont observables.

Un plateau est tout d'abord observé à partir de  $D_0$ , coefficient de distribution obtenu en absence de complexant, représenté arbitrairement à  $C_{ox} = 10^{-8}$  M.

Ce plateau s'étend jusqu'à des concentrations d'acide oxalique d'environ  $10^{-3}$  M. L'observation de ce plateau signifie qu'il n'y a pas de ligand dans le complexe extrait en phase organique [67GUI] [93ADL]. Lors de l'étude de la complexation de Pa(V) par  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$ , des courbes identiques ont été observées [66GUI] [67GUI] nonobstant l'utilisation de benzène et de  $LiClO_4$  en sel de fond. En revanche, en utilisant le complexant  $CCl_3COOH$ , les auteurs, R. Guillaumont *et al.*, ont observé un maximum sur les courbes d'extraction indiquant l'extraction d'espèces complexées de Pa(V).

Le plateau est suivi d'une diminution des valeurs du coefficient de distribution lorsque la concentration totale d'acide oxalique devient supérieure à  $10^{-3}$  M. Cette diminution reflète la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique, les complexes formés ayant une affinité plus

grande pour la phase aqueuse. Selon notre hypothèse où  $\langle l_{\text{org}} \rangle = 0$ , cette diminution est caractérisée par des valeurs de pente  $\partial \log D / \partial \log C_{\text{ox}}$  de  $-1$ ,  $-2$  et  $-3$  ce qui traduit la formation successive des complexes (1:1), (1:2) et (1:3).

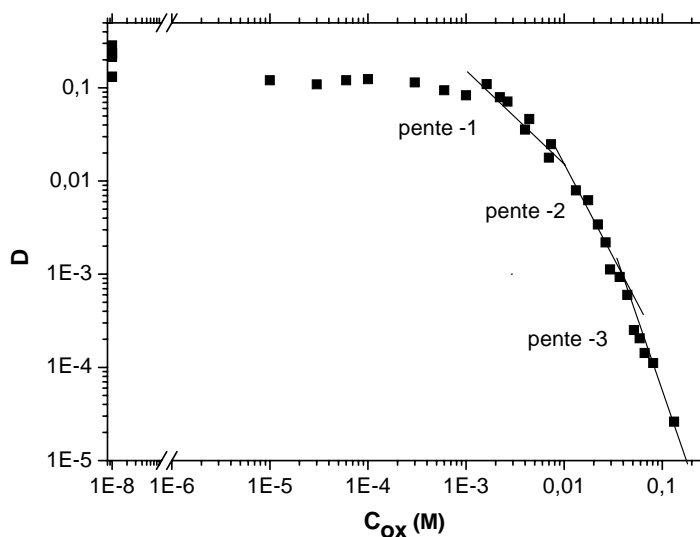


Figure III.13 – Variation du coefficient de distribution  $D$  de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide oxalique ( $\mu = 3$  M,  $C_{\text{TTA}} = 0,08$  M,  $[\text{H}^+] = 0,5$  M et  $\theta = 40^\circ\text{C}$ ).

Sur l'exemple de la figure III.13, le premier oxalato-complexe de protactinium, est prédominant dans le domaine  $10^{-3} \text{ M} \leq C_{\text{ox}} \leq 10^{-2} \text{ M}$ , le second sur  $10^{-2} \text{ M} \leq C_{\text{ox}} \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  et le troisième lorsque  $C_{\text{ox}} \geq 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Dans les conditions mises en œuvre par R. Guillaumont, seuls les deux premiers oxalato-complexes de Pa(V) ont été observés [66GUI], cette différence pouvant provenir de la faible concentration totale en acide oxalique mise en jeu ( $< 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ). La figure III.14 représente l'évolution des coefficients de distribution en fonction de la concentration d'oxalate libre obtenue par R. Guillaumont à différentes concentrations de protons [66GUI]. Sur cette figure sont présentées les variations obtenues dans ce travail pour une température de  $25^\circ\text{C}$ . Il apparaît clairement, sur toutes les courbes, la présence des complexes (1:1) et (1:2). En revanche, la valeur de pente  $\partial \log D / \partial \log C_{\text{ox}} = -3$  est uniquement observée dans ce travail.

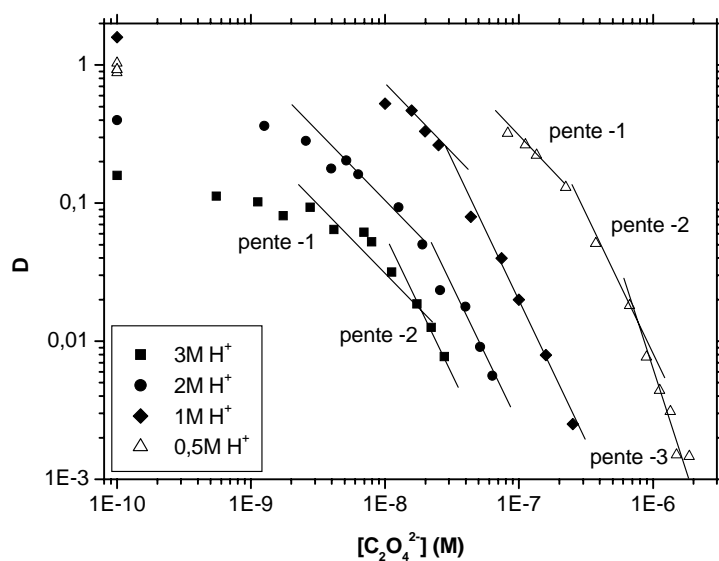


Figure III.14 – Variations des coefficients de distribution  $D$  de Pa(V) en fonction de la concentration d'oxalate libre obtenus par R. Guillaumont (■, ● et ◆) et dans ce travail (△) ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $0,5 \text{ M} \leq [\text{H}^+] \leq 3 \text{ M}$ ,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,1 \text{ M}$  dans du benzène [66GUI] et  $C_{\text{TTA}} = 0,08 \text{ M}$  dans du toluène lors de ce travail).

### III.3.2. Influence de $C_{\text{TTA}}$ sur le partage de Pa(V)

Pour cette étude, trois valeurs de concentration de TTA ont été mises en jeu : 0,05 M, 0,06 M et 0,07 M. La figure III.15 illustre l'influence de la concentration de TTA sur les valeurs du coefficient de distribution. Malgré une faible différence entre les valeurs extrêmes de  $C_{\text{TTA}}$ , l'influence de ce paramètre est significative : les valeurs de  $D$  augmentent de presque un ordre de grandeur lorsque  $C_{\text{TTA}}$  augmente de 0,05 à 0,07 M. A noter que l'allure observée précédemment est conservée quelle que soit la concentration de TTA.

Dans nos conditions expérimentales, la faible concentration d'extractant mise en jeu permet de supposer l'absence de chélates prédominants en phase aqueuse. L'équation II.10 du chapitre II.2.1 peut être appliquée. Ainsi, le nombre moyen de molécules d'extractant par atome de Pa dans le chélate présent en phase organique,  $\langle x_{\text{org}} \rangle$ , s'identifie à la pente des variations logarithmiques de  $D$  avec  $C_{\text{TTA}}$ . Ces variations sont illustrées sur la figure III.16.

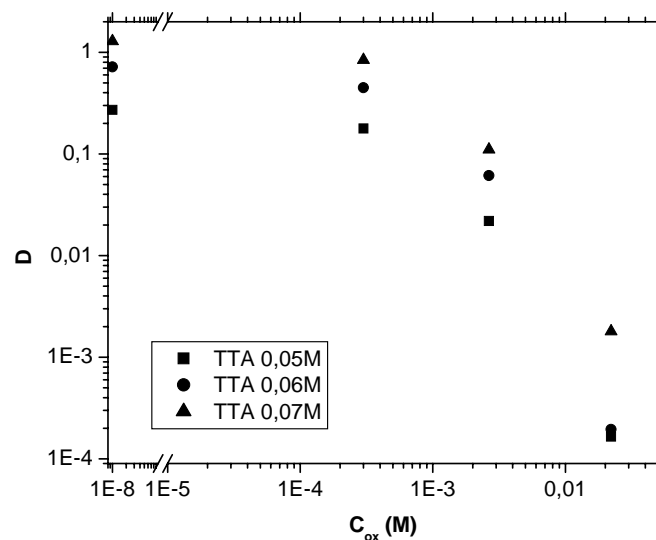


Figure III.15 – Variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide oxalique pour les trois concentrations de TTA étudiées ( $\mu = 3$  M,  $[H^+] = 0,5$  M et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

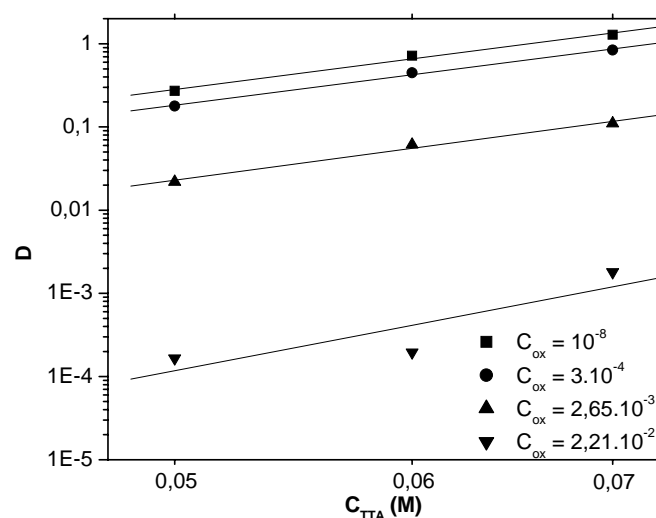


Figure III.16 – Variation du coefficient D de Pa(V) en fonction de  $C_{TTA}$  pour différentes valeurs de concentrations totales d'acide oxalique ( $\mu = 3$  M,  $[H^+] = 0,5$  M et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

Etant donné la faible gamme de concentration de TTA étudiée et le peu de points expérimentaux, les valeurs du nombre moyen de TTA sont à considérer comme des estimations. Cette étude a été réalisée à différentes concentrations de protons ( $[H^+] = 1$  M, 0,25 M et 0,1 M) et a montré, aux concentrations étudiées, une valeur du nombre moyen de

TTA par atome de Pa(V) indépendante de l'acidité. La valeur moyenne déterminée est de  $4,1 \pm 0,7$ . Cette valeur est en accord avec les résultats observés dans la littérature pour des acidités comprises entre 0,1 M et 3 M [66GUI] [66SUZ]. En effet, R. Guillaumont a déterminé un nombre moyen de molécules de TTA par atome de Pa dans le complexe en phase organique variant de 4 à 3,4 lorsque la concentration en protons diminue de 3 à 0,1 M. Dans nos conditions expérimentales où la concentration de protons varie de 1 M à 0,1 M, les espèces présentes de protactinium (V) sont :  $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$  [66GUI]. La formation d'un chélate neutre passe alors par une première étape de neutralisation [66GUI]. Ainsi, sur les 4 molécules de TTA déterminées, 2 ou 1, selon l'espèce de protactinium présente, seraient nécessaires à la neutralisation. Les autres molécules de TTA mises en jeu complèteraient la sphère de coordination du Pa, sachant que chaque molécule de TTA occupe 2 sites de coordination de l'atome métallique central.

En négligeant les effets d'hydratation et de solvatation par le toluène, les espèces présentes en phase organique seraient :  $\text{PaO}(\text{OH})(\text{TTA})_2(\text{HTTA})_2$  et/ou  $\text{PaO}(\text{OH})(\text{TTA})(\text{HTTA})_3$  avec un atome de Pa engagé dans des cycles à 6 membres avec chaque molécule de TTA et où HTTA vient ensuite compléter la sphère de coordination. Un complexe formé en phase organique par 4 molécules de TTA avec une coordination de 8 a été observé à des acidités similaires par la méthode d'extraction par solvant en utilisant la TTA comme chélatant [74MUX].

### III.3.3. Influence de $[\text{H}^+]$ sur le partage de Pa(V)

Cette étude a été réalisée pour 4 valeurs de concentration de protons : 0,1 M ; 0,25 M ; 0,5 M et 1 M, en maintenant la concentration de TTA égale à 0,08 M. Afin de réaliser cette étude, il est nécessaire de faire varier la concentration de protons tout en conservant la concentration d'espèce complexante ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) fixe. La concentration d'oxalate libre est déterminée en utilisant l'équation III.13. La figure III.17 illustre l'influence de la concentration de protons sur les valeurs du coefficient de distribution. Une influence significative de ce paramètre apparaît : les valeurs de D augmentent de presque deux ordres de grandeur entre les deux extrêmes de concentration de protons. L'allure des courbes de variations des coefficients de distribution est conservée quelle que soit la concentration en protons. Les valeurs de D évoluent dans le sens inverse de  $[\text{H}^+]$  : elles diminuent quand la concentration de protons augmente.

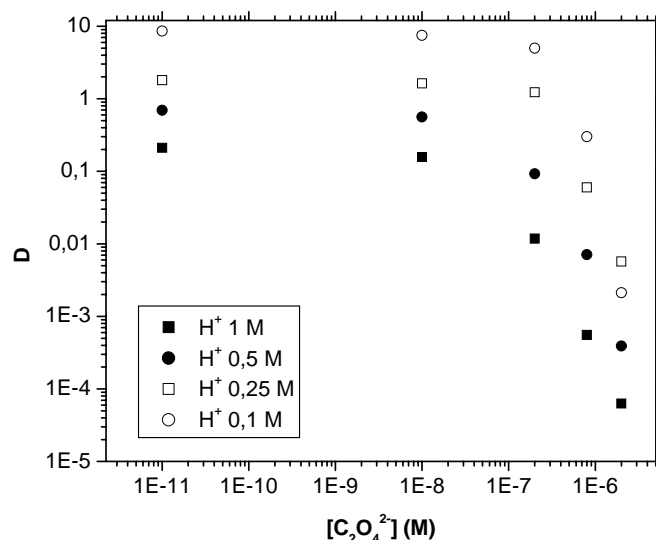


Figure III.17 – Variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration d'oxalate libre pour les quatre concentrations de protons étudiées ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,08 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

Sur la figure III.18 sont regroupées les variations de  $D$  en fonction de  $[\text{H}^+]$  pour une concentration donnée d'oxalate libre, variations établies à partir des données expérimentales de la figure III.17. Les pentes des variations logarithmiques de  $D$  avec  $[\text{H}^+]$  ( $\partial \log D / \partial \log [\text{H}^+]$ ), égales à  $(N-y)$ , où  $N$  est la charge de l'ion métallique étudié et  $y$  le nombre de protons ou d'hydroxyde (cf chapitre II.2.1), permettent de déterminer  $y$ , et par suite la charge de l'espèce.

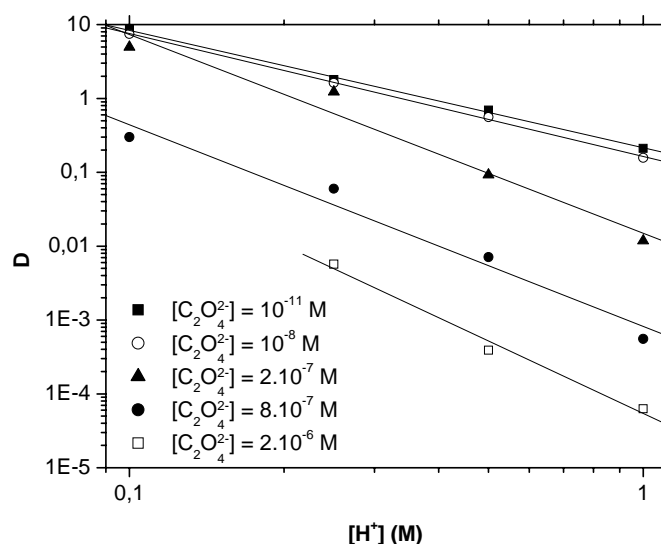


Figure III.18 – Variations du coefficient  $D$  de Pa(V) en fonction de  $[\text{H}^+]$  pour différentes valeurs de concentrations d'oxalate ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,08 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

On observe une variation du nombre moyen d'hydroxyde présents au sein des complexes en phase aqueuse variant de 1,4 à  $-0,3$ . Des valeurs de  $1,4 \pm 0,05$  et  $1,3 \pm 0,04$  obtenues aux concentrations d'oxalate correspondantes au plateau observé sur les courbes d'extraction, suggèrent un mélange entre 2 espèces contenant 1 ou 2 hydroxydes :  $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$  avec prédominance de la première espèce hydrolysée du protactinium (V). En ce qui concerne les valeurs  $0,3 \pm 0,3$ ,  $0,3 \pm 0,3$  et  $-0,3 \pm 0,4$ , obtenues pour les complexes (1:1), (1:2) et (1:3), les erreurs associées sont trop importantes pour pouvoir certifier la prédominance d'une espèce par rapport à une autre. Hypothèse a donc été faite de considérer qu'aucun hydroxyde ou proton n'était présent dans les complexes en phase aqueuse. Par suite, en accord avec le maintien de la liaison  $\text{Pa}=\text{O}$  déterminée lors de l'étude structurale, l'écriture des complexes qui en résulte est :  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ ,  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  et  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  en accord avec celle des deux premiers complexes déterminée par R. Guillaumont [66GUI].

### III.3.4. Influence de la température sur le partage de Pa(V)

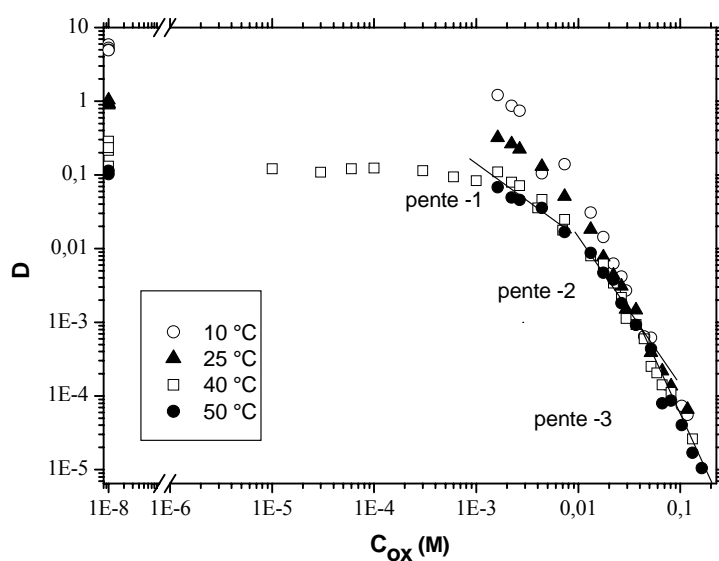


Figure III.19 – Variations du coefficient de distribution  $D$  de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide oxalique à différentes températures ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,08 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ ).

Afin de déterminer les grandeurs thermodynamiques liées aux équilibres de complexation du protactinium(V) par l'acide oxalique, les variations du coefficient de distribution  $D$  de

Pa(V) ont été établies pour des températures allant de 10°C à 50°C. On observe une allure des variations logarithmiques de D avec la concentration d'acide oxalique identique quelle que soit la température d'étude. De ce fait, l'ordre maximum des complexes formés en phase aqueuse est le même pour chaque température étudiée.

L'influence de la température sur les valeurs de D est contrastée. Dans un premier temps, pour les concentrations totales d'acide oxalique correspondantes au plateau, nous observons presque deux ordres de grandeur d'écart sur les valeurs de D entre les températures extrêmes mises en jeu. A partir de concentrations suffisantes en acide oxalique pour observer la formation des complexes (1:2) et surtout (1:3), l'effet de la température sur les valeurs du coefficient de distribution n'est plus significatif à la différence de ce qui a été observé lors de l'étude du partage de Pa(V) en présence d'ions sulfate [07GIAa]. De plus, l'influence de la température sur le partage de Pa(V) est opposée à celle observée pour le partage de la TTA mais identique à celle observée en présence d'ions sulfate [03JAU] [07GIAa]. Il s'avère donc que l'augmentation de la température est défavorable à l'extraction de Pa(V).

### III.3.5. Détermination des constantes de complexation

La détermination des constantes de complexation à partir de données d'extraction par solvant repose sur l'étude des variations de l'expression  $[(D_0/D)-1]$  en fonction de la concentration de ligand, et par leur ajustement par un polynôme, dont l'ordre s'identifie à l'ordre maximum des complexes formés. Dans nos conditions d'étude, l'ajustement est donc effectué à l'aide d'un polynôme d'ordre 3. De plus, compte tenu des propriétés acido-basiques de l'acide oxalique, la détermination des constantes de complexation est réalisée en deux étapes : détermination des constantes conditionnelles puis calcul des constantes apparentes. Les variations de  $[(D_0/D)-1]$  en fonction de la concentration totale d'acide oxalique se mettent sous la forme d'un polynôme d'ordre 3 du type :

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \beta_{\text{cond},1} C_{\text{ox}} + \beta_{\text{cond},2} C_{\text{ox}}^2 + \beta_{\text{cond},3} C_{\text{ox}}^3 \quad (\text{III.14})$$

où  $\beta_{\text{cond},1}$ ,  $\beta_{\text{cond},2}$  et  $\beta_{\text{cond},3}$  désignent les constantes de complexation conditionnelles relatives aux équilibres :







Le calcul des constantes conditionnelles fait intervenir la concentration totale en ligand tandis que le calcul des constantes apparentes est lié à la concentration de l'une des espèces libres du ligand. La détermination, dans un premier temps, des constantes conditionnelles permet de faciliter l'accès aux constantes apparentes car les deux sont liées par un facteur  $\alpha$  selon :

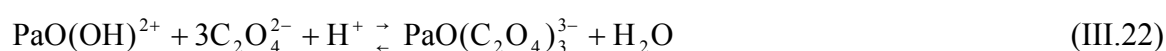
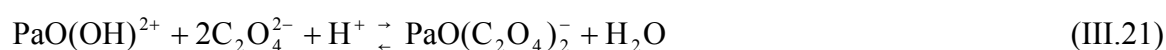
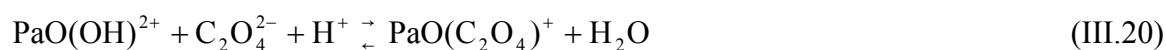
$$\beta_{\text{app}} = \alpha \times \beta_{\text{cond}} \quad (\text{III.18})$$

Le coefficient  $\alpha$  permettant le passage de la concentration totale à la concentration en oxalate libre est :

$$\alpha = 1 + 10^{\text{pK}_{\text{a1}}} [\text{H}^+] + 10^{\text{pK}_{\text{a1}} \times \text{pK}_{\text{a2}}} [\text{H}^+]^2 + \text{K}_{\text{ass}} \times \text{C}_{\text{Na}} \quad (\text{III.19})$$

Cette relation provient directement de l'équation III.11 après vérification et simplification de  $1 + \text{K}_{\text{ass}}[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \approx 1$ , et factorisation par  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ .

Les constantes apparentes  $\beta_{\text{app},1}$ ,  $\beta_{\text{app},2}$  et  $\beta_{\text{app},3}$  sont les constantes relatives aux équilibres :



Leur détermination est donc effectuée par l'intermédiaire des constantes conditionnelles selon l'équation III.14. Les figures III.20a à III.20d illustrent les variations de  $[(D_0/D)-1]$  relatives au système Pa(V)/acide oxalique ainsi que l'ajustement réalisé selon un polynôme d'ordre 3 aux différentes températures étudiées.

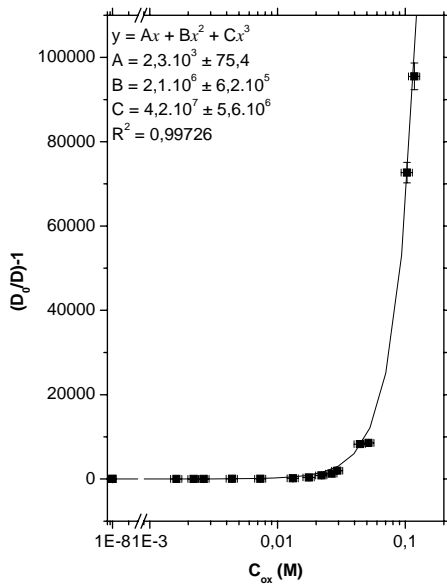


Figure III.20a – Variation de  $[(D_0/D)-1]$  en fonction de la concentration totale d'acide oxalique ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,08 \text{ M}$ ,  $[H^+] = 0,5 \text{ M}$  et  $\theta = 10^\circ\text{C}$ ) et ajustement réalisé selon un polynôme d'ordre 3 (les paramètres sont indiqués sur la figure).

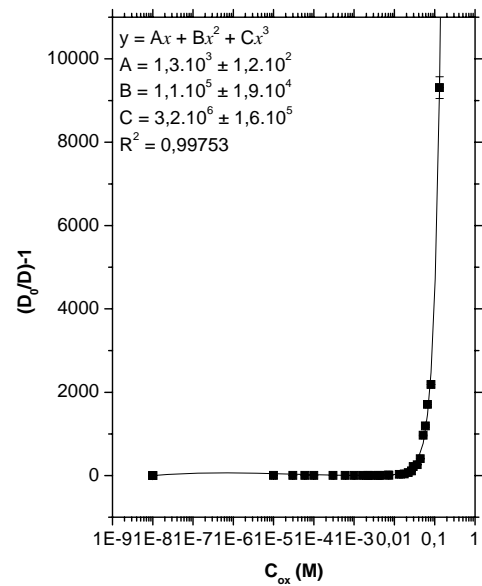


Figure III.20c – Variation de  $[(D_0/D)-1]$  en fonction de la concentration totale d'acide oxalique ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,08 \text{ M}$ ,  $[H^+] = 0,5 \text{ M}$  et  $\theta = 40^\circ\text{C}$ ) et ajustement réalisé selon un polynôme d'ordre 3 (les paramètres sont indiqués sur la figure).

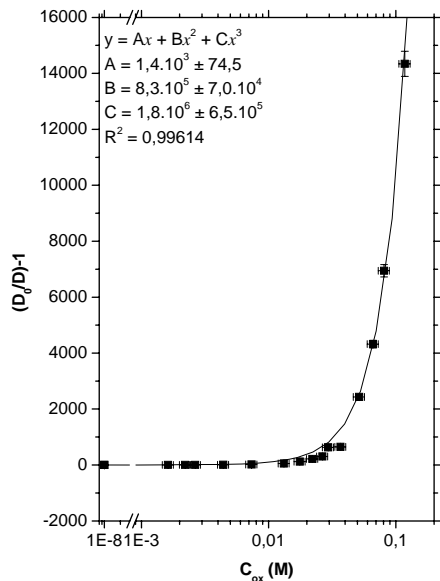


Figure III.20b – Variation de  $[(D_0/D)-1]$  en fonction de la concentration totale d'acide oxalique ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,08 \text{ M}$ ,  $[H^+] = 0,5 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ) et ajustement réalisé selon un polynôme d'ordre 3 (les paramètres sont indiqués sur la figure).

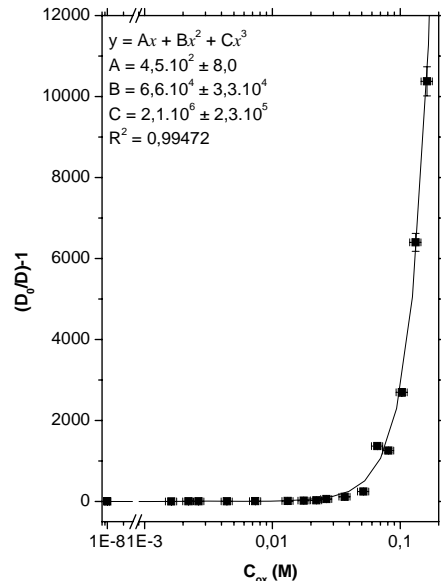


Figure III.20d – Variation de  $[(D_0/D)-1]$  en fonction de la concentration totale d'acide oxalique ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,08 \text{ M}$ ,  $[H^+] = 0,5 \text{ M}$  et  $\theta = 50^\circ\text{C}$ ) et ajustement réalisé selon un polynôme d'ordre 3 (les paramètres sont indiqués sur la figure).

Le tableau III.6 regroupe les valeurs des constantes apparentes  $\beta_i$  obtenues lors de l'étude de la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique ainsi que celles déterminées par R. Guillaumont et J. P. Carrère [66GUI] [68CAR]. La détermination des constantes de complexation aux différentes valeurs de température montre une diminution des valeurs de ces constantes en fonction de l'augmentation de la température. La tendance inverse a été observée lors de l'étude de la complexation du protactinium(V) par les ions sulfate [07GIAa].

	Ce travail				[66GUI]	[68CAR]
	$\mu = 3 \text{ M } [\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$				$\mu = 3 \text{ M}$ $1 \text{ M} \leq [\text{H}^+] \leq 3 \text{ M}$	$\mu = 3 \text{ M}$ $10^{-3} \text{ M} \leq [\text{H}^+] \leq 3 \text{ M}$
$\theta$ (°C)	10	25	40	50	25	25
$\log\beta_{\text{app},1}$	$7,6 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,3$	$7,5 \pm 0,3$	$7,1 \pm 0,1$	7,0	7,1
$\log\beta_{\text{app},2}$	$14,8 \pm 0,6$	$14,5 \pm 0,8$	$13,8 \pm 0,5$	$13,6 \pm 0,8$	14,4	14,0
$\log\beta_{\text{app},3}$	$20,4 \pm 0,4$	$19,1 \pm 0,7$	$19,6 \pm 0,4$	$19,5 \pm 0,3$		19,0

Tableau III.6 – Constantes apparentes de formation des oxalato complexes de Pa(V).

Les données de R. Guillaumont et J. P. Carrère ont été recalculées de façon à pouvoir les exprimer en fonction de l'espèce  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . J. P. Carrère a considéré des équilibres de réaction mettant en jeu des espèces de protactinium(V) et d'acide oxalique différentes des nôtres. Néanmoins, il nous a été possible de convertir les équilibres de formation des complexes écrits par J. P. Carrère dans le même formalisme que celui utilisé dans ce travail. Dans ces conditions, les valeurs de constantes de complexation déterminées dans ce travail sont en bon accord avec celles calculées par R. Guillaumont et J. P. Carrère [66GUI] [68CAR].

De la même manière que lors de la complexation du protactinium(V) par les ions sulfate, les valeurs des constantes successives  $K_i$  ( $\beta_i = \prod K_i$ ) diminuent avec le nombre de ligands [07GIAa]. Ces constantes donnent des informations quant aux modes de coordination [92RYD] [05HUM]. Quelle que soit la température, l'évolution des constantes s'effectue dans le sens  $K_1 > K_2 > K_3$ . De plus, les valeurs des ratios  $K_1/K_2$  et  $K_2/K_3$  varient, respectivement, entre 2,3 et 14,9, et 2,8 et 283,1, à mesure que la température augmente. Ces valeurs sont plus élevées que les valeurs théoriques obtenues pour un nombre de coordination du cation de 6, 7 ou 8, basées sur des effets purement statistiques de remplacement d'une molécule d'eau par un ligand [92RYD]. Il semblerait donc que des effets électrostatiques, géométriques et/ou chélate soient impliqués dans la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique. Les valeurs des

constantes  $K_i$  du même ordre de grandeur ( $K_1 = 7,4$  ;  $K_2 = 7,1$  et  $K_3 = 4,6$  à  $25^\circ\text{C}$ ) laissent supposer un mode de coordination identique des 3 oxalates. La même évolution des constantes  $K_i$  ainsi qu'une similitude dans les ordres de grandeurs concernant les deux premières constantes de complexation de U(VI) et Pa(V), suppose une coordination bidentate latérale des oxalates où les 2 fonctions carboxyliques sont impliquées [05HUM]. Ceci est en accord avec les résultats de l'étude structurale décrits dans la partie III.2.

Les constantes de complexation d'autres actinides par l'acide oxalique sont disponibles dans la littérature et sont répertoriées dans le tableau III.7 [94ERT] [97POK] [02HAV] [05HUM].

An		I (mol.L <sup>-1</sup> )	T (°C)	log $\beta_{app,1}$	log $\beta_{app,2}$	log $\beta_{app,3}$	log $\beta_{app,4}$	Référence
Th(IV)	dis	3 NaClO <sub>4</sub>	25	7,06 ± 0,09	13,16 ± 0,05			[94ERT]
Pa(V)	dis	3 H,NaClO <sub>4</sub>	25	7,4 ± 0,3	14,5 ± 0,8	19,1 ± 0,7		ce travail
U(IV)	sol	0,5 – 1,2 HCl/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ox		8,6 ± 0,2	16,25 ± 0,6	22,68 ± 0,3	27,31 ± 0,27	[05HUM]
U(VI)	sp pot dis	3 NaClO <sub>4</sub>	25	6,2 ± 0,2 <sup>b</sup>	11,3 ± 0,2 <sup>b</sup>	14,5 ± 0,7 <sup>b</sup>		[94ERT] [02HAV] [05HUM]
Np(IV)	sol	1 HCl	25	8,5 ± 0,3	17,54 ± 0,01	23,96 ± 0,04	27,4	[05HUM]
Np(V)	dis	3 <sup>a</sup> NaClO <sub>4</sub> 3 <sup>a</sup> NaCl	25	3,61 ± 0,20	7,07 ± 0,15			[97POK] [05HUM]
Pu(III)	cix pol	1 NH <sub>4</sub> Cl 3 KCl	20 25		9,15	10,66	10,95 11,62	[05HUM]
Pu(IV)	dis dis pol	4 HNO <sub>3</sub> 1 HClO <sub>4</sub> 3 KCl	25	8,29 ± 0,05 9,58 ± 0,15 <sup>c</sup>	15,17 ± 0,08 16,94 ± 0,44 <sup>c</sup>	24,1 ± 0,2	27,48	[05HUM]
Am(III)	dis	3 NaClO <sub>4</sub> 1 NaClO <sub>4</sub>	25	4,57 ± 0,1 4,64 ± 0,1	8,42 ± 0,2 8,30 ± 0,2	11,15 ± 0,4		[05HUM]

<sup>a</sup> : force ionique en unité molale ; <sup>b</sup> : valeur moyenne des trois études ; <sup>c</sup> : valeur moyenne de plusieurs études  
dis : extraction par solvant ; sol : solubilité ; sp : spectrophotométrie ; pot : potentiométrie ; cix : chromatographie sur résine échangeuse d'ions ; pol : polarographie

Tableau III.7 – Valeurs des constantes apparentes de complexation d'actinides à différents degrés d'oxydation par l'acide oxalique.

Les valeurs des constantes de complexation des actinides par l'acide oxalique sont en accord avec l'ordre de classement selon la charge nette portée par le cation métallique observé habituellement :  $An(V) < An(III) < An(VI) < An(IV)$ . L'ordre maximum du complexe formé semble dépendre du degré d'oxydation de l'actinide. Pour les actinides (III) et (IV) (excepté pour le thorium), cet ordre est de 3 ou 4, pour les actinides (V) et (VI), il est de 2 ou 3. Cette différence dans l'ordre du complexe limite peut provenir de l'encombrement stérique. En effet, les actinides aux degrés d'oxydation (III) et (IV) sont des cations non moléculaires de type  $An^{3+}$  et  $An^{4+}$  tandis qu'aux degrés d'oxydations (V) et (VI), ils sont sous la forme actinyle  $AnO_2^+$  et  $AnO_2^{2+}$  (excepté pour Pa(V) qui serait sous la forme " $PaO^{3+}$ "), la présence de la liaison linéaire transdioxo limitant le nombre de positions de coordination accessibles.

Les valeurs des constantes de complexation de Pa(V) et Np(V) sont séparées par plusieurs ordres de grandeurs (4 pour  $\beta_1$  et 7 pour  $\beta_2$ ) : une fois encore la comparaison entre Pa(V) et Np(V), basée sur la similarité du degré d'oxydation, n'est pas avérée. En revanche, les valeurs des constantes de complexation de Pa(V) et U(VI) (de même configuration électronique) sont relativement proches même si elles tendent à s'écarter à mesure que l'ordre du complexe augmente. En comparaison avec les An(IV), l'écart avec les valeurs des constantes de complexation de Pa(V) est moindre même si, comme dans le cas de U(VI), cet écart croît avec l'ordre du complexe.

Une comparaison de Pa(V) avec les actinides III et les lanthanides trouve sa justification dans le fait que le protactinium, dans le complexe, est sous la forme  $PaO^{3+}$ , c'est-à-dire un ion moléculaire de même charge. La littérature fait état de quelques valeurs de constantes de complexation pour Pu(III) et Am(III) en présence d'acide oxalique [05HUM].

Il n'existe que très peu de valeurs relatives à Pu(III) car l'oxydation de Pu(III) en Pu(IV) en milieu oxalique est très rapide. L'étude de Pu(III) en présence d'acide oxalique nécessite alors l'ajout d'agents réducteurs tels que l'hydrazine [05HUM]. Il en résulte de fortes incertitudes sur les valeurs de constantes de complexation déterminées. Pu(III) formerait avec l'acide oxalique, un complexe limite d'ordre 4 tandis que le complexe (1:3) semble être le complexe limite dans le cas de Am(III). L'écart entre les valeurs des constantes de complexation de Pa(V) et des An(III) est de plusieurs ordres de grandeur (3 pour  $\beta_1$  à 8 pour  $\beta_3$ ) comme dans le cas de Np(V).

Le raisonnement basé sur les analogies de charge peut également être conduit avec les lanthanides. Une étude sur les deux premiers oxalato complexes de  $Ln^{3+}$ , par chromatographie sur résine échangeuse d'ions et analyse par ICP-MS, a révélé des valeurs de constantes de complexation bien plus faibles que celles déterminées dans ce travail pour Pa(V) [01SCH].

Ainsi, pour une force ionique de 0,05 M, il s'avère que les valeurs des constantes augmentent le long de la série des lanthanides, conformément à la contraction lanthanidique, passant de  $\log\beta_{\text{app},1} = 4,94 \pm 0,06$  et  $\log\beta_{\text{app},2} = 9,28 \pm 0,1$  pour le lanthane à  $\log\beta_{\text{app},1} = 6,04 \pm 0,01$  et  $\log\beta_{\text{app},2} = 10,58 \pm 0,01$  pour le lutétium soit encore des valeurs inférieures de plusieurs ordres de grandeur par rapport à celles de Pa(V) [01SCH].

Il semblerait alors que la réactivité de Pa(V) vis-à-vis de l'acide oxalique soit nettement supérieure à celle des lanthanides et actinides au degré d'oxydation +3. Malgré une analogie de charge, la réactivité de "PaO<sup>3+</sup>" ne peut pas être comparée à celle des Ln<sup>3+</sup> et An<sup>3+</sup>. De plus, la complexation des "3+" peut être accompagnée de la formation de complexes protonés non observés lors de ce travail avec le protactinium [01SCH] [05HUM].

La réactivité de Pa(V) vis-à-vis de l'acide oxalique se situe donc entre celle des An(IV) et des An(VI).

### III.3.6. Détermination des grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques associées aux équilibres de réaction III.20 à III.22 ont été déterminées à partir des valeurs des constantes de complexation regroupées dans le tableau III.6. Dans la mesure où notre gamme de température est faible et le nombre de points de mesure dans cette gamme peu élevé, les variations de  $\Delta H$  avec la température ont été considérées comme négligeables ( $\Delta C_p = 0$ ). Les variations de  $\log\beta_{\text{app},1}$ ,  $\log\beta_{\text{app},2}$  et  $\log\beta_{\text{app},3}$  en fonction de l'inverse de la température ainsi que l'ajustement réalisé selon l'équation B.4 (Annexe B) sont représentés sur les figure III.21 à III.23. Les grandeurs thermodynamiques relatives aux équilibres III.20 à III.22 sont regroupées dans le tableau III.8.

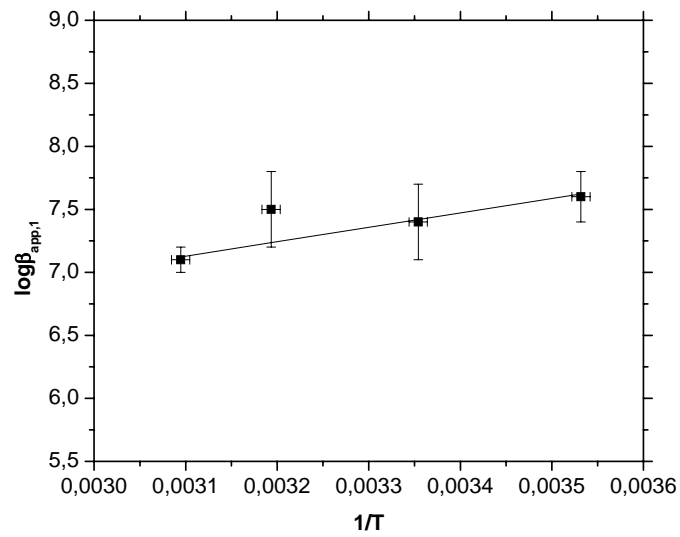


Figure III.21 – Variation de  $\log\beta_{app,1}$  en fonction de  $1/T$  pour une force ionique de 3 M.

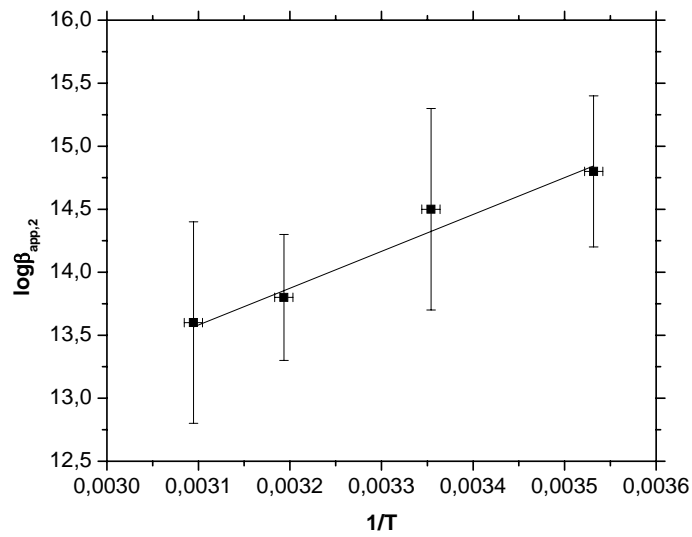


Figure III.22 – Variation de  $\log\beta_{app,2}$  en fonction de  $1/T$  pour une force ionique de 3 M.

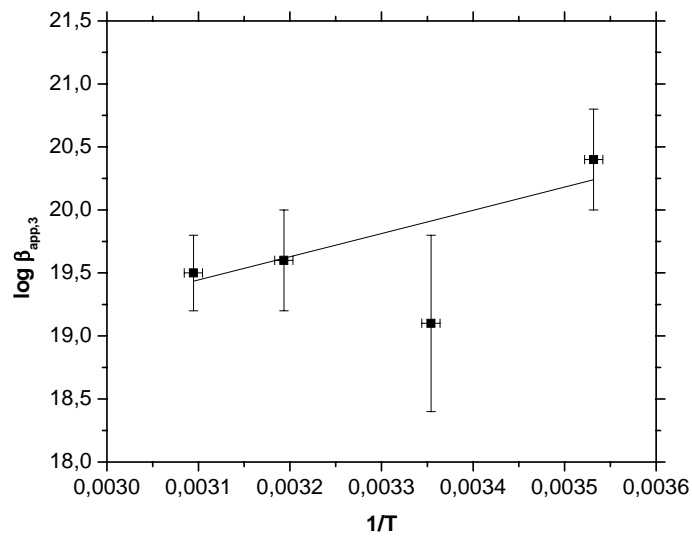
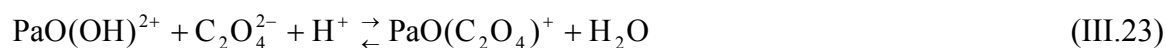


Figure III.23 – Variation de  $\log\beta_{app,3}$  en fonction de  $1/T$  pour une force ionique de 3 M.

	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$\beta_{app,1}$	$-42 \pm 6$	$-22 \pm 6$	$69 \pm 21$
$\beta_{app,2}$	$-82 \pm 7$	$-56 \pm 7$	$87 \pm 23$
$\beta_{app,3}$	$-114 \pm 19$	$-35 \pm 19$	$263 \pm 63$

Tableau III.8 – Grandeurs thermodynamiques associées aux équilibres de formation des complexes oxalate de Pa(V) selon les équations III.20 à III.22.

Les grandeurs thermodynamiques déterminées dans ce travail montrent une grande stabilité des complexes oxalato de protactinium. De plus, on observe une augmentation de la stabilité avec l'ordre du complexe. Toutes les réactions de formation des complexes oxalato de Pa(V) sont exothermiques et couplées à une forte contribution entropique qui augmente avec le nombre de ligands. Dans une réaction de complexation, les phénomènes de déshydratation de cation et de ligands sont à considérer. Dans le cas particulier de la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique, la formation d'un complexe suppose en effet l'échange entre deux molécules d'eau et une molécule d'oxalate. Il y a donc une augmentation du désordre au voisinage de l'ion métallique. Afin de s'affranchir de l'effet de la déshydratation du ligand, il est possible de raisonner sur les équilibres de formation successifs car la contribution énergétique de la déshydratation du ligand est équivalente dans chaque équilibre.



Les grandeurs thermodynamiques liées aux constantes de complexation successives  $K_{app,i}$ , déterminées par l'intermédiaire des constantes  $\beta_{app,i}$ , sont répertoriées dans le tableau III.9.

	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$K_{app,1}$	$-42 \pm 6$	$-22 \pm 6$	$69 \pm 21$
$K_{app,2}$	$-40 \pm 13$	$-34 \pm 13$	$18 \pm 44$
$K_{app,3}$	$-32 \pm 26$	$21 \pm 26$	$176 \pm 86$

Tableau III.9 – Grandeurs thermodynamiques associées aux équilibres successifs de formation  $K_{app,i}$  des complexes oxalate de Pa(V) selon les équilibres III.23 à III.25.



Ainsi la formation des deux premiers complexes est exothermique tandis que la formation du complexe (1:3) est associée à une variation d'enthalpie légèrement endothermique, malgré la forte incertitude associée. La variation d'entropie liée à la formation du second complexe devient faible. L'équilibre de formation du complexe (1:2) est le seul à faire intervenir la transformation d'une espèce cationique en une espèce anionique. Le gain d'entropie, liée à la rupture de la sphère d'hydratation du complexe initial, est compensé en partie par la nouvelle structuration des molécules d'eau autour du complexe anionique. A l'inverse, l'ajout d'une dernière molécule d'oxalate est accompagné par une forte variation positive d'entropie. La perte d'entropie rotationnelle et vibrationnelle lors de la formation du complexe (chélate) est largement contrebalancée par un gain entropique, reflet probable d'une perte de symétrie et/ou d'une énergie d'hydratation de  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  très élevée.

Par comparaison avec des cations chargés 2+, les réactions de formation des complexes oxalate (1:1) des métaux de transition sont endothermiques mais les complexes sont stabilisés par une variation positive d'entropie, due à la libération des molécules d'eau lors de la complexation [70ASH].

Les grandeurs thermodynamiques relatives à la formation de complexes oxalate d'actinides disponibles dans la littérature sont peu nombreuses. Selon une étude par spectrophotométrie sur la gamme 10-47°C, la formation du premier oxalato complexe de Np(V) serait athermique [53GRU]. En revanche, dans le cas de U(VI) (à 1,05 molale  $\text{NaClO}_4$ ), les réactions de formation des complexes (1:1), (1:2) et (1:3), liées aux constantes apparentes  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$ , sont exothermiques et caractérisées par une forte contribution entropique, comme dans le cas de Pa(V) [08KIR] [09BER]. Si la variation d'entropie liée à la formation de  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$  est similaire à celle de l'équation III.23, les variations d'enthalpie et d'entropie associées aux second et troisième complexes sont différentes. La complexation de U(IV) par l'acide oxalique se caractérise par des valeurs d'entropie légèrement positives pour les formations des complexes (1:2) et (1:3) ( $\Delta H_U(\text{K}_2) = 2,8 \pm 1,0$  à  $\mu = 0,735$  molale  $\text{HClO}_4$  et 25°C ;  $\Delta H_U(\text{K}_3) = 6,5 \pm 1,0$  à  $\mu = 0,01$  molale  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  et 25°C) [05HUM].

Ainsi, les processus de déshydratation, de formation et rupture de liaison... diffèrent significativement entre les actinides entraînant ces différences entre les grandeurs thermodynamiques.

### III.3.7. Bilan de l'étude thermodynamique

L'étude thermodynamique de la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique a été réalisée par la méthode d'extraction par solvant à différentes valeurs de température et de force ionique avec l'élément à l'échelle des traces ( $C_{Pa} < 10^{-10}$  M). La formation successive de 3 complexes a été mise en évidence :  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ ,  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  et  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ , en accord avec les conclusions de l'étude structurale. Le protactinium au degré d'oxydation +5 peut être considéré comme un acide de Lewis dur [63PEA] ; il réagit donc facilement avec les oxalates qui sont des bases dures de Lewis, pour former des complexes forts, ce qui se traduit effectivement par des valeurs élevées de constantes de complexation. La réactivité de Pa(V) vis-à-vis de l'acide oxalique se situe entre celle des An(IV) et celle des An(VI), qui sont également des acides durs.

L'influence de la température a révélé une forte contribution entropique (excepté lors de la formation de  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ). La variation enthalpique relative aux équilibres successifs, accompagnant la formation des complexes est favorable pour les deux premiers complexes mais légèrement défavorable pour la formation du complexe limite. L'étude de la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique est illustrée en figure III.24 représentant l'évolution des espèces du protactinium en fonction de la concentration totale d'acide oxalique pour une température de 25°C et une force ionique de 3 M.

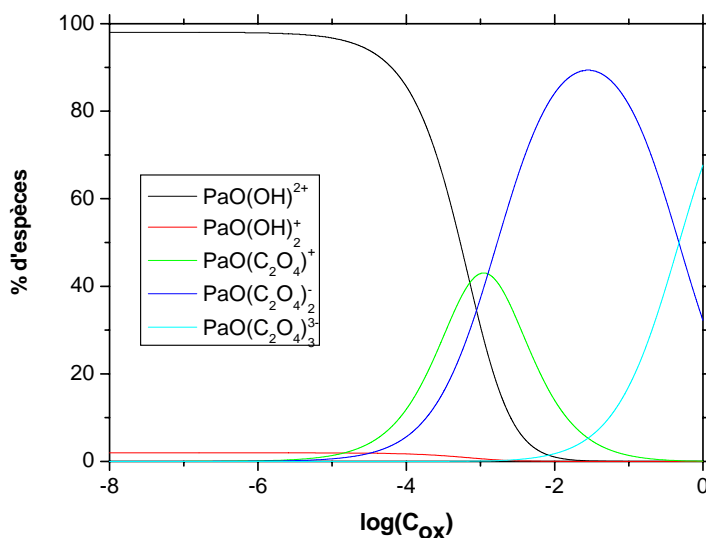
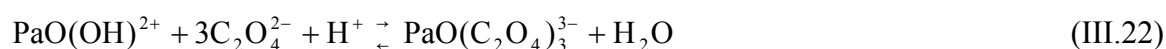
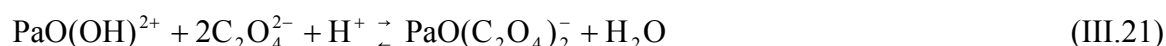
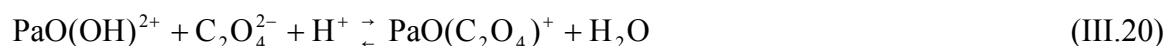


Figure III.24 – Diagramme de spéciation de Pa(V) en présence d'acide oxalique ( $\mu = 3$  M,  $[\text{H}^+] = 0,5$  M et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

### III.4. Conclusion de l'étude

La tendance très marquée du protactinium vis-à-vis de la polymérisation et l'instabilité connue des solutions concentrées de cet élément, nous ont conduits à appréhender l'étude expérimentale de la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique selon une double approche : l'une, structurale avec l'élément en quantité pondérable, complétée par des calculs de chimie quantique, l'autre, thermodynamique, avec l'élément à l'échelle des traces. L'étude structurale par spectroscopie d'absorption des rayons X a mis en évidence la présence de la liaison mono oxo Pa=O dans le complexe limite qui s'est avéré d'ordre 3. Dans le complexe  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ , tous les oxalates sont coordonnés à l'atome de Pa de façon bidentate. L'arrangement le plus stable, déterminé par des calculs DFT, aboutit à des distances interatomiques entre Pa et les atomes O et C constitutifs de l'oxalate, cohérentes avec les résultats issus des mesures EXAFS. De plus, la structure fait apparaître 2 oxalates en position "équatoriale" par rapport à la liaison Pa=O, l'un des oxygènes du troisième oxalate se plaçant quasiment dans le prolongement de cette liaison mono-oxo. Par ailleurs, l'écriture du complexe limite sous la forme  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  s'est avérée cohérente avec la charge du complexe déduite de mesures en EC-ICP-MS.

En accord avec les résultats de l'étude structurale, l'identification des complexes par la technique d'extraction par solvant avec l'élément à l'échelle des traces, a permis de conclure à la formation successive de  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ ,  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^+$  et  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  selon les équilibres :



dont les constantes ont été déterminées à partir de l'étude systématique des variations du coefficient de distribution de Pa(V) dans le système TTA/toluène/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{NaClO}_4$ / $\text{HClO}_4$ / $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  en fonction de la concentration d'acide oxalique à différentes températures. Ces constantes sont associées à la formation de complexes particulièrement stables ; les réactions de formation de ces complexes sont exothermiques avec une forte contribution entropique.

La complexation de Pa(V) par l'acide oxalique diffère de celle observée avec les autres actinides, quel que soit leur degré d'oxydation. Ainsi, l'ordre du complexe oxalate limite de

Np(V) est de 2, et la constante de formation du complexe (1:1) est inférieure d'environ 4 ordres de grandeur à celle de Pa(V). L'uranium(VI) forme avec l'acide oxalique, également des complexes (1:1) à (1:3) avec des constantes voisines de celles de Pa(V) excepté pour le dernier complexe. En revanche, l'arrangement des molécules d'oxalate autour du cation central est différent puisque seuls 2 oxalates présentent une coordination bidentate.

D'après les valeurs des constantes de complexation déterminées dans ce travail, la réactivité du protactinium en solution en présence d'acide oxalique se situe entre celle des An(IV) et des An(VI).



**CHAPITRE IV – COMPLEXATION DU  
PROTACTINIUM(V) PAR L'ACIDE  
DIETHYLENETRIAMINE-  
PENTAACETIQUE**



## Chapitre IV

### Complexation du protactinium(V) par l'acide diéthylènetriaminepentaacétique

Ce chapitre est consacré à l'étude de la complexation du protactinium(V) par le DTPA. Dans un premier temps, les données relatives aux propriétés acido-basiques de cet acide polyaminocarboxylique, disponibles dans la littérature à différentes valeurs de force ionique et de température, sont exposées. Puis, sont présentés les résultats issus d'une double approche de la complexation de Pa(V) par le DTPA : une étude structurale par Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX), par Electrophorèse Capillaire et par calculs théoriques de type DFT, suivie d'une étude thermodynamique réalisée par extraction liquide-liquide. Enfin, le comportement de Pa(V) en présence de DTPA est comparé à celui des autres actinides.

#### IV.1. Généralités sur le DTPA

Le DTPA est un acide polyaminocarboxylique constitué de 5 fonctions carboxyliques et de 3 fonctions amines de formule semi-développée  $(\text{HOOC-CH}_2)\text{-N-}((\text{CH}_2)_2\text{-N-(CH}_2\text{-COOH)}_2)_2$ .

Les propriétés acido-basiques du DTPA conduisent à l'existence de 3 équilibres de protonation des fonctions azotées et 5 équilibres de déprotonation des fonctions carboxyliques. Les espèces impliquées s'écrivent  $\text{H}_8\text{DTPA}^{3+}$ ,  $\text{H}_7\text{DTPA}^{2+}$ , ...,  $\text{DTPA}^{5-}$ . Le choix des constantes associées aux équilibres impliquant ces espèces sera décrit dans la partie IV.1.1.

Le DTPA est utilisé en tant que décorporant des actinides. En effet, cette molécule, par l'intermédiaire de ses huit atomes donneurs possède une affinité très forte pour les cations de charge élevée ( $\geq 3$ ), notamment les lanthanides et actinides. Ainsi, les constantes de formation des complexes (1:1) An-DTPA sont supérieures au minimum de 4 ordres de grandeur aux constantes de formation des complexes (1:1) An-EDTA [05HUM] [06CHO] [07ANS]. La complexation des actinides aux degrés d'oxydation (III), (IV), (V) et (VI) par le DTPA a fait



l'objet de plusieurs études [06CHO] [07ANS]. L'acquisition de données fondamentales sur le(s) complexe(s) Pa-DTPA devrait permettre de compléter la série des éléments 5f et de comparer le comportement de Pa(V) à celui des autres actinides.

#### IV.1.1. Constantes de dissociation utilisées

Les huit équilibres successifs de dissociation du DTPA peuvent être schématisés selon :



où  $i$  peut prendre les valeurs comprises entre 0 et 7.

Seuls les équilibres  $i = 1$  à 7 ont été pris en compte. Les constantes relatives aux équilibres de dissociation de  $i = 3$  à 7 sont disponibles dans la littérature pour une force ionique nulle [07THA] tandis que les valeurs des équilibres  $i = 1$  et 2, ne sont disponibles qu'à une force ionique de 0,1 M [79LEK] [09TOP]. Ces valeurs de constantes d'acidité sont répertoriées dans le tableau IV.1.

$i =$	1	2		3	4	5	6	7
$pK_{a_i}$	1,45	1,60		2,48	3,45	5,18	9,84	11,36
à $\mu = 0,1$ M	$\pm 0,15$	$\pm 0,15$	$pK_{a_i}^0$	$\pm 0,01$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$

Tableau IV.1 – Constantes associées aux équilibres acido-basiques de DTPA à 25°C [79LEK] [07THA] [09TOP].

Les paramètres d'ajustement des valeurs de constantes d'acidité disponibles à force ionique nulle permettent la conversion de ces valeurs aux forces ioniques utilisées lors de notre étude selon la méthodologie TIS (explicitée en Annexe B) [07THA]. L'ajustement se fait selon l'équation suivante avec les valeurs des paramètres d'ajustement répertoriés dans le tableau IV.2 :

$$pK_a^I = pK_a^0 - \Delta z^2 \times D_{DH} + \Delta \epsilon \times I \quad (IV.2)$$

où  $pK_a^I$  est la constante d'acidité à la force ionique I et  $pK_a^0$  la constante d'acidité à force ionique nulle.

i =	3	4	5	6	7
$\Delta z^2$	2	4	6	8	10
$\Delta \varepsilon$	$0,061 \pm 0,004$	$0,095 \pm 0,011$	$0,142 \pm 0,013$	$0,153 \pm 0,009$	$0,206 \pm 0,006$

Tableau IV.2 – Paramètres d'ajustement TIS concernant les équilibres de dissociation du DTPA déterminés à une force ionique variant de 0,3 M à 5 M NaClO<sub>4</sub> et 25°C [07THA].

Etant donnée la quantité de données très faible concernant les grandeurs thermodynamiques liées aux équilibres de dissociation du DTPA, l'ajustement en fonction de la température est obtenu uniquement par l'intermédiaire des paramètres A et B du coefficient de Debye-Hückel. Cette conversion en température étant loin d'être suffisante, les erreurs obtenues sur les valeurs déterminées sont systématiquement augmentées d'un facteur 2.

Concernant les valeurs des  $pK_a$  correspondant à  $i = 1$  et  $i = 2$ , les paramètres d'ajustement TIS, de même que les grandeurs thermodynamiques liées à ces équilibres, sont inconnus. Pour pallier ce manque de données, l'évolution de ces constantes d'acidité a été considérée similaire à celle de  $pK_{a3}$ .

Les valeurs de  $pK_a$  calculées en fonction de la température et de la force ionique sont répertoriées dans l'Annexe C.

La figure IV.1 représente l'évolution de la répartition des espèces de DTPA en fonction du pH pour une température de 25°C et une force ionique de 3 M en utilisant les constantes de dissociation calculées selon la méthode décrite précédemment. On observe sur ce graphique la multitude d'espèces de DTPA, notamment dans la zone  $1 \leq \text{pH} \leq 3$ . Dans ce travail, l'étude de la complexation de Pa(V) par le DTPA a été essentiellement réalisée à  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$  et  $0,01 \text{ M}$ . Les espèces majoritaires à ces concentrations de protons sont :  $\text{H}_7\text{DTPA}^{2+}$  et  $\text{H}_6\text{DTPA}^+$  à  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$  et  $\text{H}_6\text{DTPA}^+$ ,  $\text{H}_5\text{DTPA}$  et  $\text{H}_4\text{DTPA}$  à  $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ M}$ .

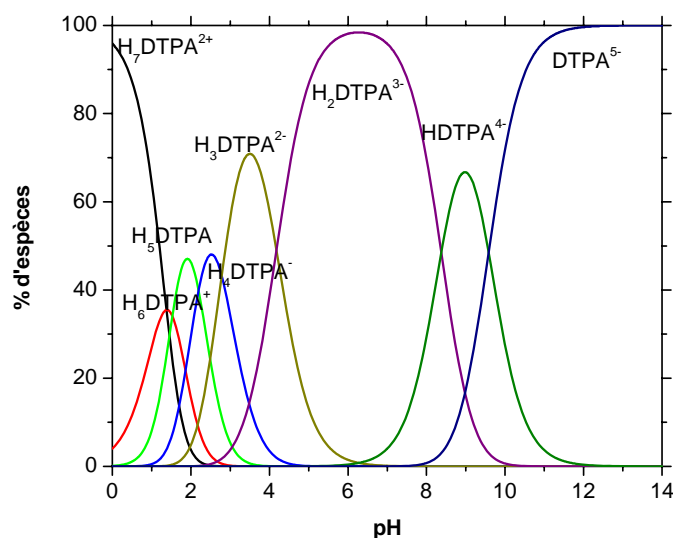


Figure IV.1 – Diagramme de répartition des espèces de DTPA prises en compte selon les constantes de dissociation utilisées dans ce travail ( $\mu = 3 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

#### IV.1.2. Relation entre concentration en ions libres et concentration initiale

Les volumes nécessaires pour établir la concentration souhaitée au sein de chaque phase aqueuse dépendent des concentrations des solutions mères et des différentes constantes  $K_{a_i}$  mises en jeu, à la force ionique et température d'intérêt (cf. § IV.1.1). Nous devons alors résoudre les équations suivantes:

$$C_{\text{DTPA}} = [\text{H}_7\text{DTPA}^{2+}] + [\text{H}_6\text{DTPA}^+] + [\text{H}_5\text{DTPA}] + [\text{H}_4\text{DTPA}^-] + [\text{H}_3\text{DTPA}^{2-}] + [\text{H}_2\text{DTPA}^{3-}] + [\text{HDTPA}^{4-}] + [\text{DTPA}^{5-}] \quad (\text{IV.3})$$

$$C_{\text{H}} = [\text{H}^+] + 7[\text{H}_7\text{DTPA}^{2+}] + 6[\text{H}_6\text{DTPA}^+] + 5[\text{H}_5\text{DTPA}] + 4[\text{H}_4\text{DTPA}^-] + 3[\text{H}_3\text{DTPA}^{2-}] + 2[\text{H}_2\text{DTPA}^{3-}] + [\text{HDTPA}^{4-}] \quad (\text{IV.4})$$

Afin de simplifier les calculs, l'influence de la concentration de DTPA sur  $[\text{H}^+]$  a été considérée, aux concentrations mises en jeu dans ce travail ( $C_{\text{DTPA}} < 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ), comme négligeable. La concentration de protons libres dépend alors uniquement de celle de  $\text{HClO}_4$ .

Par suite, en raisonnant sur l'ion libre considéré comme complexant ( $\text{DTPA}^{5-}$ ), l'équation (IV.3) devient :

$$C_{\text{DTPA}} = [\text{DTPA}^{5-}] (1 + K_7[\text{H}^+] + K_7K_6[\text{H}^+]^2 + \dots + K_7K_6K_5K_4K_3K_2K_1[\text{H}^+]^7) \quad (\text{IV.5})$$

Dans l'équation IV.5, les grandeurs  $K_i$  représentent les constantes d'acidité successives écrites dans le sens de la protonation des espèces.

A notre connaissance, la littérature ne fait part d'aucune mise en évidence de l'existence d'un complexe Na-DTPA. De ce fait, la formation de paire d'ions Na-DTPA, ou encore de  $\text{Na}^+$  avec une espèce protonée du DTPA, n'a pas été considérée lors de cette étude.

## IV.2. Etude structurale

### IV.2.1. Analyse par Spectroscopie d'Absorption des rayons X

L'analyse structurale du complexe formé par le protactinium(V) en présence de DTPA par la spectroscopie d'absorption des rayons X a été réalisée sur un échantillon composé de DTPA et de HCl aux concentrations de  $1,7 \cdot 10^{-2}$  M et 7 M respectivement.

Cet échantillon de rapport  $C_{\text{DTPA}}/C_{\text{Pa}}$  de 8,1 suppose la présence d'un complexe Pa-DTPA d'ordre maximal.

Les oscillations EXAFS correspondantes sont présentées figure IV.2 avec ceux enregistrés sur des échantillons de Pa(V) en milieu HCl 10 M. Les oscillations EXAFS observées lors de l'analyse de cet échantillon sont similaires à celles obtenues pour des échantillons préparés en milieu chlorhydrique seul. Néanmoins, l'analyse de ces spectres n'a pu être réalisée en raison de l'absence de composé modèle.

Les conditions expérimentales mises en place lors de la préparation de l'échantillon ne semblent pas favorables à la formation d'un complexe Pa-DTPA. Pour pallier ce problème, il serait nécessaire de diminuer l'acidité tout en augmentant la concentration de DTPA. L'utilisation d'un sel de DTPA pourrait alors être le choix le mieux adapté.

Face à cet échec, une autre méthode susceptible d'apporter des informations sur la structure du complexe d'ordre maximal formé lors de la complexation de Pa(V) par le DTPA a été utilisée : l'EC-ICP-MS.

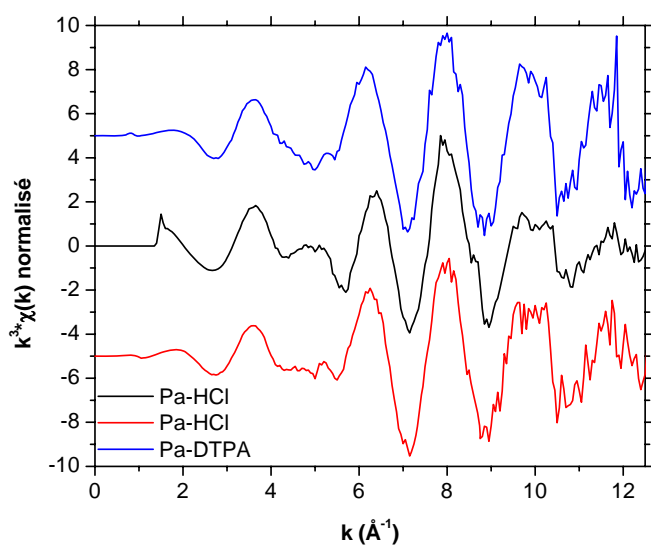


Figure IV.2 – Spectres EXAFS enregistrés au seuil  $L_{III}$  du protactinium, obtenus pour des échantillons de Pa(V) en milieu HCl et HCl/DTPA.

#### IV.2.2. Analyse par EC-ICP-MS

L'échantillon à analyser a été préparé selon le protocole décrit au chapitre II.1.4. Les conditions expérimentales sont  $\mu = 1$  M ( $\text{NaClO}_4$  0,75 M +  $\text{HClO}_4$  0,25 M) où la concentration de DTPA est de  $10^{-2}$  M et le rapport  $C_{\text{DTPA}}/C_{\text{Pa}}$  de  $3,8 \cdot 10^5$ . L'échantillon a été analysé dans les deux modes de fonctionnement de l'électrophorèse capillaire (cationique et anionique). Le résultat obtenu est identique quel que soit le mode de fonctionnement. La figure IV.3 représente l'électrophérogramme obtenu en mode anionique. La ligne au temps  $6,75 \cdot 10^5$  ms représente le temps au bout duquel les espèces neutres sortent du capillaire. Contrairement au spectre observé lors de l'analyse de Pa(V) en présence d'acide oxalique préparé selon un protocole identique, le spectre représenté en figure IV.3 ne possède qu'une traîne très légère pouvant provenir de la faible quantité en protactinium proche de la limite de détection entraînant une diminution du rapport signal/bruit.

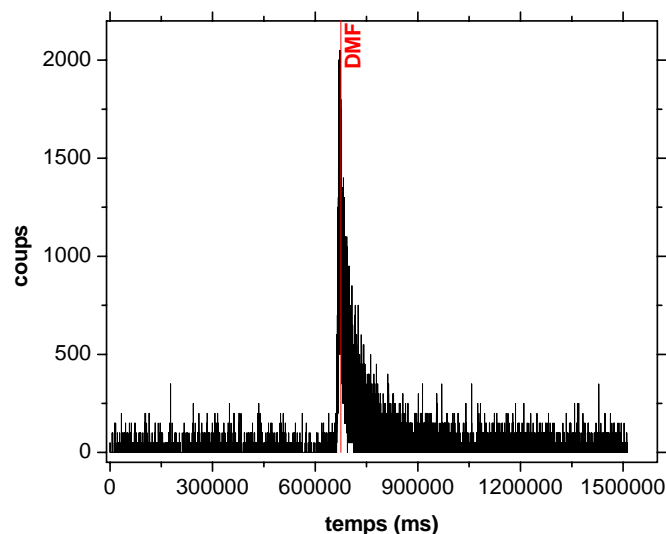


Figure IV.3 – Electrophérogramme en mode anionique de Pa(V) en présence de DTPA ( $\mu = 1$  M,  $[H^+] = 0,25$  M,  $C_{DTPA} = 0,01$  M,  $C_{Pa} = 2,65 \cdot 10^{-8}$  M et  $\theta = 25^\circ C$ ).

Il apparaît ainsi que le complexe observé est de charge neutre. Dans la mesure où notre hypothèse est la complexation du protactinium par l'espèce  $DTPA^{5-}$ , il semblerait alors que le complexe formé peut s'écrire  $Pa(DTPA)$ . La perte du motif  $Pa=O$  lors de la complexation de Pa(V) a déjà été observée en présence d'ions fluorure [67GUI] [05LEN]. La littérature fait état de complexation par des espèces protonées de DTPA telles que  $HDTPA^{4-}$  pour former des complexes  $An^{III}(HDTPA)^-$  et  $Ln^{III}(HDTPA)^-$  [62MOE] [68LEB] [71BRA]. En considérant la possibilité de formation d'un complexe de Pa(V) par une espèce protonée du DTPA, le complexe de charge neutre déterminé par EC-ICP-MS pourrait s'écrire  $PaO(H_2DTPA)$  et  $Pa(OH)(HDTPA)$ .

### IV.2.3. Calculs théoriques

Des calculs de mécanique quantique sur la structure du complexe  $Pa(DTPA)$  ont été réalisés, en collaboration avec Jérôme Roques (IPN, Orsay), afin de confirmer le résultat obtenu en EC-ICP-MS et déterminer l'arrangement le plus stable.

Les détails de l'optimisation de géométrie par DFT sont identiques à ceux décrits au chapitre III. L'optimisation de géométrie n'a été réalisée pour ce complexe que par l'intermédiaire de la fonctionnelle B3LYP. La base de calcul 6-31+G\* a été utilisée pour les

atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote et d'oxygène. Les optimisations de géométrie ont été réalisées dans le vide et en solution.

Dans la mesure où aucune donnée structurale sur le complexe Pa(DTPA) n'a été déterminée, la géométrie initiale a été supposée similaire à celle de  $Gd^{III}DTPA^{2-}$  [98BEN]. L'optimisation de structure, identique quel que soit le milieu d'étude (vide ou solution), est présentée sur la figure IV.4, où  $f_c$  symbolise une fonction acétate du DTPA formée par  $-CH_2-COO$ , et les distances interatomiques obtenues sont regroupées dans le tableau IV.3. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés ici, mais plusieurs vues de la structure de Pa(DTPA) sont disponibles en Annexe D.

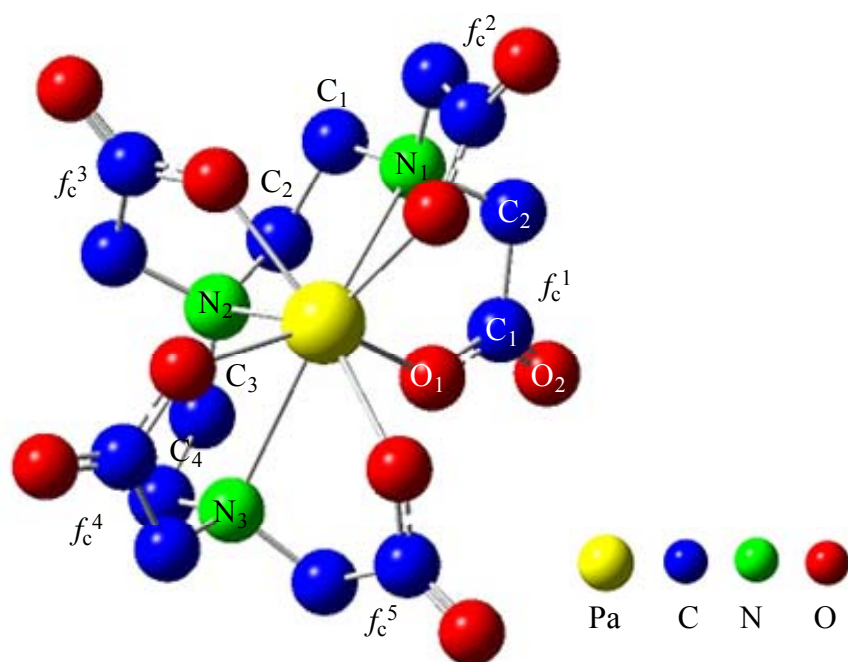


Figure IV.4 – Structure optimisée du complexe Pa(DTPA) par DFT.

Dans ce complexe, le protactinium présente un nombre de coordination de 8 avec un atome d'oxygène de chacune des 5 fonctions carboxyliques constitutives du DTPA impliqué, à une distance moyenne de 2,24 Å et les 3 atomes d'azote à une distance moyenne de 2,70 Å. La molécule de DTPA forme en quelque sorte une “cage” autour de l'atome de Pa.

Distances		B3LYP	
		vide	solution
moyenne Pa-f <sub>c</sub> <sup>x</sup>	Pa-O <sub>1</sub>	2,22	2,24
	Pa-O <sub>2</sub>	4,39	4,40
	Pa-C <sub>1</sub>	3,27	3,27
	Pa-C <sub>2</sub>	3,44	3,45
Pa-N <sub>x</sub>	Pa-N <sub>1</sub>	2,75	2,76
	Pa-N <sub>2</sub>	2,67	2,65
	Pa-N <sub>3</sub>	2,70	2,70
	moyenne	2,71	2,70
Pa-C <sub>x</sub>	Pa-C <sub>1</sub>	3,51	3,53
	Pa-C <sub>2</sub>	3,48	3,49
	Pa-C <sub>3</sub>	3,46	3,46
	Pa-C <sub>4</sub>	3,53	3,53
	moyenne	3,50	3,50

Tableau IV.3 – Distances interatomiques en Ångström dans la structure de Pa(DTPA) calculées selon la fonctionnelle B3LYP.

La littérature concernant la structure des complexes An-DTPA est, à notre connaissance, inexistante. En revanche, il existe quelques études concernant la structure de certains complexes Ln<sup>III</sup>(DTPA)<sup>2-</sup> (avec Ln = Eu, Gd, Dy, Ho, Er et Yb) en phase solide ou en solution (Gd<sup>3+</sup>) [98BEN] [03INO] [09LIU]. Quel que soit le lanthanide, il apparaît un nombre de coordination de 9 avec un atome d'oxygène de chacune des 5 fonctions carboxyliques et les 3 atomes d'azote constitutifs du DTPA impliqués. Le dernier atome de la première sphère de coordination étant soit une molécule d'eau, soit un atome d'oxygène d'une fonction carboxylique adjacente.

Les distances Ln<sup>III</sup>-O décroissent le long de la série des lanthanides, passant d'une valeur moyenne de 2,40 Å pour Eu<sup>3+</sup> à 2,34 Å pour Yb<sup>3+</sup>. De la même manière, les distances Ln<sup>III</sup>-N varient de 2,68 Å à 2,61 Å de Eu<sup>3+</sup> à Yb<sup>3+</sup>. Cette diminution des distances Ln<sup>III</sup>-O et Ln<sup>III</sup>-N est en accord avec la contraction lanthanidique le long de la série. En comparaison, la distance moyenne Pa<sup>V</sup>-O est plus courte que celles observées dans les complexes Ln<sup>III</sup>(DTPA)<sup>2-</sup>. A l'inverse, la distance Pa<sup>V</sup>-N est plus grande que les distances Ln<sup>III</sup>-N.

Un effet similaire peut être constaté avec NTA (acide nitrilotriacétique de formule N-(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>3</sub>). NTA forme avec les An<sup>IV</sup> (où An = Th, U, Np et Pu) et Ln<sup>III</sup> (où Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, et Er) des complexes d'ordre maximal 2 où la coordination des An<sup>IV</sup> est



de 8 ou 9 avec formation des complexes  $[\text{An}^{\text{IV}}(\text{NTA})_2]$  et  $[\text{An}^{\text{IV}}(\text{NTA})_2(\text{H}_2\text{O})]$ . La coordination des  $\text{Ln}^{\text{III}}$  est majoritairement de 9 avec formation de complexes  $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NTA})_2(\text{H}_2\text{O})^{3-}$ . Les structures de ces complexes en phase solide sont disponibles dans la littérature pour les lanthanides [02WAN] [04KAN] [06WAN]. Pour les actinides, on dispose de données sur les complexes en solution ainsi que des calculs de chimie quantique [09BON]. Dans ces complexes, l'atome d'azote et 1 atome d'oxygène de chacune des 3 fonctions carboxyliques constitutifs de NTA sont impliqués. Cette coordination est similaire à celle observée lors de la complexation par le DTPA. Les distances  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-O}$  et  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-N}$  décroissent le long de la série des lanthanides comme constaté lors de la complexation par le DTPA. Ces distances diminuent de 2,45 Å ( $\text{Nd}^{3+}$ ) à 2,35 Å ( $\text{Er}^{3+}$ ) pour  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-O}$  et de 2,72 Å ( $\text{Nd}^{3+}$ ) à 2,65 Å ( $\text{Er}^{3+}$ ) pour  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-N}$  [02WAN] [04KAN] [06WAN]. Les distances  $\text{An}^{\text{IV}}\text{-O}$  sont légèrement plus courtes, excepté pour  $\text{Th}^{\text{IV}}$ , que les distances  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-O}$ . En effet, elles sont de 2,34 Å pour  $\text{U}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Np}^{\text{IV}}$  et  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  et de 2,40 Å pour  $\text{Th}^{\text{IV}}$  [09BON]. En revanche, les distances  $\text{An}^{\text{IV}}\text{-N}$ , même si elles décroissent le long de la série des actinides, restent légèrement plus élevées que celles observées pour  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-N}$ , passant de 2,82 Å pour  $\text{Th}^{\text{IV}}$  à 2,74 Å pour  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  [09BON].

Cette variation contraire entre les distances  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-O}/\text{An}\text{-O}$  et  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-N}/\text{An}\text{-N}$  pourrait provenir d'encombrements stériques et/ou de répulsion électrostatique : les molécules de DTPA et NTA ne peuvent se replier davantage sur elles-mêmes autour de l'atome sans entraîner une gêne stérique et une répulsion entre les atomes.

#### IV.2.4. Bilan de l'étude structurale

L'étude structurale de la complexation de  $\text{Pa}(\text{V})$  par le DTPA a été réalisée essentiellement par EC-ICP-MS et complétée par des calculs de DFT. L'EC-ICP-MS a mis en évidence la formation d'un complexe neutre. De ce fait, afin d'être en accord avec cette charge nulle, le complexe supposé est  $\text{Pa}(\text{DTPA})$  avec perte du groupement  $\text{Pa}=\text{O}$  comme dans le cas des fluoro-complexes. Les calculs de DFT ont permis de confirmer la possibilité de formation de ce complexe. Le protactinium se trouve entouré de 8 atomes : 5 atomes d'oxygène provenant des 5 fonctions carboxyliques de DTPA et 3 atomes d'azote.

### IV.3. Etude thermodynamique

Dans cette partie sont présentés et discutés les résultats obtenus lors de l'étude de la complexation du protactinium(V) par l'acide diéthylènetriaminepentaacétique, par la technique d'extraction par solvant.

L'objectif est d'obtenir les constantes de formation du complexe Pa-DTPA pour différentes valeurs de force ionique et température ainsi que les grandeurs thermodynamiques standard associées.

Les informations accessibles par l'intermédiaire de la méthode d'extraction par solvant évoquées au chapitre II.2.1, ont été obtenues en étudiant les variations du coefficient de distribution  $D$  en fonction de  $C_{DTPA}$  pour différentes valeurs de  $C_{TTA}$ ,  $[H^+]$ ,  $\theta$  et  $I$ . Une fois les complexes formés identifiés, il est alors possible de déterminer leur constante de stabilité et les grandeurs thermodynamiques associées.

#### IV.3.1. Réversibilité

Afin de confirmer l'établissement de l'équilibre de partage, les coefficients de distribution  $D$  obtenus en extraction directe ont été comparés aux coefficients  $D$  obtenus en extraction retour. Une extraction en direct correspond, ici, à une extraction où le protactinium est introduit en phase aqueuse alors qu'une extraction en retour correspond à une extraction après ajout du protactinium en phase organique. Le protocole expérimental mis en place pour étudier la réversibilité est décrit ci-dessous :

- Une extraction, telle que décrite au chapitre II.2.2.4, est réalisée avec deux séries (séries 1 et 2) de 10 échantillons de concentrations en ligand différentes.
- Après 26 h d'agitation, les phases de la série 1 sont séparées et comptées. La phase organique est ensuite remise en contact avec une phase aqueuse fraîche de même concentration en ligand et sans Pa. Les phases organiques de la série 2 sont séparées et mises directement en contact avec une phase aqueuse fraîche (de même concentration en ligand, sans Pa). Il en résulte l'acquisition d'une série de 10 valeurs de  $D$  nommées  $D_{direct}$  provenant du comptage des phases séparées de la série 1. Les deux nouvelles séries obtenues sont notées 3 et 4, qui correspondent à l'extraction en retour.
- Après 26 h d'agitation, les phases de la série 3 sont séparées et comptées tandis que les phases aqueuses de la série 4 sont séparées et mises directement en contact avec

une phase organique fraîche (préparée selon le protocole expérimental décrit au chapitre II.2.2.3). Il en résulte l'acquisition d'une série de 10 valeurs de coefficients D nommées  $D_{\text{retour}}$ , provenant du comptage des phases séparées de la série numéro 3.

- Enfin, après 26 h d'agitation, les phases aqueuses et organiques de la dernière série sont séparées et comptées ce qui donne accès aux valeurs de coefficient de distribution notées  $D_{\text{direct}}$ .

La figure IV.5 représente schématiquement le déroulement de l'étude de la réversibilité.

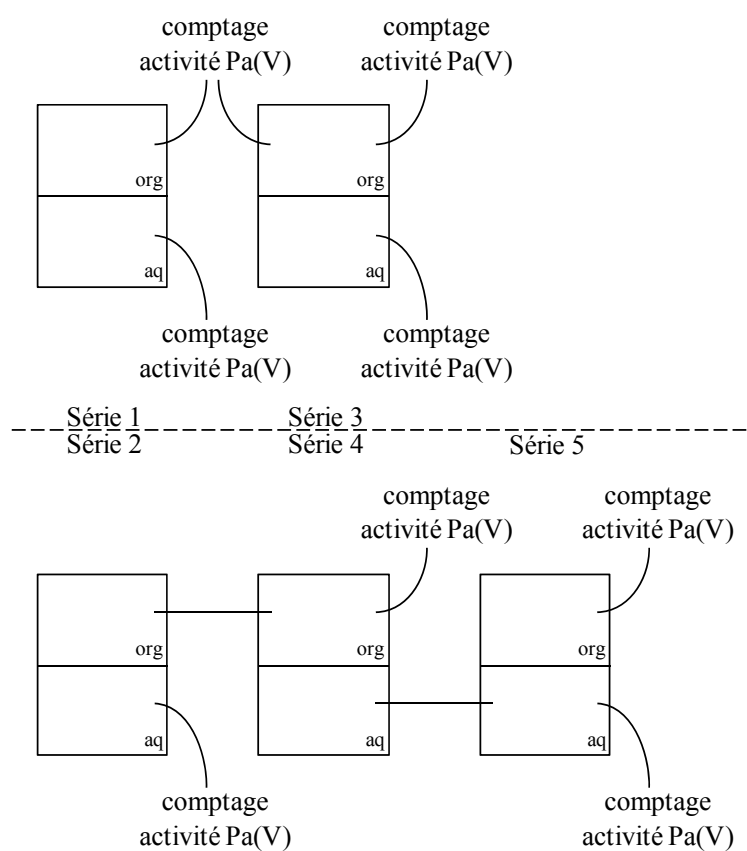


Figure IV.5 – Schéma du protocole d'étude de la réversibilité du partage de  $\text{Pa(V)}$ .

Les conditions expérimentales de cette étude ont été choisies de manière à obtenir des valeurs de D proches de 1. Ainsi, l'activité en  $^{233}\text{Pa}$  dans chacune des phases (organiques et aqueuses) est proche et les erreurs statistiques s'en trouvent diminuées. Cette étude a été menée à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,07 \text{ M}$  et  $0 < C_{\text{DTPA}} < 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  pour respecter ces conditions. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.6. On observe une similarité des coefficients de distribution obtenus en extraction directe ou retour. Cela montre la réversibilité de l'équilibre de partage et donc un choix pertinent de durée d'agitation.

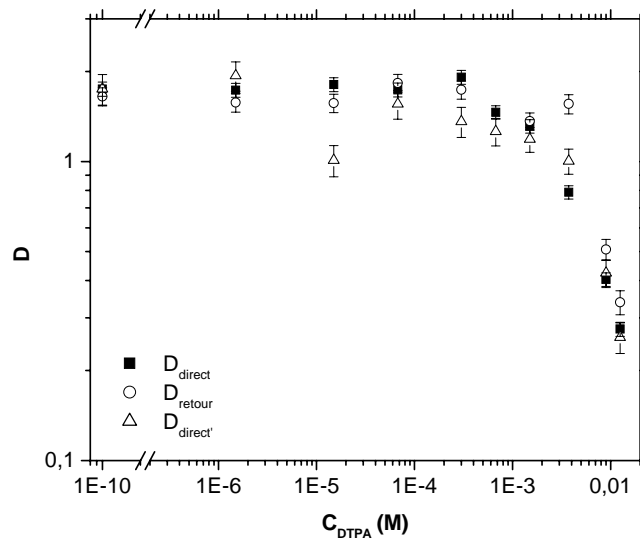


Figure IV.6 – Variations des coefficients D obtenus en extraction directe et retour en fonction de la concentration totale de DTPA ( $\mu = 3$  M,  $[H^+] = 0,25$  M,  $C_{TTA} = 0,07$  M et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

### IV.3.2. Partage du protactinium en présence de DTPA

#### IV.3.2.1. Description d'une courbe de partage

La figure IV.7 illustre un exemple de variation des coefficients D de Pa(V) avec la concentration totale de DTPA.

Comme dans le cas de la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique, nous observons des caractéristiques à cette courbe communes à toute l'étude. La valeur initiale  $D_0$ , obtenue pour un milieu sans complexant, est représentée à une concentration arbitraire de  $10^{-8}$  M en DTPA. Cette valeur de  $D_0$  est suivie d'un plateau attestant l'absence de ligand au sein du complexe présent en phase organique (cf. chapitre II.2.1) [93ADL]. Après le plateau, les valeurs de D diminuent avec l'augmentation de la concentration totale de DTPA pour des concentrations supérieures à  $C_{DTPA} = 10^{-3}$  M. Cette décroissance est caractérisée par une pente de  $-1$ , indiquant la formation d'un complexe (1:1). La formation d'un complexe (1:1) est en accord avec la complexation des éléments  $f$  par le DTPA. En effet, il n'existe pas, à notre connaissance, de complexes d'ordre supérieur [06CHO] [07ANS]. Toutefois, la présence de complexes  $An^{III}$ -DTPA et  $An^{III}$ -HDTPA a été démontrée [71BRA] [68LEB].

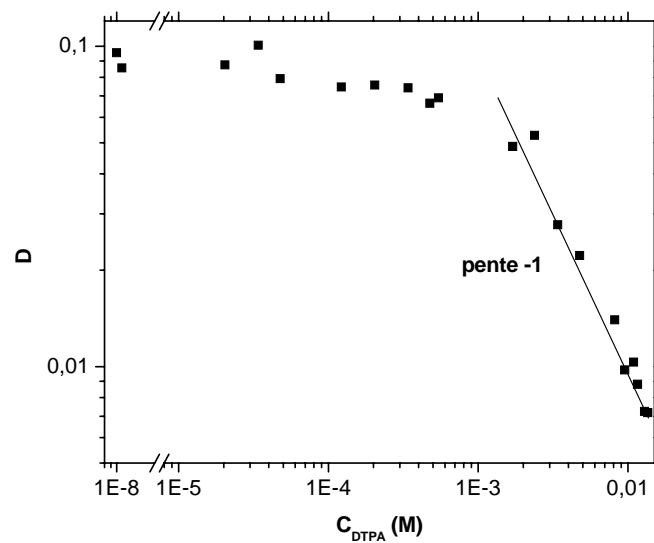


Figure IV.7 – Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale de DTPA ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$  et  $\theta = 50^\circ\text{C}$ ).

Dans la mesure où aucune constante de complexation entre  $\text{Na}^+$  et DTPA n'est disponible dans la littérature, une étude a été menée sur l'influence du sel de fond. De ce fait,  $\text{NaClO}_4$  a été remplacé par  $\text{LiClO}_4$  dans des conditions expérimentales identiques à celles exposées ci-dessus ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ). La figure IV.8 représente les variations de D observées en fonction de la concentration totale de DTPA pour une force ionique de 3 M fixée par les différents sels  $\text{LiClO}_4$  et  $\text{NaClO}_4$ .

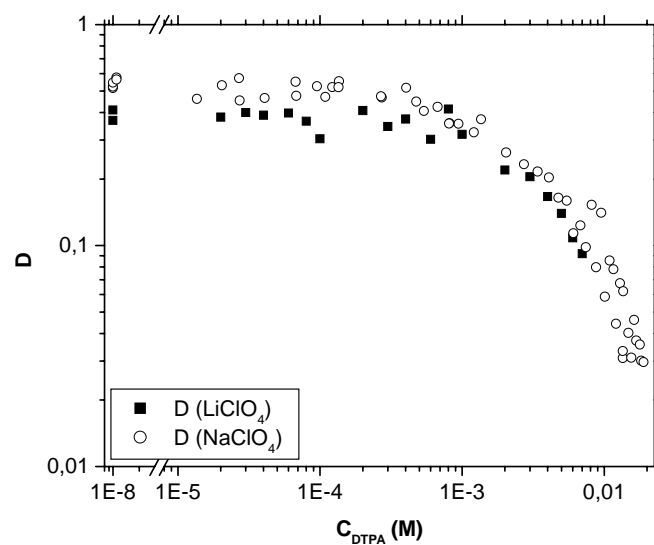


Figure IV.8 – Variations du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale en DTPA pour différents sels de fond ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{\text{TTA}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

Une très légère influence de la nature de l'électrolyte sur les valeurs de D correspondante au plateau est observée. Ainsi,  $D_{\text{plateau}} = 0,38 \pm 0,01$  et  $0,53 \pm 0,01$  respectivement en milieu  $\text{LiClO}_4$  et  $\text{NaClO}_4$ . Les valeurs de D obtenues en milieu  $\text{LiClO}_4$  sont légèrement inférieures à celles obtenues en milieu  $\text{NaClO}_4$ . Le reste de l'étude sera effectué en utilisant  $\text{NaClO}_4$  comme sel de fond pour fixer la force ionique. La valeur de la constante de complexation en milieu  $\text{LiClO}_4$  à  $25^\circ\text{C}$  sera également déterminée (cf. tableau IV.5).

#### IV.3.2.2. Influence de $C_{\text{TTA}}$ sur le partage de Pa(V)

Pour cette étude, cinq valeurs de concentration de TTA ont été mises en jeu :  $0,045 \text{ M}$  ;  $0,055 \text{ M}$  ;  $0,065 \text{ M}$  ;  $0,075 \text{ M}$  et  $0,085 \text{ M}$ . La figure IV.9 illustre l'influence de la concentration de TTA sur les valeurs du coefficient de distribution. A peine plus d'un ordre de grandeur de différence entre les valeurs de D est observé pour les deux concentrations extrêmes de TTA. L'influence de ce paramètre est bien moins marquée que lors de l'étude de la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique. A noter que l'allure observée précédemment en figure IV.7 est conservée quelle que soit la concentration de TTA.

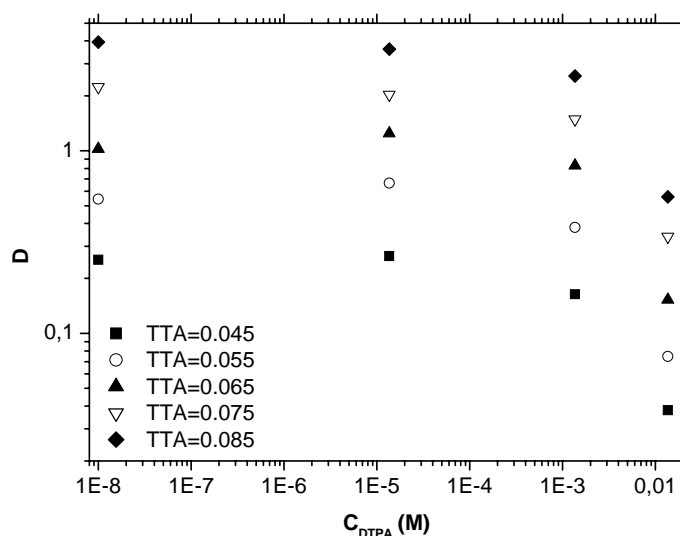


Figure IV.9 – Variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration totale de DTPA pour les cinq concentrations de TTA étudiées ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

D'après l'équation (II.10) du paragraphe (II.2.1), le nombre moyen de molécules de TTA dans le chélate extrait,  $\langle x_{\text{org}} \rangle$ , s'identifie à la pente des variations logarithmiques de D avec  $C_{\text{TTA}}$  ( $\partial \log D / \partial \log C_{\text{TTA}}$ ). Ces variations sont illustrées figure IV.10 :

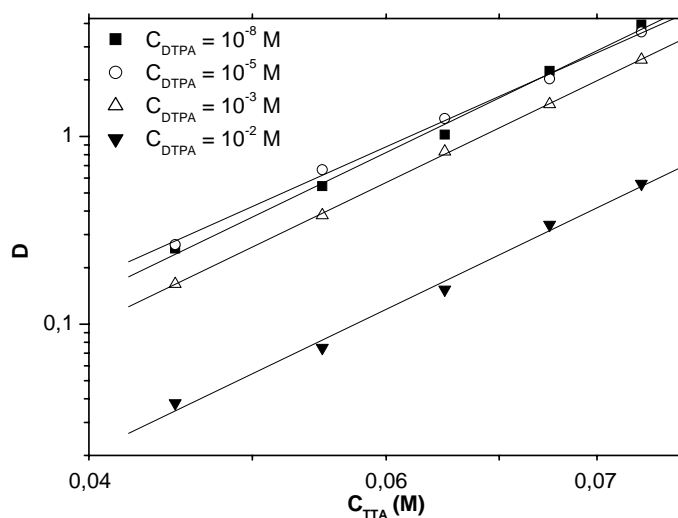


Figure IV.10 – Variation du coefficient D de Pa(V) en fonction de  $C_{\text{TTA}}$  pour différentes valeurs de concentrations totales de DTPA ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,25 \text{ M}$  et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

Etant donnée l'étroite gamme de concentration de TTA étudiée et le peu de points expérimentaux, les valeurs de nombre moyen de TTA sont à considérer comme des estimations. Cette étude conduit à une valeur du nombre moyen de TTA par atome de Pa(V) de  $4,25 \pm 0,25$ .

L'espèce extraite peut donc s'écrire:  $\text{PaO}(\text{OH})(\text{TTA})_2(\text{HTTA})_2$  avec un atome de Pa engagé dans des cycles à 6 membres avec la TTA et où les molécules de HTTA complètent la sphère de coordination du protactinium.

#### IV.3.2.3. Influence de $[\text{H}^+]$ sur le partage de Pa(V)

Pour réaliser cette étude, il est nécessaire de conserver une concentration constante en espèce complexante. Il s'est avéré impossible, du fait des multiples équilibres de protonation

et de dissociation de  $H_3DTPA$  (cf. § IV.1), de combiner une variation de la concentration de protons à  $[DTPA^{5-}]$  constante. La détermination de la charge n'a donc pas pu être réalisée par la méthode d'extraction par solvant et a été effectuée par la technique d'électrophorèse capillaire couplée à un spectromètre de masse de type ICP-MS. Les résultats décrits dans le paragraphe IV.2.2 ont montré que le complexe formé est neutre et peut donc correspondre à la formulation  $Pa(DTPA)$ .

#### IV.3.2.4. Influence de la température sur le partage de $Pa(V)$

Les variations du coefficient de distribution  $D$  avec  $C_{DTPA}$  ont été établies pour des températures allant de  $10^\circ C$  à  $60^\circ C$ . Ces variations sont représentées figure IV.11. Quelle que soit la température, l'allure de la courbe est identique et seul un complexe (1:1) est formé. Un écart de presque 3 ordres de grandeurs s'observe entre les valeurs de  $D$  pour les 2 valeurs extrêmes de température.

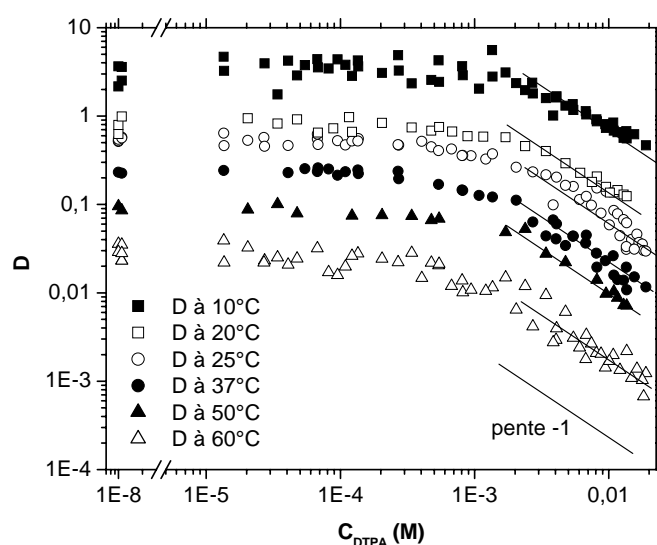


Figure IV.11 – Variations du coefficient de distribution  $D$  de  $Pa(V)$  en fonction de la concentration totale de DTPA à différentes températures ( $\mu = 3$  M,  $C_{TTA} = 0,05$  M,  $[H^+] = 0,25$  M).

L'effet de la température sur le système  $Pa-DTPA$  est similaire à celui observé sur le système  $Pa-SO_4$  [07GIAa]. Comme lors de l'étude la complexation de  $Pa(V)$  par les ions



SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et contrairement à celle par l'acide oxalique, cet écart entre les valeurs de D reste constant quelle que soit la concentration de DTPA. Néanmoins, pour l'ensemble des ligands étudiés, l'augmentation de la température apparaît défavorable au partage du protactinium(V).

#### IV.3.2.5. Détermination des constantes de complexation

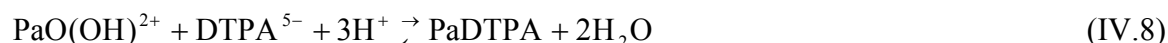
De la même manière que lors de l'étude de la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique, la détermination des constantes s'effectue en 2 étapes : le calcul des constantes conditionnelles puis des constantes apparentes. Concernant la complexation de Pa(V) par le DTPA, l'observation d'un complexe (1:1) neutre en phase aqueuse rend compte d'un seul équilibre de complexation. Ceci correspond alors à une variation linéaire des valeurs de [(D<sub>0</sub>/D)-1] en fonction de la concentration totale en DTPA selon :

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \beta_{\text{cond}} C_{\text{DTPA}} \quad (\text{IV.6})$$

où la constante de complexation  $\beta_{\text{cond}}$  est liée à l'équilibre suivant :



La constante de formation apparente  $\beta_{\text{app}}$  est liée quant à elle, à l'équilibre :



L'expression du facteur  $\alpha$  reliant les constantes conditionnelles aux constantes apparentes, selon l'équation III.18 du paragraphe III.3.5, est ici :

$$\alpha = 1 + 10^{\text{pKa}_7} [\text{H}^+] + 10^{\text{pKa}_6 \times \text{pKa}_7} [\text{H}^+]^2 + \dots + 10^{\text{pKa}_1 \times \dots \times \text{pKa}_7} [\text{H}^+]^7 \quad (\text{IV.9})$$

Les figures IV.12 et IV.13 illustrent l'évolution des valeurs de [(D<sub>0</sub>/D)-1] en fonction de la concentration totale en DTPA ainsi que l'ajustement linéaire réalisé pour une température de 50°C et 10°C.

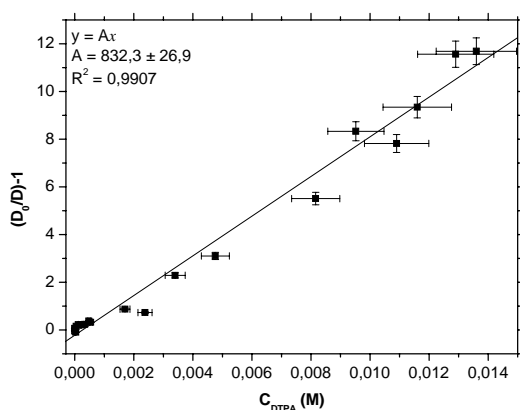


Figure IV.12 – Variations de  $(D_0/D)-1$  en fonction de la concentration totale en DTPA ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{TTA} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[H^+] = 0,25 \text{ M}$  et  $\theta = 50^\circ\text{C}$ ).

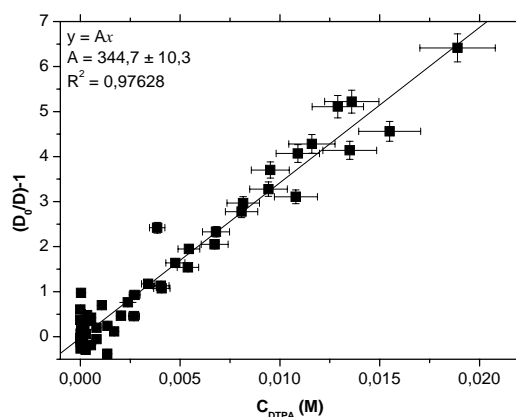


Figure IV.13 – Variations de  $(D_0/D)-1$  en fonction de la concentration totale en DTPA ( $\mu = 3 \text{ M}$ ,  $C_{TTA} = 0,05 \text{ M}$ ,  $[H^+] = 0,25 \text{ M}$  et  $\theta = 10^\circ\text{C}$ ).

Le tableau IV.4 regroupe les valeurs de constantes apparentes de formation du complexe Pa(DTPA). Ainsi, la complexation de Pa(V) par le DTPA apparaît indépendante de la température. A titre indicatif, la valeur de la constante de complexation de Pa(V) par DTPA en milieu  $\text{LiClO}_4$  est aussi reportée : aucune différence significative n'est observée par rapport à un milieu  $\text{NaClO}_4$ .

$\theta$ ( $^\circ\text{C}$ )	10	20	25	25*	37	50	60
$\log\beta_{\text{app}}$	$28,5 \pm 0,2$	$28,5 \pm 0,1$	$28,8 \pm 0,3$	$28,4 \pm 0,3$	$28,5 \pm 0,2$	$28,4 \pm 0,2$	$28,4 \pm 0,4$

Tableau IV.4 – Constantes de complexation apparentes de Pa(V) par DTPA.

(\* valeur de  $\log\beta_{\text{app}}$  obtenue en milieu  $\text{LiClO}_4$ ).

Quelques constantes de stabilité de complexes Actinide-DTPA sont disponibles dans la littérature et seront présentées plus en avant dans ce chapitre.

#### IV.3.2.6. Influence de la force ionique sur le partage de Pa(V)

Afin de déterminer les constantes de complexation de Pa(V) par DTPA à force ionique nulle ainsi que les grandeurs thermodynamiques standard associées, les variations du coefficient de distribution D ont été établies pour des forces ioniques comprises entre 0,1 M et

3 M pour différentes valeurs de température. Cette étude de l'influence de la force ionique a été menée à une concentration en protons de 0,01 M, différant de celle mise en place jusqu'ici (0,25 M). De ce fait, l'espèce  $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$  n'est plus majoritaire et il est nécessaire de prendre en compte l'équilibre d'hydrolyse de  $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$  conduisant à la formation de  $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$ , caractérisé par la constante  $K_2$ . L'exploitation des données de partage fait alors intervenir l'expression :

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \frac{[\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_2)} \cdot \beta_{\text{cond}} C_{\text{DTPA}} \quad (\text{IV.10})$$

Dans cette équation, la constante  $\beta_{\text{cond}}$  est associée à l'équilibre IV.7. Les valeurs de  $K_2$ , aux forces ioniques et température d'intérêt, sont issues de la thèse de C. Jaussaud [03JAU].

Les figures IV.14a et IV.14b illustrent la faible influence de la force ionique sur le partage du protactinium(V) à la température de 25°C. Cette faible influence avait déjà été remarquée lors de l'étude de la complexation de Pa(V) par les ions sulfate [07GIAa]. A noter que l'allure des courbes est conservée : seul un complexe (1:1) est formé. Les figures IV.15a et IV.15b illustrent l'influence de la température pour des forces ioniques de 1 et 0,25 M. Enfin, les figures IV.16a et IV.16b représentent l'évolution des valeurs de  $[(D_0/D)-1]$  en fonction de la concentration totale en DTPA ainsi que l'ajustement linéaire réalisé pour une température de 37°C et 50°C à une force ionique de 0,25 M.

Les valeurs des constantes de complexation issues des ajustements réalisés avec l'équation IV.10, où les valeurs de  $K_2$  utilisées sont disponibles dans la référence [03JAU], sont répertoriées dans le tableau IV.5.

	3 M	1 M	0,5 M	0,25 M	0,1 M
25°C	24,9 ± 0,1	25,5 ± 0,3	26,0 ± 0,3	26,9 ± 0,3	28,0 ± 0,2
37°C		25,2 ± 0,2	26,2 ± 0,3	26,8 ± 0,3	27,8 ± 0,9
50°C		25,3 ± 0,3	26,1 ± 0,2	26,6 ± 0,6	27,7 ± 0,6

Tableau IV.5 – Constantes de formation de Pa(DTPA) pour différentes valeurs de températures et forces ioniques.

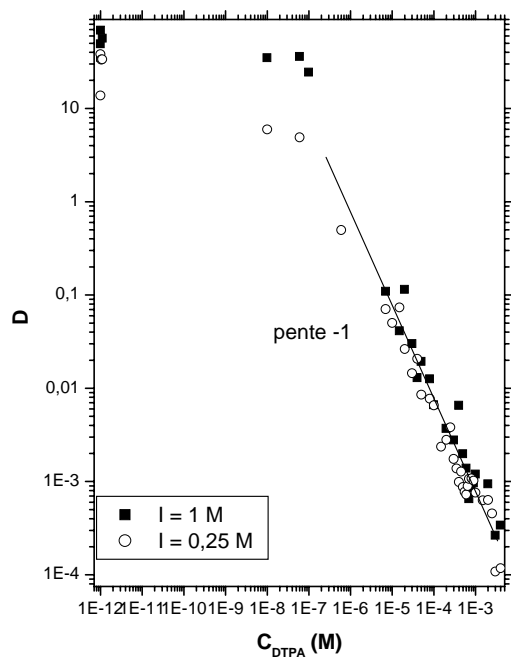


Figure IV.14a – Variations du coefficient de distribution  $D$  de Pa(V) en fonction de la concentration totale en DTPA à forces ioniques de 1 M et 0,25 M ( $C_{TTA} = 0,05$  M,  $[H^+] = 0,01$  M et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

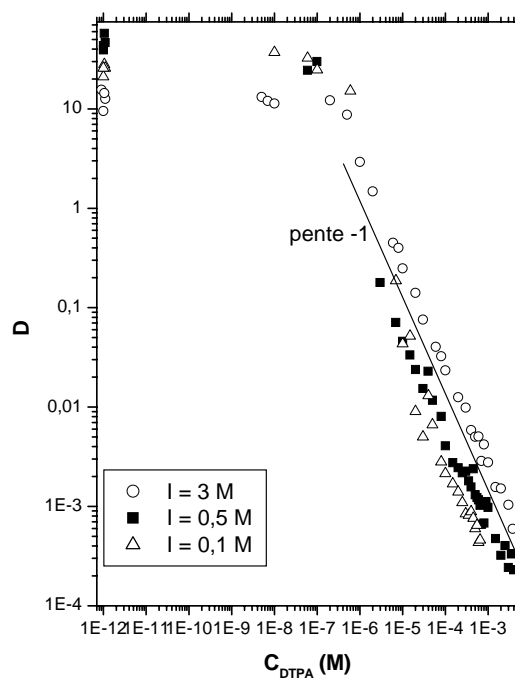


Figure IV.14b – Variations de  $D$  de Pa(V) en fonction de la concentration totale en DTPA à forces ioniques de 3 M, 0,5 M et 0,1 M ( $C_{TTA} = 0,05$  M,  $[H^+] = 0,01$  M et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

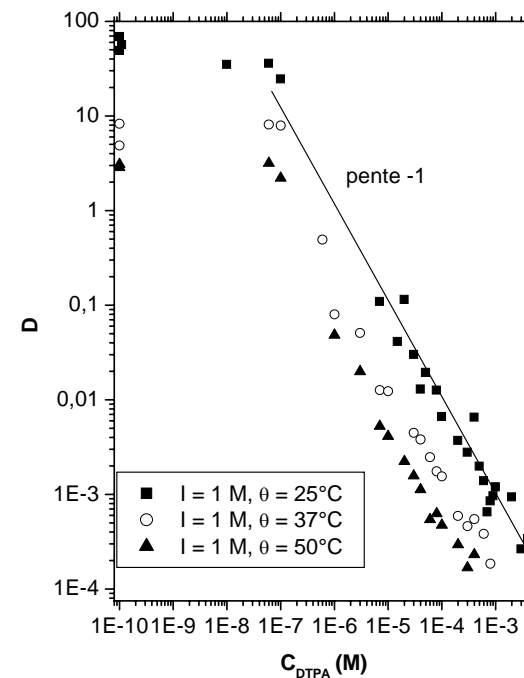


Figure IV.15a – Variations de  $D$  de Pa(V) en fonction de la concentration totale en DTPA à une force ionique de 1 M pour différentes températures ( $C_{TTA} = 0,05$  M,  $[H^+] = 0,01$  M).

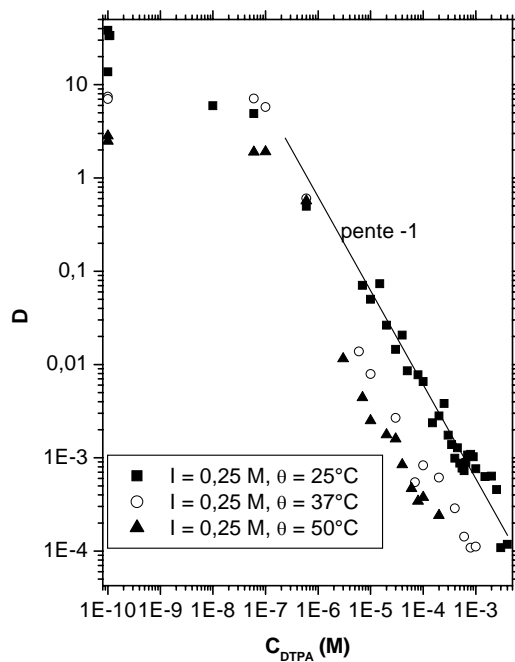


Figure IV.15b – Variations de  $D$  de Pa(V) en fonction de la concentration totale en DTPA à une force ionique de 0,25 M pour différentes températures ( $C_{TTA} = 0,05$  M,  $[H^+] = 0,01$  M).

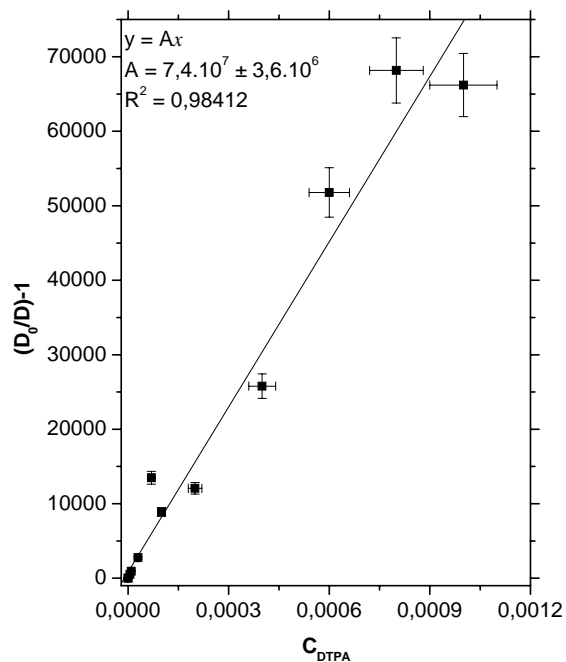


Figure IV.16a – Variations de  $(D_0/D)-1$  en fonction de la concentration totale en DTPA ( $\mu = 0,25$  M,  $C_{TTA} = 0,05$  M,  $[H^+] = 0,01$  M et  $\theta = 37^\circ\text{C}$ ).

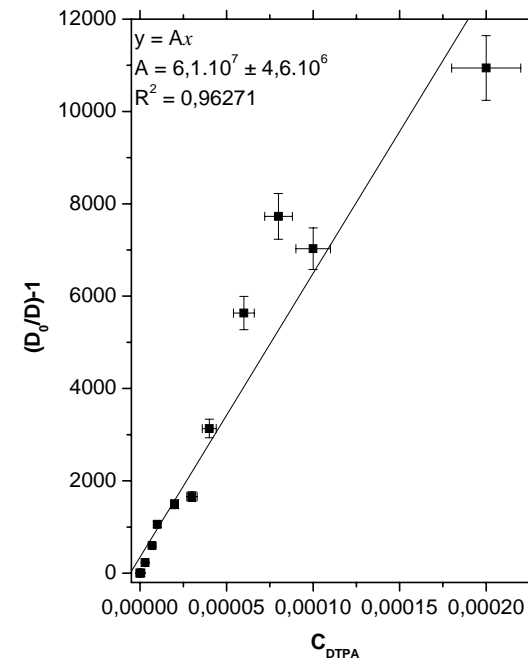


Figure IV.16b – Variations de  $(D_0/D)-1$  en fonction de la concentration totale en DTPA ( $\mu = 0,25$  M,  $C_{TTA} = 0,05$  M,  $[H^+] = 0,01$  M et  $\theta = 50^\circ\text{C}$ ).

De façon similaire aux résultats obtenus avec une phase aqueuse de force ionique 3 M et d'acidité 0,25 M, les constantes de complexation semblent indépendantes de la température. En revanche, l'influence de la force ionique est plus marquée vraisemblablement en raison de la charge élevée des espèces réagissantes. Les valeurs des constantes de complexation augmentent lorsque la force ionique diminue de 1 M à 0,1 M.

Les valeurs des constantes de complexation à force ionique nulle ont été déterminées par l'intermédiaire de la Théorie d'Interaction Spécifique (TIS) telle qu'elle est décrite en Annexe B. L'équation associée à l'équilibre IV.8 s'écrit :

$$\log \beta_{\text{app}} = \log \beta_{\text{app}}^0 - 32 \cdot D_{\text{DH}}(I_m) - \Delta \varepsilon \cdot I_m \quad (\text{IV.11})$$

où  $D_{\text{DH}}(I_m)$  est le coefficient de Debye-Hückel à la force ionique molale  $I_m$  et  $\Delta \varepsilon$  est :

$$\Delta \varepsilon = -\varepsilon(\text{PaO}(\text{OH})^{2+}, \text{ClO}_4^-) - \varepsilon(\text{Na}^+, \text{DTPA}^{5-}) - 3 \cdot \varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) \quad (\text{IV.12})$$

où  $\varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) = 0,14 \pm 0,02$  à  $25^\circ\text{C}$  et est supposé constant sur la gamme de température étudiée [05HUM]. Le coefficient d'interaction spécifique  $\varepsilon(\text{PaO}(\text{OH})^{2+}, \text{ClO}_4^-)$  a été déterminé lors d'une étude précédente [07GIAb].

Les figures IV.17 à IV.19 représentent l'évolution des constantes de complexation corrigées du terme de Debye-Hückel à 25, 37 et  $50^\circ\text{C}$  aux différentes forces ioniques mises en jeu. Le tableau IV.6 regroupe les valeurs des constantes de complexation déterminées à force ionique nulle ainsi que les paramètres d'ajustement TIS associés.

	25°C	37°C	50°C
$\log \beta^0$	$31,5 \pm 0,2$	$31,5 \pm 0,4$	$31,3 \pm 0,3$
$\Delta \varepsilon$	$-0,407 \pm 0,036$	$-0,488 \pm 0,253$	$-0,835 \pm 0,233$

Tableau IV.6 – Constantes de complexation de Pa(V) par le DTPA à force ionique nulle et valeurs des paramètres d'ajustement TIS  $\Delta \varepsilon$  aux différentes températures.

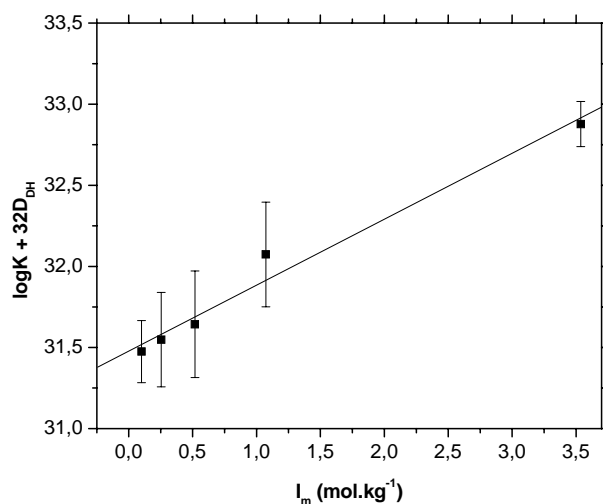


Figure IV.17 – Variations de  $\log K + 32D_{DH}$  en fonction de la force ionique molale pour une température de 25°C.

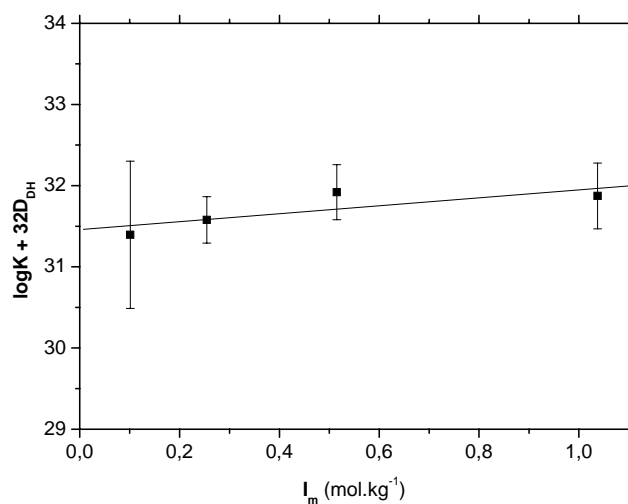


Figure IV.18 – Variations de  $\log K + 32D_{DH}$  en fonction de la force ionique molale pour une température de 37°C.

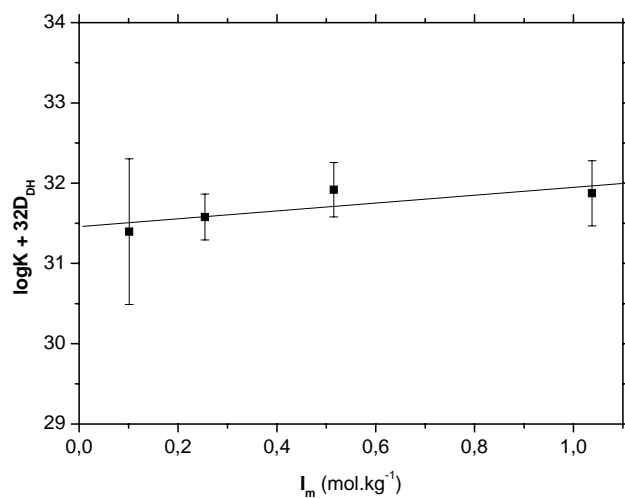


Figure IV.19 – Variations de  $\log K + 32D_{DH}$  en fonction de la force ionique molale pour une température de 50°C.

De la même manière que lors de la détermination des constantes de complexation à différentes forces ioniques, la température n'a pas d'influence sur les valeurs extrapolées à force ionique nulle.

La majorité des études décrites dans la littérature ont été réalisées à une force ionique de 0,1 M. Les constantes de formation des complexes An-DTPA sont regroupées dans le tableau IV.7.

On observe, pour un même degré d'oxydation, une augmentation de la valeur de la constante de complexation le long de la série des actinides en accord avec la diminution du rayon ionique [76SHA]. L'évolution des constantes suivant l'ordre des degrés d'oxydation diffère de l'ordre communément observé :  $AnO_2^+ < An^{3+} < AnO_2^{2+} < An^{4+}$ . En effet, la complexation des actinides aux degrés d'oxydation (V) et (VI), notamment  $UO_2^{2+}$  et  $NpO_2^+$ , sont inférieures à celles observées pour les actinides (III). De ce fait, l'ordre de variation des valeurs des constantes de complexation se range selon  $AnO_2^+ < AnO_2^{2+} < An^{3+} < An^{4+}$ . Une inversion similaire des réactivités est observée lors de l'étude de la complexation des actinides par l'EDTA. En effet, jusqu'à 10 ordres de grandeurs sont observés entre les constantes de complexation des actinides (V) et (VI) et les actinides (III) [05HUM].

En ce qui concerne le DTPA, quel que soit l'actinide étudié,  $NpO_2^+$  et  $UO_2^{2+}$  mis à part, les valeurs des constantes de complexation sont, aux valeurs de force ioniques mises en jeu, supérieures à  $10^{20}$  ce qui témoigne de la formation d'un complexe An-DTPA fort. On constate une fois encore que le protactinium(V) ne peut se comparer aux autres actinides. L'analogie de degré d'oxydation entre  $Np(V)$  et  $Pa(V)$ , de même qu'une analogie basée sur la configuration électronique similaire de  $Pa(V)$  et de  $U(VI)$ , ne sont pas avérées étant donné que les constantes de formation diffèrent de plus de 10 ordres de grandeur. La valeur de la constante de complexation à 0,1 M, montre que la réactivité de  $Pa(V)$ , sous la forme " $PaO^{3+}$ ", en présence de DTPA apparaît intermédiaire entre celle des  $An^{3+}$  et celle des  $An^{4+}$ .



$M^{n+}$		I (mol.L <sup>-1</sup> )	T (°C)	log $\beta_{app}$	Référence
Th <sup>4+</sup>	tit	0,5	20	26,64 ± 0,03	[72PISa]
		0,1 KNO <sub>3</sub>	25	28,80 ± 0,10	[89KIN]
Pa(V)	dis	0,1 NaClO <sub>4</sub> /HClO <sub>4</sub>	25 ± 0,1	28,0 ± 0,2	ce travail
	dis	1 NaClO <sub>4</sub> /HClO <sub>4</sub>	25 ± 0,1	25,5 ± 0,3	ce travail
U <sup>4+</sup>	sp	1 HNO <sub>3</sub>		29,90	[08BON]
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	pot	0,7 NaCl	25	11,80 ± 0,01	[06STE]
Np <sup>4+</sup>	cix	1 HClO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> Cl		29,79 ± 0,07	[71MOSa]
	sp	1 NaClO <sub>4</sub>	25	30,33 ± 0,12	[06YOS]
	sp	0,5 NaClO <sub>4</sub>	20	29,29 ± 0,02	[06YOS]
	sp	1 HNO <sub>3</sub>		30,50	[08BON]
NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	cix	0,05 NH <sub>4</sub> Cl		10,83 ± 0,03	[71MOSa]
Pu <sup>3+</sup>	cix	1 NH <sub>4</sub> Cl		21,20	[71MOSb]
	tit	1 KCl	25 ± 0,01	21,47 ± 0,01	[78MER]
Pu <sup>4+</sup>	cix	1 HClO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> Cl		29,38 ± 0,1	[71MOSc]
	tit	0,5	20	29,49 ± 0,10	[72PISb]
Am <sup>3+</sup>	cix	0,1 NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	25	22,92	[65BAY]
	em	0,1	25 ± 0,1	22,74	[68LEB]
	dis	0,5	25 ± 0,2	22,47	[68LEB]
	sp	0,1 NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	25	24,03	[69DEL]
	cix	0,1 NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	25	24,23 ± 0,51	[71BRA]
	cix	1 NH <sub>4</sub> Cl		21,3	[71MOSb]
	sp	0,5	20	22,09 ± 0,05	[72PISc]
	tit	0,5	20	22,10 ± 0,05	[72PISc]
	ce	0,1 NaCl	25	23,45 ± 0,18	[09TOP]
Cm <sup>3+</sup>	cix	0,1 NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	25	22,99	[65BAY]
	em	0,1 KNO <sub>3</sub>	25 ± 0,1	22,83	[68LEB]
	dis	0,5	25 ± 0,2	22,38	[68LEB]
	cix	0,1 NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	25	24,32 ± 0,41	[71BRA]
	cix	1 NH <sub>4</sub> Cl		21,4	[71MOSb]
	sp	0,5	20	22,85 ± 0,08	[72PISd]
	ce	0,1 NaCl	25	23,53 ± 0,18	[09TOP]
Bk <sup>3+</sup>	cix	0,1 NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	25	22,79	[65BAY]
Cf <sup>3+</sup>	cix	0,1 NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	25	22,57	[65BAY]
	cix	0,1 NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	25	25,19 ± 0,26	[71BRA]
	ce	0,1 NaCl	25	23,95 ± 0,14	[09TOP]

dis : extraction par solvant ; sp : spectrophotométrie ; pot : potentiométrie ; cix : chromatographie sur résine échangeuse de cations ; ce : électrophorèse capillaire couplée ICP-MS ; em : électromigration

Tableau IV.7 – Constantes de complexation de certains actinides à différents degrés

d'oxydation par le DTPA.

### IV.3.2.7. Détermination des grandeurs thermodynamiques standard

Ayant déterminé les valeurs des constantes de complexation à force ionique nulle pour différentes températures, il est possible de calculer les grandeurs thermodynamiques standard associées à la complexation de Pa(V) par DTPA<sup>5-</sup>. Dans la mesure où notre gamme de température est faible, que le nombre de points de mesure dans cette gamme est peu élevé et que la température n'a pas d'influence sur les constantes de complexation, l'évolution de  $\Delta H$  avec la température a été considérée comme nulle. De ce fait, l'évolution des constantes de complexation  $\log\beta^0$  en fonction de la température est considérée comme linéaire. La grandeur thermodynamique  $\Delta S^0$  est calculée selon la valeur moyenne sur les  $\log\beta^0$  corrigée de R, la constante des gaz parfaits. L'évolution de  $\log\beta^0$  en fonction de  $1/T$  ainsi que la valeur moyenne des ces constantes sont représentées sur la figure IV.20. Les grandeurs thermodynamiques ainsi calculées sont répertoriées dans le tableau IV.8.

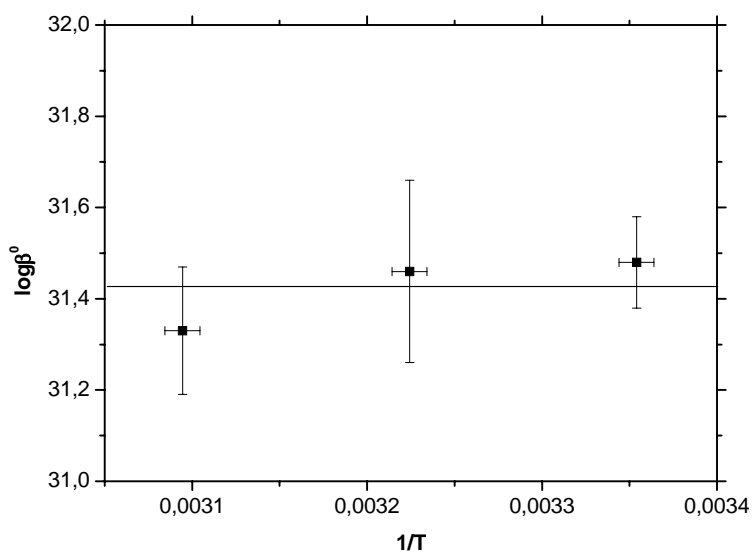


Figure IV.20 – Variation de  $\log\beta^0$  en fonction de  $1/T$ .

$\Delta G^0_{298,15K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
-179 ± 1	0	602 ± 1

Tableau IV.8 – Grandeurs thermodynamiques standard associées à la formation du complexe Pa(DTPA) à 25°C.

D'après la valeur de  $\Delta G^0$ , le complexe Pa(DTPA) est un complexe très stable. De plus, en accord avec l'hypothèse que la formation de ce complexe soit une réaction athermique, il apparaît une valeur de  $\Delta S^0$  élevée. Cette valeur reflète le désordre généré par les phénomènes de déshydratation des réactifs et la perte de la liaison Pa=O qui l'emportent sur le gain d'ordre obtenu lors de la formation du complexe.

### IV.3.3. Bilan de l'étude thermodynamique

L'étude thermodynamique de la complexation de Pa(V) par le DTPA a été réalisée à l'échelle des traces ( $C_{Pa} < 10^{-10}$  M) à différentes valeurs de température et de force ionique par la méthode d'extraction par solvant. Cette étude thermodynamique a révélé la formation d'un complexe (1:1) supposé, en accord avec les conclusions de l'étude structurale, Pa(DTPA). Le protactinium au degré d'oxydation +5, considéré comme un acide de Lewis dur [63PEA] ; réagit avec les bases dures de Lewis, telles que DTPA, pour former des complexes forts, ce qui se traduit effectivement par des valeurs élevées de constantes de complexation. La réactivité de Pa(V) vis-à-vis de DTPA se situe entre celle des An(IV) et celle des An(III), qui sont également des acides durs.

La température s'est révélée sans influence sur les constantes de complexation entraînant l'hypothèse d'une variation enthalpique nulle et donc de la formation de Pa(DTPA) gouvernée par l'entropie. L'étude de la complexation de Pa(V) par le DTPA est illustrée en figure IV.21 représentant l'évolution des espèces du protactinium en fonction de la concentration totale de DTPA pour une température de 25°C et une force ionique de 3 M.

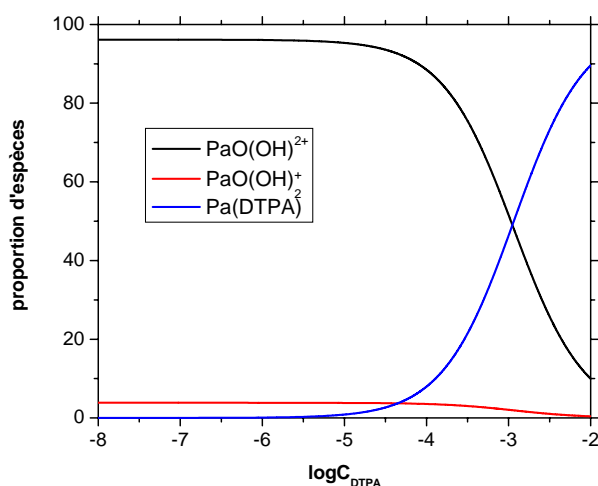
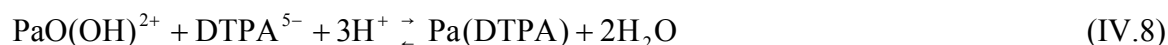


Figure IV.21 – Diagramme de spéciation de Pa(V) en présence de DTPA ( $\mu = 3$  M,  $[H^+] = 0,25$  M et  $\theta = 25^\circ C$ ).

#### IV.4. Conclusion de l'étude

L'étude de la complexation de Pa(V) par le DTPA a été menée selon une double approche : l'une, structurale avec l'élément en quantité pondérable, complétée par des calculs de chimie quantique, l'autre, thermodynamique, avec l'élément à l'échelle des traces. L'étude structurale par spectroscopie d'absorption des rayons X s'est révélée infructueuse. Néanmoins, grâce à la technique d'électrophorèse capillaire, la formation d'un complexe neutre a pu être mise en évidence conduisant à la formulation Pa(DTPA). Le départ du motif transdioxo a, par ailleurs, été déjà observé lors de la complexation de Pa(V) par les ions fluorure. L'arrangement le plus stable, déterminé par des calculs DFT a confirmé la possibilité de formation de ce complexe. Dans cet arrangement, le protactinium se trouve dans une coordination de 8 assurée par les atomes d'oxygène des 5 fonctions carboxyliques du DTPA et les 3 atomes d'azote.

L'étude thermodynamique a mis en évidence la formation d'un complexe (1:1), supposé Pa(DTPA) en accord avec l'étude structurale, selon l'équilibre :



Les constantes ont été déterminées à partir de l'étude systématique des variations du coefficient de distribution de Pa(V) dans le système TTA/toluène/H<sub>2</sub>O/NaClO<sub>4</sub>/HClO<sub>4</sub>/DTPA en fonction de la concentration de DTPA à différentes températures et forces ioniques. L'évolution de ces constantes s'est révélée être indépendante de la température : la réaction est athermique avec une forte contribution entropique.

La complexation de Pa(V) par le DTPA diffère de celle observée avec les actinides aux degrés d'oxydation (V) et (VI) et se rapproche de celle observée avec les actinides (III) et (IV). L'ordre du complexe maximal est le même quel que soit le degré d'oxydation de l'actinide : il est toujours de 1. La littérature concernant la complexation des An(III) a montré la formation de complexes An(HDTPA)<sup>-</sup> non observés dans cette étude.

D'après les valeurs des constantes de complexation déterminées dans ce travail, la réactivité du protactinium en solution en présence de DTPA se situe entre celle des An(III) et des An(IV).



# **CONCLUSION GENERALE**



## Conclusion générale

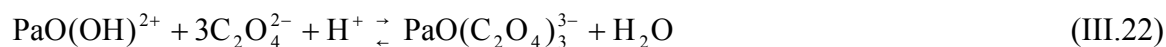
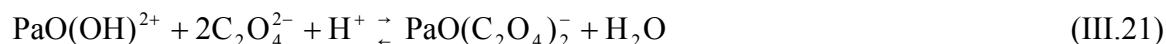
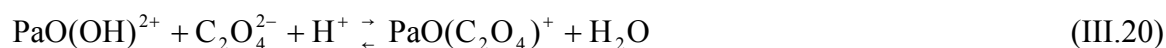
Le protactinium, en marge de sa position clé dans la série des actinides, présente un intérêt d'ordre technologique, dans le contexte du développement de réacteurs à combustible thorium. Il devient alors nécessaire de collecter des données thermodynamiques et structurales pour permettre de modéliser le comportement de cet élément dans les étapes de retraitement de ce nouveau combustible, dans l'environnement au voisinage des sites de stockage ou d'entreposage ainsi qu'en milieu biologique.

Dans ce travail, le comportement du protactinium(V) en solution aqueuse acide a été étudié en présence de deux ligands organiques : l'acide oxalique et le DTPA. L'étude a été conduite selon une double approche : structurale, à l'aide des techniques de spectroscopie d'absorption des rayons X et d'électrophorèse capillaire, complétée par des calculs de type DFT, et thermodynamique par la technique d'extraction par solvant. Deux échelles de concentration d'élément ont été utilisées lors de l'étude expérimentale : l'échelle de la chimie "classique" avec des quantités pondérables d'élément ( $C_{231\text{Pa}} \sim 10^{-3}$  M) et l'échelle des traces ( $C_{233\text{Pa}} < 10^{-10}$  M). Les résultats issus des deux approches se sont avérés parfaitement cohérents.

Avec l'acide oxalique, le protactinium forme un complexe limite d'ordre 3 dans lequel la présence de la liaison courte mono-oxo ( $d(\text{Pa}-\text{O}_{\text{oxo}}) \sim 1,74$  Å) a été mise en évidence grâce à l'analyse des spectres XANES et EXAFS. La charge (-3) de ce complexe a pu être déduite de mesures d'électrophorèse capillaire couplée ICP-MS. La structure optimisée de l'entité  $[\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  se caractérise par une coordination bidentate des trois oxalates, dont deux se situent dans le plan "équatorial" de la liaison  $\text{Pa}=\text{O}$ , et l'un des atomes d'oxygène du troisième oxalate dans le prolongement de cette liaison. La présence éventuelle d'une molécule d'eau dans la première sphère de coordination de l'atome de protactinium n'a pas été prise en compte : une coordination de 9 ne peut toutefois pas être exclue.

Les constantes de formation des différents complexes successifs conduisant à  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  et associées aux équilibres :



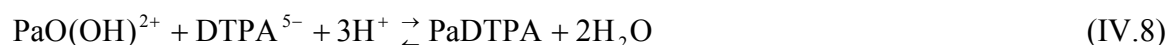


ont été déterminées à partir de l'analyse des variations du coefficient de partage D de Pa(V) en fonction de la concentration de ligand, dans le système TTA/toluène/H<sub>2</sub>O/NaClO<sub>4</sub>/HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à différentes températures pour une force ionique de 3 M. Des valeurs de constantes  $\log\beta_{\text{app},1} = 7,4 \pm 0,3$ ,  $\log\beta_{\text{app},2} = 14,5 \pm 0,8$  et  $\log\beta_{\text{app},3} = 19,1 \pm 0,7$  ont été déterminées pour une température de 25°C.

L'influence de la température a révélé une forte contribution entropique (excepté lors de la formation de PaO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>). La variation enthalpique relative aux équilibres successifs, accompagnant la formation des complexes est favorable pour les deux premiers complexes mais légèrement défavorable pour la formation du complexe limite.

Avec le DTPA, les expériences d'électrophorèse capillaire ont clairement montré la formation d'un complexe neutre ; d'après les expériences d'extraction par solvant, il s'agit d'un complexe (1:1), pouvant donc correspondre à la formulation Pa(DTPA). L'arrangement le plus stable, issu de calculs de type DFT, montre que la coordination du protactinium est assurée par l'ensemble des atomes donneurs de la molécule de DTPA : les 3 atomes d'azote et les 5 atomes d'oxygène de chacune des fonctions carboxyliques. De nouveaux calculs sont en cours de développement afin d'intégrer une molécule d'eau dans la sphère de coordination de l'atome de Pa, lui conférant ainsi un nombre de coordination de 9, comme pour les complexes lanthanides-DTPA.

La constante de stabilité  $\beta_{\text{app}}$  de ce complexe, associée à l'équilibre :



a été déterminée pour différentes valeurs de force ionique et de température. A 25°C et  $\mu = 0,1$  M, la constante obtenue est  $\log\beta_{\text{app}} = 27,3$  soit une valeur largement supérieure à celle relative à U(VI) et Np(V) pour lesquels  $\log\beta_{\text{app}} \approx 11$ . Cet écart a été attribué à un effet d'encombrement stérique lié à la présence du motif transdioxo dans le cas des éléments transuraniens. Le complexe Pa(DTPA) est également plus stable que les complexes An(III)-

DTPA (constante supérieure de 2 à 5 ordres de grandeur). Mais la réactivité de Pa(V) vis-à-vis de  $\text{DTPA}^{5-}$  reste inférieure à celle des An(IV).

La température s'est révélée sans influence sur les constantes de complexation entraînant l'hypothèse d'une variation enthalpique nulle et donc de la formation de Pa(DTPA) gouvernée par l'entropie.

La perte de la liaison Pa=O observée lors de la formation du complexe Pa(DTPA) a déjà été constatée lors de l'étude de la complexation de Pa(V) par les ions fluorure [66BUK]. Ce phénomène semble se produire lors de la formation de complexes extrêmement stables. Les valeurs des constantes de complexation de Pa(V) par les ions fluorure [66BUK] [66GUI], sulfate [07GIAa], l'EDTA [69SHI], le DTPA et l'acide oxalique, déterminées lors de ce travail, sont répertoriées dans le tableau Ccl.1. Pour une meilleure comparaison entre ces constantes, les valeurs de R. Guillaumont et de M. N. Bukhsh *et al.* ont été recalculées afin de correspondre à des constantes apparentes.

Le motif Pa=O tend à disparaître, lors de la complexation par les ions fluorure, à mesure que l'ordre du complexe augmente ainsi que la valeur de la constante de formation [66BUK] [66GUI]. Les premiers fluoro complexes de Pa(V) comportent la liaison Pa=O, mais pas ceux d'ordre supérieur. Néanmoins, il subsiste un doute concernant le premier fluoro complexe de Pa(V) dépourvu de Pa=O. En effet, si la formation de  $\text{PaOF}^{2+}$ ,  $\text{PaOF}_2^+$ ,  $\text{PaOF}_3$ ,  $\text{PaF}_5$ ,  $\text{PaF}_6^-$ ,  $\text{PaF}_7^{2-}$  et de  $\text{PaF}_8^{3-}$  est avérée, la forme du quatrième fluoro complexe de Pa(V) reste inconnue. On observe alors la perte du motif Pa=O lors de la formation du quatrième ou du cinquième fluoro complexe de Pa(V).

Dans le cas du système Pa-EDTA, S. Shiokawa *et al.* concluent à la formation d'un complexe anionique. De ce fait, le complexe formé porterait au moins 2 groupements hydroxyle et pourrait correspondre aux formes  $\text{Pa}(\text{OH})_2(\text{EDTA})^-$ , proposée par les auteurs, ou  $\text{PaO}(\text{EDTA})^-$ , écriture équivalente selon le formalisme de Rydberg [69SHI].

Qualitativement, d'après le tableau Ccl.1, il apparaît que la perte de la liaison Pa=O intervient pour des réactions de complexation caractérisées par des constantes supérieures à  $10^{22}$ .

I (mol.L <sup>-1</sup> )	T (°C)	Espèce complexante considérée	logβ <sub>i</sub>	Complexe proposé	Référence
3	25	F <sup>-</sup>	logβ <sub>1</sub> = 6,70 logβ <sub>2</sub> = 13,93 ± 0,10 logβ <sub>3</sub> = 20,34 ± 0,20	PaOF <sup>2+</sup> PaOF <sub>2</sub> <sup>+</sup> PaOF <sub>3</sub>	[66GUI]
1	25	F <sup>-</sup>	logβ <sub>1</sub> = 5,4 ± 0,5 logβ <sub>2</sub> = 10,4 ± 1,0 logβ <sub>3</sub> = 15,3 ± 1,4 logβ <sub>4</sub> = 20,1 ± 1,7 logβ <sub>5</sub> = 24,6 ± 1,9 logβ <sub>6</sub> = 29,0 ± 2,1 logβ <sub>7</sub> = 32,7 ± 2,3 logβ <sub>8</sub> = 34,4 ± 2,8	Pa(OH) <sub>x</sub> F <sup>(4-x)+</sup> Pa(OH) <sub>x</sub> F <sub>2</sub> <sup>(3-x)+</sup> Pa(OH) <sub>x</sub> F <sub>3</sub> <sup>(2-x)+</sup>  PaF <sub>5</sub> PaF <sub>6</sub> <sup>-</sup> PaF <sub>7</sub> <sup>2-</sup> PaF <sub>8</sub> <sup>3-</sup>	[66BUK]
1	25	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	logβ <sub>3</sub> = 6,3 ± 0,3	PaO(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	[07GIAa]
1	20	EDTA <sup>4-</sup>	logβ <sub>1</sub> = 22,1 ± 0,1	Pa(OH) <sub>2</sub> EDTA <sup>-</sup>	[69SHI]
1	25	DTPA <sup>5-</sup>	logβ <sub>1</sub> = 25,7 ± 0,3	Pa(DTPA)	ce travail
3	25	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	logβ <sub>3</sub> = 19,1 ± 0,7	PaO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	ce travail

Tableau Ccl.1 – Valeurs des constantes de complexation de Pa(V) par les ions fluorure, l'EDTA, le DTPA et l'acide oxalique.

Toutes ces hypothèses ne sont que qualitatives. Il est clair qu'il s'avère nécessaire de prendre en compte les phénomènes de contraintes stériques dues à la taille des ligands étudiés ainsi que d'autres paramètres (géométrie, effets électrostatiques,...).

Le comportement de Pa(V) en milieu acide en présence de complexants se poursuit à l'heure actuelle avec le ligand NTA (Thèse S. Leguay / IPNO – CEA/DAM). D'après des résultats préliminaires, il semblerait que Pa(V) forme avec NTA des complexes (1:1) et (1:2), dont la structure reste à déterminer, de constantes apparentes approximativement égales à logβ<sub>1</sub> ≈ 14 et logβ<sub>2</sub> ≈ 24, soit des valeurs proches de celles impliquant des actinides (IV) [09BON]. En complément de la méthode d'extraction par solvant, la technique d'électrophorèse capillaire permettrait de déterminer l'évolution de la mobilité des espèces en fonction de C<sub>NTA</sub> et devrait apporter des informations essentielles sur leur charge. Ce système

pourrait donc permettre d'observer, avec un même ligand, un complexe de Pa(V) avec et sans liaison mono-oxo.

Il est toutefois difficile d'envisager une approche expérimentale pour comprendre et prédire la présence ou non du motif Pa=O, sans l'apport des outils de la chimie théorique. Les méthodes DFT ont commencé très récemment à être utilisées pour optimiser les structures de complexes de Pa(V) et déterminer les paramètres géométriques [06TOR] [08SIB] [09GIA]. Néanmoins, le pseudopotentiel utilisé jusqu'à présent conduit à une distance Pa=O plus longue que celle déduite de mesures EXAFS. En revanche, les calculs de dynamique moléculaire permettant d'appréhender les effets de milieu sur des entités de Pa(V) chargées sont encore inexistantes.

Enfin, la stabilité du complexe Pa(V)-DTPA d'une part, et celle des complexes An(IV)-DTPA d'autre part, permet d'envisager des études spectroscopiques sur Pa(IV) ainsi que des mesures électrochimiques sur le couple redox Pa(IV)/Pa(V) en présence de ce ligand.



# **ANNEXES**



## ANNEXE A – VERIFICATION DE L'HYPOTHESE DE NON INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'ACIDE OXALIQUE SUR LA CONCENTRATION DE PROTONS AU COURS DE L'ETUDE

Cette annexe a pour but de justifier l'approximation faite selon laquelle la concentration de ligand n'a pas d'influence sur la concentration en proton lors de l'étude de la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique.

Dans le système en question, les équations de conservation de la matière s'écrivent :

$$C_{\text{ox}} = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{NaC}_2\text{O}_4^-] \quad (\text{A.1})$$

$$C_{\text{Na}} = [\text{Na}^+] + [\text{NaC}_2\text{O}_4^-] \quad (\text{A.2})$$

$$C_{\text{H}} = [\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \quad (\text{A.3})$$

Compte tenu de la très faible constante de formation de  $\text{NaC}_2\text{O}_4^-$  (et également de l'absence de preuve spectroscopique de l'existence de cette espèce), la concentration de  $\text{NaC}_2\text{O}_4^-$  a été négligée.

L'équation (A.1) a tout d'abord été exploitée afin d'exprimer  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  en fonction de  $[\text{H}^+]$ . Ainsi :

$$C_{\text{ox}} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} + \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a_2}} + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (\text{A.4})$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{C_{\text{ox}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}} \quad (\text{A.5})$$

En utilisant l'équation (A.3), il vient :

$$C_{\text{H}} = [\text{H}^+] + 2\left(\frac{[\text{H}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}\right) + \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a_2}} \quad (\text{A.6})$$

En introduisant l'expression de  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  dans cette équation, cela mène à :



$$C_H = [H^+] + \frac{2[H^+]^2 C_{ox}}{K_{a_1} \cdot K_{a_2} + [H^+]K_{a_1} + [H^+]^2} + \frac{[H^+]C_{ox} \cdot K_{a_1}}{K_{a_1} \cdot K_{a_2} + [H^+]K_{a_1} + [H^+]^2} \quad (A.7)$$

Après avoir développé, ordonné puis simplifier pour s'apparenter à un polynôme du type  $x^3 + a_1x^2 + a_2x + a_3 = 0$ , l'équation devient :

$$[H^+]^3 + [H^+]^2(K_{a_1} + 2C_{ox} - C_H) + [H^+](K_{a_1}K_{a_2} + C_{ox}K_{a_1} - C_HK_{a_1}) - K_{a_1}K_{a_2}C_H = 0 \quad (A.8)$$

La résolution et la détermination de toutes les racines  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  d'un polynôme du troisième degré de cette forme passe par le calcul du discriminant  $D = Q^3 + R^2$ , où :

$$x_1 = 2\sqrt{-Q} \times \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{a_1}{3} \quad (A.9)$$

$$x_2 = 2\sqrt{-Q} \times \cos\left(\frac{\theta}{3} + 120^\circ\right) - \frac{a_1}{3} \quad (A.10)$$

$$x_3 = 2\sqrt{-Q} \times \cos\left(\frac{\theta}{3} + 240^\circ\right) - \frac{a_1}{3} \quad (A.11)$$

$$Q = \frac{3a_2 - a_1^2}{9} \quad (A.12)$$

$$R = \frac{9a_1a_2 - 27a_3 - 2a_1^3}{54} \quad (A.13)$$

où  $\cos\theta = R/\sqrt{-Q^3}$ .

Il existe alors trois possibilités :

- si  $D > 0$ , alors une des racines est réelle et les deux autres conjuguées complexes
- si  $D = 0$ , alors les trois racines sont réelles et au moins deux sont égales
- si  $D < 0$ , alors les trois racines sont réelles distinctes

Dans nos conditions expérimentales avec  $C_{HClO_4} = 0,5$  M, quelles que soient la température et la concentration initiale d'acide oxalique, le calcul du discriminant conduit à une valeur négative. Parmi les 3 racines réelles distinctes, une seule est positive et prend toujours une valeur proche de la concentration initiale de  $HClO_4$  mise en jeu. Ce résultat permet de valider l'hypothèse selon laquelle la concentration de ligand n'influence pas la concentration de protons.

## ANNEXE B – THERMODYNAMIQUE EN SOLUTION

### Détermination des grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta C_p$  standard ( $I_m = 0$ ) ou effectives ( $I_m \neq 0$ ) peuvent être déterminées à partir des variations des constantes de complexation en fonction de la température. Dans le cas où la gamme de température est étroite et le nombre de points de mesure dans cette gamme peu élevé, l'évolution de  $\Delta H$  avec la température peut être considérée comme constante ( $\Delta C_p = 0$ ), voire linéaire ( $\Delta C_p = C^{ste}$ ). L'évolution de  $\log\beta_i$  est alors représentée en fonction de  $1/T$  en accord avec la loi de Van't Hoff simplifiée (B.4) ou non (B.5), obtenue en utilisant l'équation de Gibbs (B.1) combinée aux équations B.2 et B.3, valable à pression constante [99PUI]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (B.1)$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln \beta \quad (B.2)$$

$$\Delta H(T_1) - \Delta H(T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \nu \cdot C_p \cdot dT \quad (B.3)$$

$$\log \beta = -\frac{\Delta H(T_0)}{R \cdot \ln 10} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S(T_0)}{R \cdot \ln 10} \quad (B.4)$$

$$\log \beta = -\frac{\Delta H(T_0)}{R \cdot \ln 10} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S(T_0)}{R \cdot \ln 10} + \frac{\Delta C_p(T_0)}{R \cdot \ln 10} \cdot \left( \frac{T_0}{T} + \ln \frac{T}{T_0} - 1 \right) \quad (B.5)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfait ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  la température,  $T_0$  la température de référence, 298,15 K (25°C) et  $\nu$  la somme des coefficients stœchiométriques.

Toutes les déterminations de grandeurs thermodynamiques relatives à la complexation de Pa(V) par l'acide oxalique ont été effectuées par l'intermédiaire d'un logiciel officiel de l'IUPAC appelé Aqueous-Solutions [04IUP].

### Correction de force ionique avec un modèle ionique (TIS)

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. En pratique, la force ionique de travail est obtenue grâce à la présence d'un sel de fond inerte en excès par rapport aux espèces étudiées.

La force ionique d'une solution, qu'elle soit molale ou molaire, représentant la concentration de charges électriques, s'exprime par les relations :

$$I_m = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad \text{ou} \quad I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad (\text{B.6})$$

où  $I_m$  représente la force ionique molale,  $I$  la force ionique molaire et  $m_i$ ,  $C_i$  et  $z_i$  correspondent respectivement à la molalité, la concentration et la charge des ions  $i$  présents en solution.

En toute rigueur, les grandeurs thermodynamiques sont calculées en prenant en compte l'activité des constituants. L'activité  $a_i$  est proportionnelle à la concentration de l'espèce  $i$  en solution, le facteur de proportionnalité étant le coefficient d'activité  $\gamma_i$  ou  $Y_i$  selon l'échelle de concentration choisie :  $a_i = \gamma_i \cdot m_i$  à l'échelle molale ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ) et  $a_i = Y_i \cdot C_i$  à l'échelle molaire ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

Quelle que soit l'échelle de concentration, le coefficient d'activité tend vers 1 lorsque la concentration tend vers 0. Ce coefficient permet d'évaluer l'écart à l'idéalité des solutions réelles [79STO] [89RIG]. L'échelle molale est couramment utilisée dans les calculs thermodynamiques car elle est indépendante de la température et de la pression, à la différence de l'échelle molaire, qui, expérimentalement, est d'un usage plus simple.

Parmi les modèles de correction de force ionique basés sur les interactions ioniques [97ALL], seule la Théorie d'Interaction ionique Spécifique (TIS) développée par Brønsted-Guggenheim-Scatchard sera décrite ici. Son domaine d'application s'étend jusqu'à  $I = 3-4$  M.

La TIS est une extension du modèle de Debye-Hückel. Ce dernier, basé sur les interactions à longue distance, permet de corriger les données obtenues à force ionique faible ( $\leq 0,03$  M) selon :

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \cdot D_{\text{DH}} \quad (\text{B.7})$$

$$\text{où } D_{\text{DH}} = \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + Ba\sqrt{I_m}}$$

avec  $D_{DH}$  le coefficient de Debye-Hückel où  $A$  est la constante de Debye-Hückel et  $Ba$  un paramètre empirique impliquant une constante de Debye-Hückel ( $B$ ) et la distance minimale d'approche selon la loi de Debye-Hückel ( $a$ ) [01LEM].

Dans la littérature, le coefficient  $Ba$  est supposé égal à  $1,5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$  à  $25^\circ\text{C}$  [97ALL]. De ce fait, la variation de la constante  $B$  en fonction de la température étant disponible dans la littérature pour des températures allant de  $0$  à  $75^\circ\text{C}$ , la distance minimale d'approche a pu être estimée. Le paramètre  $Ba$  est alors ajusté en fonction de la température sachant que le paramètre  $a$  ne varie quasiment pas en dessous de  $175^\circ\text{C}$  [01LEM]. De même, la constante  $A$  est disponible dans la littérature pour des températures comprises entre  $0^\circ\text{C}$  et  $75^\circ\text{C}$  [01LEM].

Le modèle TIS prenant en compte les interactions à courte distance permet d'étendre le domaine d'application de la théorie de Debye-Hückel grâce à l'introduction des coefficients d'interaction spécifique  $\varepsilon_{(i,k,I_m)}$  selon:

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \cdot D_{DH} + \sum_k \varepsilon_{(i,k,I_m)} \cdot m_k \quad (\text{B.8})$$

Les coefficients d'interaction spécifique  $\varepsilon_{(i,k,I_m)}$  représentent l'interaction entre les ions  $i$  et  $k$  à la force ionique molale  $I_m$ .

Cette somme s'étend à tous les ions  $k$  présents en solution de molalité  $m_k$ . Les paramètres d'interaction spécifique  $\varepsilon_{(i,k,I)}$  ne dépendent que très peu de la force ionique (essentiellement pour des électrolytes de type 1:1, 1:2 et 2:1 à des molalités inférieures à  $3,5 \text{ m}$ ) [01LEM]. En effet, dans le cas où la force ionique est imposée par le sel de fond inerte, les concentrations des constituants de ce sel sont beaucoup plus importantes que celles des solutés étudiés. De ce fait, la somme des paramètres d'interaction peut être simplifiée en ne considérant que les coefficients d'interaction entre les ions étudiés et les ions de charge opposée du sel de fond. De plus, les paramètres  $\varepsilon_{(i,k,I)}$  sont considérés comme nuls pour des ions de même signe ou non chargés. En effet, ces paramètres décrivant l'interaction entre ions à courte distance ne peuvent exister pour des ions très éloignés les uns des autres du fait de répulsion électrostatique [01LEM].

La variation des paramètres  $\varepsilon_{(i,k,I)}$  en fonction de la pression est considérée comme négligeable sur le domaine de température inférieur à  $100^\circ\text{C}$  [94GIF]. En revanche, ces paramètres d'interaction spécifique varient en fonction de la température. Une variation des  $\varepsilon_{(i,k,I)}$  linéaire en fonction de la température s'avère être une bonne approximation pour une

gamme de température faible. E. Giffaut propose d'exprimer la variation des  $\varepsilon_{(i,k,l)}$  selon l'équation B.9.

$$\varepsilon_{(i,k,l)}(T) = \varepsilon_{(i,k,l)}(T_0) + \left( \frac{\partial \varepsilon_{(i,k,l)}}{\partial T} \right)_{T_0} \cdot \Delta T \quad (\text{B.9})$$

L'application du modèle TIS à la constante  $K(I_m)$  d'un équilibre chimique :



conduit à :

$$\log K(I_m) = \log K^0 + \log \frac{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d} = \log K^0 + \Delta z^2 D_{DH}(I_m) - (\Delta \varepsilon) \cdot m \quad (\text{B.11})$$

avec  $\Delta z^2 = c \cdot z_C^2 + d \cdot z_D^2 - a \cdot z_A^2 - b \cdot z_B^2$

et  $\Delta \varepsilon = c \cdot \varepsilon(C, M^+ \text{ ou } X^-) + d \cdot \varepsilon(D, M^+ \text{ ou } X^-) - a \cdot \varepsilon(A, M^+ \text{ ou } X^-) - b \cdot \varepsilon(B, M^+ \text{ ou } X^-)$

où MX est le sel de fond imposant la force ionique à la molalité m.

En pratique, les variations de  $\log K(I_m) - \Delta z^2 D_{DH}(I_m)$  sont représentées en fonction de la force ionique en unité molale. L'ajustement linéaire de ces variations ont pour ordonnée à l'origine  $\log K^0$  et pour pente de variation  $-(\Delta \varepsilon)$ .

### **Conversion de la force ionique de l'échelle molaire à l'échelle molale par la théorie des solutions simples**

Pour ajuster les valeurs de  $pK_a$  disponibles dans la littérature à nos conditions expérimentales, il est nécessaire de convertir la force ionique de nos solutions de l'échelle molaire à l'échelle molale afin de pouvoir utiliser la TIS (Théorie d'Interaction ionique Spécifique). Pour un mélange ternaire ( $H_2O-HClO_4-NaClO_4$  par exemple), les relations empiriques établies par O. Söhnel et P. Novotny ne sont pas adaptées au calcul de la masse volumique, nécessaire à la conversion de molarité à molalité, selon l'équation B.12 [85SOH].

$$m_i = \frac{1000C_i}{1000\rho - C_iM_i} \quad (\text{B.12})$$

où  $m_i$ ,  $C_i$  et  $M_i$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) sont respectivement les molalité, concentration et masse molaire du soluté  $i$  et  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) la masse volumique de la solution.

Pour décrire nos mélanges, l'hypothèse d'une solution simple a été admise. Le système ternaire doit donc vérifier la relation de Zdanovskii-Stokes-Robinson (relation Z.S.R) à activité d'eau ( $a_w$ ) constante [66STO] [04SOR]:

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_i^{bi}} = 1 \quad (\text{B.13})$$

où  $C_i^{bi}$  est la concentration du soluté  $i$  dans une solution d'activité d'eau égale à celle du mélange ternaire.

La masse volumique d'un mélange ternaire, dans le cas d'un système simple, se calcule alors selon l'équation B.14 [04SOR] :

$$\rho = \frac{M_i C_i + M_j C_j + 1000}{\frac{C_i}{C_i^{bi}} \left( \frac{1000 + M_i C_i^{bi}}{\rho_i^{bi}} \right) + \frac{C_j}{C_j^{bi}} \left( \frac{1000 + M_j C_j^{bi}}{\rho_j^{bi}} \right)} \quad (\text{B.14})$$

où  $C_j$  est la concentration du soluté  $j$  dans le mélange,  $C_j^{bi}$  est la concentration du soluté  $j$  dans une solution d'activité d'eau égale à celle du mélange ternaire,  $M_j$  est la masse molaire du soluté  $j$  et  $\rho_i^{bi}$  et  $\rho_j^{bi}$  sont les masses volumiques des solutions des solutés  $i$  et  $j$  dont l'activité d'eau est égale à celle du mélange. Parmi ces données nécessaires pour le calcul de la masse volumique du mélange ternaire, les valeurs  $C_i^{bi}$ ,  $C_j^{bi}$ ,  $\rho_i^{bi}$  et  $\rho_j^{bi}$  sont celles à déterminer.

Une fois la masse volumique ( $\rho$ ) du mélange déterminée, la molalité de chaque soluté  $i$ , et donc la force ionique correspondante de la solution, peut être déterminée par l'intermédiaire de l'équation B.12.

Dans ce travail, aucune mesure d'activité d'eau n'a été effectuée. Ce paramètre a donc été calculé en utilisant la relation entre  $a_w$  et le coefficient osmotique  $\Phi$  d'une solution aqueuse (Eq. B.15) [00CHA]. Par ailleurs, les paramètres physico-chimiques des électrolytes utilisés

lors de cette étude (NaClO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> et LiClO<sub>4</sub>) sont disponibles dans la littérature à 25°C [89LOB]. V. M. M. Lobo a notamment collecté les études de variations du coefficient osmotique en fonction de la molalité pour un grand nombre d'électrolytes.

$$\ln a_w = -\frac{\Phi v m M_{H_2O}}{1000} \quad (B.15)$$

où  $a_w$  est l'activité d'eau de la solution de molalité du soluté  $m$ ,  $v$  la somme des coefficients stœchiométriques et  $M_{H_2O}$  la masse molaire de l'eau (18,015 g.mol<sup>-1</sup>).

Les variations des molalités des électrolytes utilisés (NaClO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> et LiClO<sub>4</sub>) ont été ajustées en fonction de l'activité d'eau, calculée selon l'équation B.15, par un polynôme d'ordre 3. En se servant des valeurs de concentrations, molalités et masses volumiques disponibles dans la littérature propres à chaque électrolyte utilisé [89LOB], il a été possible d'établir une relation entre la molalité et la concentration du soluté suivant un polynôme d'ordre 2. La combinaison des deux ajustements nous permet alors de relier la concentration en soluté à l'activité d'eau par un polynôme d'ordre 5 du type :

$$C_i = Aa_w^5 + Ba_w^4 + Ca_w^3 + Da_w^2 + Ea_w + F \quad (B.16)$$

où A, B, C, D, E et F sont des paramètres d'ajustements spécifiques à chaque soluté.

La relation B.16 ayant été établie pour les électrolytes utilisés, une variation progressive de l'activité d'eau est imposée afin de déterminer les concentrations nécessaires en chaque soluté pour vérifier l'équation B.13. La connaissance des concentrations  $C_i^{bi}$  permet ensuite de déterminer les masses volumiques  $\rho_i^{bi}$  équivalentes par l'intermédiaire des relations de O. Söhnel et P. Novotny [85SOH] :

$$\begin{aligned} \rho(\theta) = & 999,65 + 2,043 \cdot 10^{-1} \theta - 6,1744 \cdot 10^{-2} \theta^{3/2} \\ & + GC_i + HC_i \theta + IC_i \theta^2 + JC_i^{3/2} + KC_i^{3/2} \theta + LC_i^{3/2} \theta^2 \end{aligned} \quad (B.17)$$

où  $\theta$  est la température en degrés Celsius et G, H, I, J, K et L des paramètres empiriques tabulés déterminés par O. Söhnel et P. Novotny pour différents composés et spécifiques à chacun [85SOH]. Le tableau B.1 répertorie les valeurs des paramètres déterminés par O. Söhnel et P. Novotny pour NaClO<sub>4</sub> et HClO<sub>4</sub>.

	G	H	I	J	K	L
NaClO <sub>4</sub>	84,62	-0,3788	3,966.10 <sup>-3</sup>	-3,025	9,968.10 <sup>-2</sup>	-1,113.10 <sup>-3</sup>
HClO <sub>4</sub>	59,85	-0,3334	3,19.10 <sup>-3</sup>	5,668.10 <sup>-2</sup>	8,249.10 <sup>-2</sup>	-9,076.10 <sup>-4</sup>

Tableau B.1 – Valeurs des paramètres de calcul de masse volumique d'une solution aqueuse de HClO<sub>4</sub> et NaClO<sub>4</sub> déterminés par O. Söhnel et P. Novotny [85SOH].

La masse volumique d'une solution aqueuse de LiClO<sub>4</sub> a été calculée par l'intermédiaire des données de concentrations et masses volumiques collectées par V. M. M. Lobo [89LOB]. Ainsi, la variation de masse volumique d'une solution aqueuse de LiClO<sub>4</sub> en fonction de la concentration de sel est ajustée par un polynôme du second degré.

Les valeurs de  $C_i^{bi}$  et  $\rho_i^{bi}$  sont ensuite utilisées afin de calculer la masse volumique du mélange ternaire selon l'équation B.14, laquelle nous permet alors, par l'intermédiaire de l'équation B.12, de déterminer la molalité de chaque soluté au sein du mélange et donc la force ionique en unité molale. La figure B.1 représente schématiquement le déroulement des étapes décrites ci-dessus.

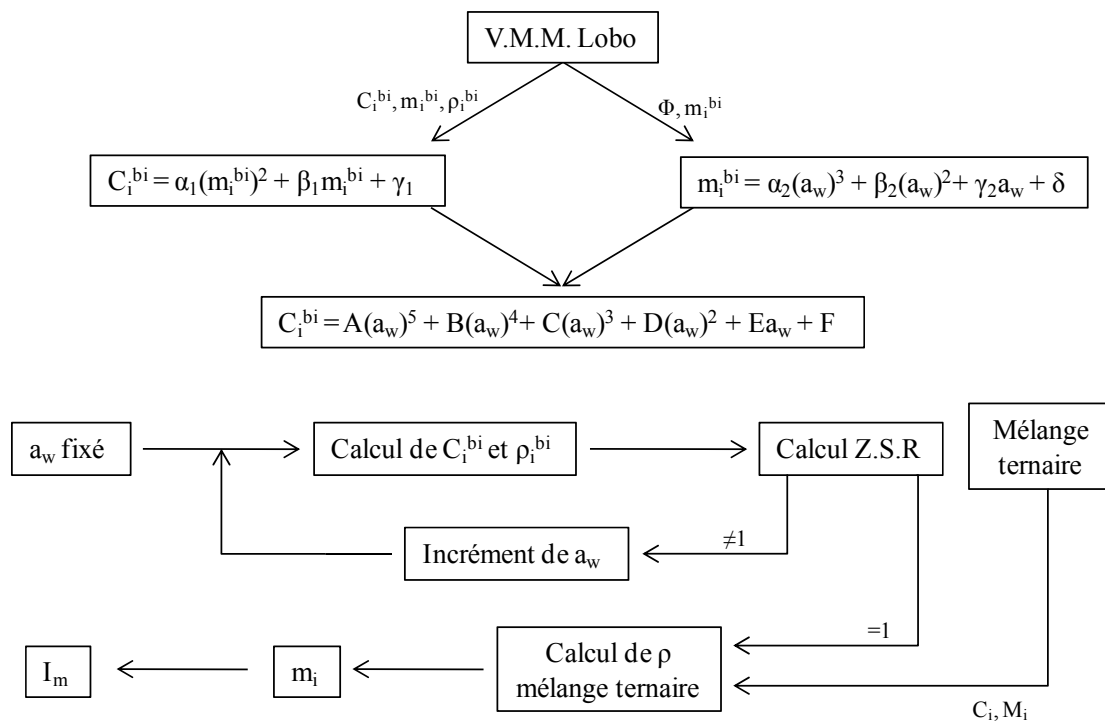


Figure B.1 – Schéma de détermination de la force ionique molale d'un mélange ternaire.



La conversion de force ionique de molaire à molale par la prise en compte d'un mélange ternaire n'a été effectuée qu'à la température de 25°C, température pour laquelle tous les paramètres nécessaires à cette conversion sont connus. Pour les autres températures, approximation a été faite de calculer la force ionique molale par la moyenne de la somme des molalités de chacun des constituants calculées selon un mélange binaire selon  $I_m^{bi} = 1/2 \sum m_i z_i^2$ . Cette conversion n'entraîne pas un calcul juste de la force ionique mais permet de s'en rapprocher au mieux. A titre d'exemple, le tableau B.2 présente le calcul, par cette méthode approchée, de la force ionique molale à 25°C pour un mélange NaClO<sub>4</sub> 2,5 M et HClO<sub>4</sub> 0,5 M ( $I_m^{bi}$ ). La force ionique  $I_m$  de ce même mélange, déterminée selon le schéma de la figure B.1 en accord avec le concept de solutions simples, figure également dans ce tableau.

	C (mol.L <sup>-1</sup> )	M (g.mol <sup>-1</sup> )	T (°C)	$\rho^{bi}$ (g.L <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g.L <sup>-1</sup> )	m (mol.kg <sup>-1</sup> )	$\rho_{eau}$ (g.L <sup>-1</sup> )	$I_m^{bi}$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	$I_m$ (mol.kg <sup>-1</sup> )
HClO <sub>4</sub>	0,5	100,439	25	1024,3	1165,5	0,51	997,04	3,35	3,36
NaClO <sub>4</sub>	2,5	122,439		1186,3		2,84			

Tableau B.2 – Exemple de calcul de la force ionique molale pour une température de 25°C.

où  $\rho^{bi}$  est la masse volumique de la solution de concentration C.

**ANNEXE C – CONSTANTES D'ACIDITE DU DTPA CALCULEES POUR CHAQUE VALEUR DE TEMPERATURE ET FORCE IONIQUE MISES EN JEU LORS DE L'ETUDE**

I (M)	T (°C)	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>	pK <sub>a3</sub>	pK <sub>a4</sub>	pK <sub>a5</sub>	pK <sub>a6</sub>	pK <sub>a7</sub>
3	10	1,36	1,51	2,20	2,79	4,19	8,40	9,61
	20	1,36	1,51	2,19	2,78	4,18	8,38	9,59
	25	1,38	1,53	2,19	2,78	4,18	8,38	9,58
	37	1,35	1,50	2,18	2,76	4,14	8,33	9,52
	50	1,35	1,50	2,17	2,74	4,11	8,29	9,48
	60	1,34	1,49	2,16	2,72	4,09	8,26	9,44
1	25	1,17	1,32	2,13	2,73	4,09	8,35	9,52
	37	1,16	1,31	2,12	2,71	4,07	8,32	9,48
	50	1,15	1,30	2,12	2,69	4,05	8,29	9,44
0,5	25	1,34	1,49	2,16	2,79	4,20	8,51	9,70
	37	1,34	1,49	2,15	2,78	4,17	8,48	9,67
	50	1,34	1,49	2,14	2,76	4,15	8,45	9,63
0,25	25	1,39	1,54	2,20	2,89	4,34	8,71	9,95
	37	1,39	1,54	2,20	2,88	4,32	8,68	9,92
	50	1,38	1,53	2,19	2,86	4,30	8,66	9,89
0,1	25	1,45	1,6	2,27	3,02	4,54	8,98	10,29
	37	1,45	1,6	2,26	3,01	4,52	8,96	10,26
	50	1,45	1,6	2,26	3,00	4,51	8,94	10,23

pK<sub>a1</sub> et pK<sub>a2</sub> à ± 0,2 ; pK<sub>a3</sub> à pK<sub>a7</sub> à ± 0,1

Tableau C.1 – Valeurs pK<sub>a</sub> du DTPA pour différentes forces ionique et températures.



ANNEXE D – STRUCTURE OPTIMISEE DU COMPLEXE Pa(DTPA)

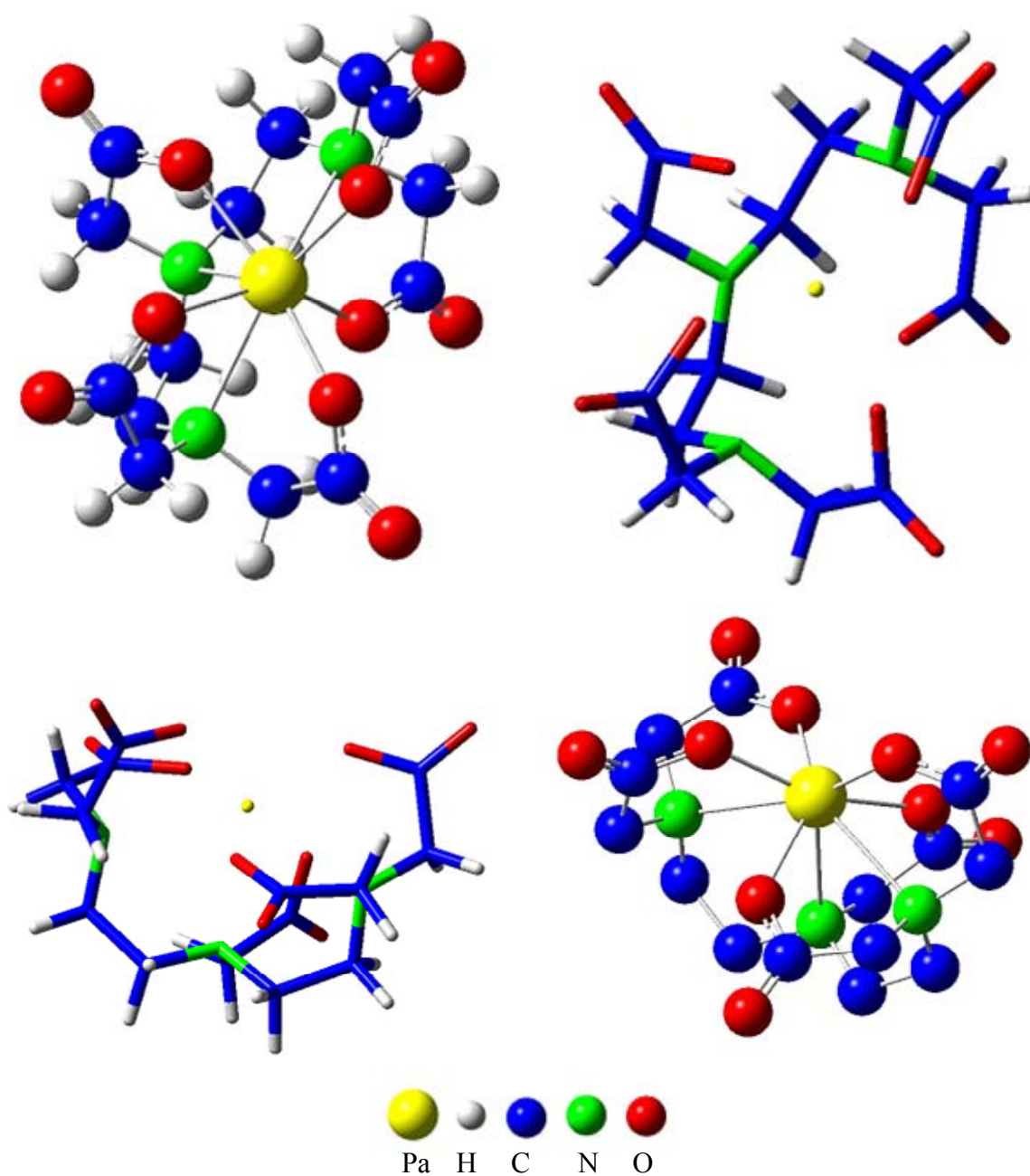


Figure D.1 – Différentes vues de la structure de Pa(DTPA) optimisée par DFT.

Distances		B3LYP	
		vide	solution
Pa- $f_c^1$	Pa-O <sub>1</sub> <sup>1</sup>	2,26	2,25
	Pa-O <sub>2</sub> <sup>1</sup>	4,44	4,44
	Pa-C <sub>1</sub> <sup>1</sup>	3,32	3,32
	Pa-C <sub>2</sub> <sup>1</sup>	3,49	3,51
Pa- $f_c^2$	Pa-O <sub>1</sub> <sup>2</sup>	2,19	2,22
	Pa-O <sub>2</sub> <sup>2</sup>	4,38	4,39
	Pa-C <sub>1</sub> <sup>2</sup>	3,27	3,28
	Pa-C <sub>2</sub> <sup>2</sup>	3,47	3,49
Pa- $f_c^3$	Pa-O <sub>1</sub> <sup>3</sup>	2,25	2,25
	Pa-O <sub>2</sub> <sup>3</sup>	4,40	4,38
	Pa-C <sub>1</sub> <sup>3</sup>	3,26	3,25
	Pa-C <sub>2</sub> <sup>3</sup>	3,39	3,39
Pa- $f_c^4$	Pa-O <sub>1</sub> <sup>4</sup>	2,22	2,24
	Pa-O <sub>2</sub> <sup>4</sup>	4,41	4,42
	Pa-C <sub>1</sub> <sup>4</sup>	3,29	3,30
	Pa-C <sub>2</sub> <sup>4</sup>	3,47	3,49
Pa- $f_c^5$	Pa-O <sub>1</sub> <sup>5</sup>	2,21	2,25
	Pa-O <sub>2</sub> <sup>5</sup>	4,33	4,34
	Pa-C <sub>1</sub> <sup>5</sup>	3,22	3,22
	Pa-C <sub>2</sub> <sup>5</sup>	3,37	3,38
moyenne Pa- $f_c^x$	Pa-O <sub>1</sub>	2,22	2,24
	Pa-O <sub>2</sub>	4,39	4,40
	Pa-C <sub>1</sub>	3,27	3,27
	Pa-C <sub>2</sub>	3,44	3,45
Pa-N <sub>x</sub>	Pa-N <sub>1</sub>	2,75	2,76
	Pa-N <sub>2</sub>	2,67	2,65
	Pa-N <sub>3</sub>	2,70	2,70
	moyenne	2,71	2,70
Pa-C <sub>x</sub>	Pa-C <sub>1</sub>	3,51	3,53
	Pa-C <sub>2</sub>	3,48	3,49
	Pa-C <sub>3</sub>	3,46	3,46
	Pa-C <sub>4</sub>	3,53	3,53
	moyenne	3,50	3,50

Tableau D.1 – Valeurs des distances entre Pa(V) et tous les atomes constitutifs de DTPA (excepté les hydrogènes) dans la structure de Pa(DTPA) optimisée par DFT.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [50KRA] Kraus, K.A.; Moore, G.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4293
- [51KINa] King, E.L.; Reas, W.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1804
- [51KINb] King, E.L.; Reas, W.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1806
- [51ZEB] Zebroski, E.L.; Alter, H.W.; Heumann, F.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5646
- [53GRU] Gruen, M.; Katz, J.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3772
- [56KRA] Kraus, K.A.; Moore, G.E.; Nelson, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2692
- [54RYD] Rydberg, J. *Arkiv För Kemi*, **1954**, 13, 101
- [58BOU] Bouissières, G.; Foex, M.; Haïssinsky, M.; Morette, A.; Rohmer, R. *Nouveau Traité de Chimie Minérale* Volume XII, Pascal, P. Masson, Paris, 1958
- [59CAS] Casey, A.T.; Maddock A.G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, 10, 289.
- [60GUI] Guillaumont, R.; Muxart, R.; Bouissières, G.; Haïssinsky, M. *J. Chim. Phys.* **1960**, 1019
- [60JAC] Jackson, N.; Rogers, F.J.G.; Short, J.F. UK Report AERE-R 3377, 1960
- [61SHE] Sheidina, L.D.; Il'menkova, L.I. *Radiokhimiya* **1961**, 3, 24
- [62HAI] Haïssinsky, M.; Pluchet, E. *J. Chim. Phys.* **1962**, 608
- [62MIR] Ferreira de Miranda, C.; Maddock, A.G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, 24, 1623.
- [62MOE] Moeller, T.; Thompson, L.C. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, 24, 499



- [63BRO] Brown, D.; Maddock, A.G. *Quart. Rev.* **1963**, *17*, 289
- [63PEA] Pearson, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533
- [65BAY] Baybarz, R.D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 1831
- [66BUK] Bukhsh, M.N.; Flegeneheimer, J.; Hall, F.M.; Maddock, A.G.; Ferreira de Miranda, C. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 421
- [66DAV] Davydov, A.V.; Marov, I.N.; Palei, P.N. *Actes du colloque international sur la Physico-chimie du protactinium*, 1966, Paris.
- [66GAL] Galateanu, I. *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 647
- [66GUI] Guillaumont, R. Thèse, Université de Paris, France, 1966.
- [66LIL] Liljenzin, J.O.; Rydberg, J. *Actes du colloque international sur la Physico-chimie du protactinium*, 1966, Paris.
- [66MUX] Muxart, R.; Guillaumont, R.; Vernois, J. *C. R. Acad. Sc.* **1966**, *262*, 888.
- [66SUZ] Suzuki, S.; Inoue, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1966**, *39*, 1705
- [66STO] Stokes, R.H.; Robinson, R.A. *J. Phys. Chem.*, **1966**, *70*, 2126.
- [67BRO] Brown, D.; Maddock, A.G. "Analytical Chemistry" in *Progress in Nuclear Energy*; Pergamon press, Oxford & New York, **8-1**, 1967.
- [67GUI] Guillaumont, R.; Muxart, R.; Bouissières, G. "Solvent extraction of hydroxo- and acido-complexes in the presence of a chelating agent. The phosphato- and trichloroaceto-complexes of pentavalent protactinium" in *Solvent Extraction Chemistry*; Dyrssen, D.; Liljenzin, J.O.; Rydberg, J. Wiley, New-York, 1967.

- [67MUX] Muxart, R.; Vernois, J.; Guillaumont, R.; Arapaki-Strapelias, H. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 8, 2890.
- [68CAR] Carrère, J.P. Diplôme d'études supérieures, Université de Paris V, France, 1968.
- [68GUIa] Guillaumont, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 5, 1956.
- [68GUIb] Guillaumont, R.; Bouissières, G.; Muxart, R. *Actinides Rev.*, **1968**, 1, 135.
- [68LEB] Lebedev, I.A.; Filimonov, V.T.; Shalinets, A.B.; Yakovlev, G.N. *Sov. Radiochem.* **1968**, 10, 93
- [69DAV] Davydov, A.V.; Pal'shin, E.S.; Palei, P.N. *Radiokhimiya* **1969**, 11, 110.
- [69DEL] Delle Site, A.; Baybarz, R.D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, 31, 2201
- [69SHI] Shiokawa, T.; Kikuchi, M.; Omori, T. *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1969**, 5, 105.
- [70ASH] Ashcroft, S.J.; Mortimer, C.T. *Thermochemistry of transition metal complexes*, Academic Inc Press, London, 1970
- [71BRA] Brandau, E. *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1971**, 7, 1177.
- [71MOSa] Moskvina, A.I. *Radiokhimiya* **1971**, 13, 570
- [71MOSb] Moskvina, A.I. *Radiokhimiya* **1971**, 13, 575
- [71MOSc] Moskvina, A.I. *Radiokhimiya* **1971**, 13, 641
- [71ROZ] Rozenkevich, N.A.; D'yachkova, R.A.; Spitsyn, V.I. *Sov. Radiochem.* **1971**, 13, 925.
- [72GUI] Guillaumont, R.; Bouissières, G. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 12, 4555

- [72PISa] Piskunov, E.M.; Rykov, A.G. *Radiokhimiya* **1972**, *14*, 260
- [72PISb] Piskunov, E.M.; Rykov, A.G. *Radiokhimiya* **1972**, *14*, 332
- [72PISc] Piskunov, E.M.; Rykov, A.G. *Radiokhimiya* **1972**, *14*, 638
- [72PISd] Piskunov, E.M.; Rykov, A.G. *Radiokhimiya* **1972**, *14*, 641
- [73ALCa] Alcock, N.W. *J. Chem. Soc.* **1973**, *16*, 1610
- [73ALCb] Alcock, N.W. *J. Chem. Soc.* **1973**, *16*, 1616
- [73SEK] Sekine, T.; Hasegawa, Y.; Ihara, N.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 3968
- [74MUX] Muxart, R.; Guillaumont, R. "Protactinium" in *Compléments au Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, 1974.
- [75JAY] Jayadevan, N.C.; Singh Muder, K.D.; Crackraburtt, D.M. *Acta Cryst. B* **1975**, *31*, 2277
- [76LEG] Legros, J.P.; Jeannin, Y. *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 2497
- [76SHA] Shannon, R.D. *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751
- [77DUP] Duplessis, J.; Guillaumont, R. *Radiochem. Radioanal. Letters* **1977**, *31*, 283
- [78MER] Merciny, E.; Gatez, J.M.; Duyckaerts, G. *Anal. Chim. Acta* **1978**, *100*, 329
- [79ERD] Erdtmann, G.; Soyka, W.; The gamma rays of the radionuclides-tables for applied gamma ray spectroscopy in *Nuclear Chemistry*, Volume 7, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979
- [79LEK] Letkeman, P.; Martell, A.E. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1284.

- [79STO] Stokes, R.H. *Activity coefficients in electrolyte solutions*, Pytkowicz, R.M. CRC Press, Boca Raton, 1979
- [84PAO] Paoletti, P. *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 491
- [85SOH] Söhnel, O.; Novotny, P. *Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances*, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- [89KIN] Kinard, W.F.; Grant, P.M.; Baisden, P.A. *Polyhedron* **1989**, 8, 2385
- [89KOR] Korkisch, J. *Handbook of Ion Exchange Resins : Their Application to Inorganic Analytical Chemistry*, Volume 2, CRC Press, Florida, 1989
- [89LOB] Lobo, V.M.M. *Handbook of electrolyte solutions*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [89RIG] Riglet, C. Thèse, Université Paris 6, Paris, France, 1989
- [92BEH] Behrens, P. *Trac - Trends Anal. Chem.* **1992**, 11, 218
- [92HAR] Harris, W.R. *Clin. Chem.* **1992**, 38, 1809.
- [92RYD] Rydberg, J.; Sekine, T. *Principles and Practices of Solvent Extraction*; Rydberg, J., Musikas, C., Choppin, G.R., Eds.; Marcel Dekker, New York, 1992.
- [93ADL] Adloff, J.P.; Guillaumont, R. *Fundamentals of Radiochemistry*; CRC press, Florida, 1993
- [93BEC] Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648
- [94ERT] Erten, H.N.; Mohammed, A.K.; Choppin, G.R. *Radiochim. Acta*, **1994**, 66/67, 123.

- [94GIF] Giffaut, E. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, 1994
- [94KUC] Küchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7535
- [95BAK] Baker, D.R. *Capillary Electrophoresis*; John Wiley & Sons, New-York, 1995
- [96FIR] Firestone, R.B. *Table of Isotopes*; John Wiley & Sons, New-York, 1996
- [97ALL] Allard, B.; Banwart, S.A.; Bruno, J.; Ephraïm, J.H.; Grauer, R.; Grenthe, I.; Hadermann, J.; Hummel, W.; Jakob, A.; Karapiperis, T.; Plyasunov, A.V.; Puigdomenech, I.; Rard, J.A.; Saxena, S.; Spahiu, K. *Modelling in Aquatic Chemistry*; OCDE, Paris, 1997.
- [97MON] Monroy Guzman, F. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, 1997
- [97POK] Pokrovsky, O.S.; Choppin, G.R. *Radiochim. Acta* **1997**, *79*, 167
- [98BAR] Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995
- [98BEN] Bénazeth, S.; Purans, J.; Chalbot, M.C.; Nguyen-van-Duong, M.K.; Nicolas, L.; Keller, F.; Gaudemer, A. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3667.
- [99PUI] Puigdomènech, I.; Rard, J. A.; Plyasunov, A. V.; Grenthe, I.; *TDB-4. Temperature corrections to thermodynamic data and enthalpy calculations*, OECD, Issy-les-Moulineaux, France, 1999.
- [99TOS] Toste, A.P. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, *239*, 433
- [00CHA] Charrin, N. Thèse, Université Paris VI, Paris, France, 2000.
- [00GAM] Gammons, C.H.; Wood, S.A. *Chem. Geol.* **2000**, *166*, 103
- [00REH] Rehr, J. J.; Albers, R. C. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621

- [00VET] Vetere, V.; Adamo C.; Maldivi, P. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 325, 99
- [01LEM] Lemire, R.J.; Fuger, J.; Nitsche, H.; Potter, P.; Rand, M.H.; Rydberg, J.; Spahiu, K.; Sullivan, J.C.; Ullman, W.J.; Vitorge, P.; Wanner, H. *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*, Elsevier, OCDE, Paris, 2001.
- [01SCH] Schijf, J.; Byrne, R.H. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2001**, 65, 1037
- [01STR] Straka, M.; Dyllal, K.G.; Pyykkö, P. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, 106, 393
- [02HAV] Havel, J.; Soto-Guerrero, J.; Lubal, P. *Polyhedron* **2002**, 21, 1411
- [02SZA] Szabó, Z.; Fisher, A. *Acta Cryst. E* **2002**, 58, 56
- [02WAN] Wang, J.; Zhang, X.; Ling, X.; Jia, W.; Li, H. *J. Mol. Struct.* **2002**, 610, 151
- [03CAO] Cao, X.; Dolg, M.; Stoll, H. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 487
- [03GUI] Guillaumont, R.; Fanghänel, T.; Neck, V.; Fuger, J.; Palmer, D.A.; Grenthe, I.; Rand, M.H. *Update on the Chemical thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, Elsevier, OCDE, Amsterdam, 2003
- [03INO] Inomata, Y.; Sunakawa, T.; Howell, F.S. *J. Mol. Struct.* **2003**, 648, 81
- [03JAU] Jaussaud, C. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, 2003.
- [03VAL] Vallet, V.; Moll, H.; Wahlgren, U.; Szabó, Z.; Grenthe, I. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1982
- [04DEL] Delorme, A. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, 2004
- [04DEN] Den Auwer, C.; Guillaumont, D.; Guilbaud, P.; Conradson, S.D.; Rerh, J.J.; Ankudinov, A.; Simoni, E. *New J. Chem.* **2004**, 28, 929.

- [04GAU] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, J.A.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; Pople, J.A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [04IUP] Buzko, V.Y.; Polushin, A.A.; Sukhno, I.V. Krasnodar, Kuban State University; adapté en anglais par Pettit, D.L. Academic Software, United Kingdom, disponible sur [www.acadsoft.co.uk](http://www.acadsoft.co.uk) (version 1.2).
- [04KAN] Kang, J.G.; Kang, H.J.; Jung, J.S.; Yun, S.S.; Kim, C.H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, *25*, 852
- [04SOR] Sorel, C.; Moisy, P.; Dinh, B.; Blanc, P. *Atalante 2004*, 21-24 Juin 2004, Nîmes.
- [05HUM] Hummel, W.; Anderegg, G.; Rao, L.; Puigdomènech, I.; Tochiyama, O. *Chemical Thermodynamics of Coumpounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligand*; Monpean, F.J., Illemasène, M., Perrone, J., Eds.; Elsevier B.V. Amsterdam, 2005.
- [05LEN] Le Naour, C.; Trubert, D.; Di Giandomenico, M.V.; Fillaux, C.; Den Auwer, C.; Moisy, P.; Hennig, C. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9542.

- [05RAV] Ravel, B.; Newville, M. *J. Synch. Rad.* **2005**, *12*, 537
- [05TOS] Toste, A.P.; Polach, K.J.; Ohnuki, T. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2005**, *263*, 559
- [06CHO] Choppin, G.R.; Thakur, P.; Mathur, J.N. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 936.
- [06GIE] Giesting, P.A.; Porter, N.J.; Burns, P.C. *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 252
- [06MOR] Yoshida, Z.; Johnson, S.G.; Kimura, T.; Krsul, J.R. "Neptunium" in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, Netherlands, 2006.
- [06MYA] Myasoedov, B.; Kirby, H.W.; Tananaev, I.G. "Protactinium" in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, Netherlands, 2006
- [06STE] De Stefano, C.; Gianguzza, A.; Milea, D.; Pettignano, A.; Sammartano, S. *J. Alloy. Compd.* **2006**, *424*, 93
- [06TOR] Toraiishi, T.; Tsuneda, T.; Tanaka, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13303
- [06WAN] Wang, J.; Liu, X.Z.; Zhang, Z.H.; Zhang, X.D.; Gao, G.R.; Kong, Y.M.; Li, Y. *J. Struct. Chem.* **2006**, *47*, 906
- [06YOS] Yoshida, Z.; Johnson, S.G.; Kimura, T.; Krsul, J.R. "Neptunium" in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, Netherlands, 2006
- [07AMB] Ambard, C. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, 2007
- [07ANS] Ansoberlo, E.; Amekraz, B.; Moulin, C.; Moulin, V.; Taran, F.; Nailly, T.; Burgada, R.; Hengé-Napoli, M.H.; Jeanson, A.; Den Auwer, C.; Bonin, L.; Moisy, P. *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 1010.



- [07GIAa] Di Giandomenico, M.V. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, 2007
- [07GIAb] Di Giandomenico, M.V.; Trubert, D.; Le Naour, C. *Radiochim. Acta* **2007**, *95*, 617
- [07HAZ] Hazemann, J.L.; Proux, O. *Principe de la spectroscopie EXAFS* disponible sur <http://www.esrf.fr>
- [07NIL] Nilsson, M.; Nash, K.L. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25*, 665
- [07THA] Thakur, P.; Mathur, J.N.; Moore, R.C.; Choppin, G.R. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 3671.
- [07VIT] Vitorge, P.; Phrommavanh, V.; Siboulet, B.; You, D.; Vercouter, T.; Descostes, M.; Marsden, C.J.; Beaucaire, C.; Gaudet, J.P. *C. R. Chimie*, **2007**, *10*, 978.
- [08BON] Bonnin, L. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, 2008
- [08JEA] Jeanson, A. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, 2008
- [08KIR] Kirishima, A.; Onishi, Y.; Sato, N.; Tochiyama, O. *Radiochim. Acta*, **2008**, *96*, 581
- [08PHI] Philippini, V.; Vercouter, T.; Aupiais, J.; Topin, S.; Ambard, C.; Chaussé, A.; Vitorge, P. *Electrophoresis*, **2008**, *29*, 2041
- [08SIB] Siboulet, B.; Marsden, C.J.; Vitorge, P. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 2053
- [09BER] Di Bernardo, P.; Zanonato, P.L.; Tian, G.; Tolazzi, M.; Rao, L. *Dalton Trans.*, **2009**, *23*, 4450
- [09BON] Bonin, L.; Guillaumont, D.; Jeanson, A.; Den Auwer, C.; Grigoriev, M.; Berthet, J.C.; Hennig, C.; Scheinost, A.; Moisy, P. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3943

- [09GIA] Di Giandomenico, M.V.; Le Naour, C.; Simoni, E.; Guillaumont, D.; Moisy, P.; Hennig, C.; Conradson, S.D.; Den Auwer, C. *Radiochim. Acta* **2009**, *97*, 347
- [09LIU] Liu, B.; Wang, Y.F.; Wang, J.; Gao, J.; Xu, R.; Kong, Y.M.; Zhang, L.Q., Zhang, X.D. *J. Struct. Chem.* **2009**, *50*, 880
- [09MIC] Michalowicz, A.; code EXAFS, disponible sur <http://www.icmpe.cnrs.fr>.
- [09TOP] Topin, S. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, 2009.

## PUBLICATIONS

Thermodynamical and structural study of protactinium(V) oxalate complexes in solution

Mendes, M.; Hamadi, S.; Le Naour, C.; Roques, J.; Jeanson, A.; Den Auwer, C.; Moisy, P.; Topin, S.; Aupiais, J.; Hennig, C.; Di Giandomenico, M.V.

*Inorg. Chem.* 2010, 49, 9962

Speciation of Protactinium(V) at tracer scale

Le Naour, C.; Di Giandomenico, M.V.; Zhao, Y.; Mendes, M.

*Radiochim. Acta* 2009, 97, 361

## CONFERENCES

Complexation du protactinium(V) par l'acide diéthylènetriaminepenta-acétique.

Mendes, M.; Le Naour, C.; Hamadi, S.; Moisy, P.; Den Auwer, C.; Aupiais, J.; Topin, S.  
Journées PARIS, Février 2010, Avignon

*Communication orale*

Complexation of protactinium(V) with oxalic and diethylene-triamine-pentaacetic acids

Mendes, M.; Le Naour, C.; Hamadi, S.; Di Giandomenico, M.V.; Moisy, P.; Den Auwer, C.; Hennig, C.

Actinides, Juillet 2009, San Francisco

*Communication orale*

Thermodynamical investigation of the interaction  $An^{3+}/DTPA$  ( $An=Pu, Am, Cm, Cf$ ) by CE ICPMS

Topin, S.; Aupiais, J.; Baglan, N.; Vercouter, T.; Le Naour, C.; Mendes, M.; Mirguiditchian, M.; Moisy, P.

Actinides, Juillet 2009, San Francisco

*Communication orale*

Complexation of protactinium(V) with oxalic acid

Mendes, M.; Le Naour, C.; Hamadi, S.; Di Giandomenico, M.V.; Moisy, P.; Den Auwer, C.; Hennig, C.

Journées des Actinides, Mars 2009, Montpellier.

*Communication poster*

Complexation de Pa(V) par des acides polyaminocarboxyliques,

Mendes, M.; Le Naour, C.; Di Giandomenico, M.V.; Moisy, P.; Den Auwer, C.; Hennig, C.  
Journées Nationales de Radiochimie, Sept. 2008, Strasbourg.

*Communication orale*

Protactinium : approche spectroscopique.

Di Giandomenico, M.V.; Mendes, M.; Le Naour, C.; Den Auwer, C.; Hennig, C.; Moisy, P.  
Journées Nationales de Radiochimie, Sept. 2008, Strasbourg

*Communication orale*

Some physicochemical properties of Protactinium(V) in acidic complexing medium

Le Naour, C.; Mendes, M.; Di Giandomenico, M.V.; Moisy, P.; Den Auwer, C.; Hennig, C.  
Plutonium Futures, 7-11 juillet 2008, Dijon

*Communication orale*

Spéciation du protactinium(V) en milieu complexant et à l'échelle des traces.

Le Naour, C.; Di Giandomenico, M.V.; Zhao, Y.; Mendes, M.  
Séminaire Spéciation, 22-23 janvier 2008, Montpellier

*Communication orale*