



HAL
open science

Mélange d'électrolytes en solution : de la modélisation à l'application pour la décontamination du strontium par le nonatitanate de sodium

Arnaud Villard

► **To cite this version:**

Arnaud Villard. Mélange d'électrolytes en solution : de la modélisation à l'application pour la décontamination du strontium par le nonatitanate de sodium. Autre. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONTTS133 . tel-01980551

HAL Id: tel-01980551

<https://theses.hal.science/tel-01980551v1>

Submitted on 14 Jan 2019

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par : **l'Université Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale :

Sciences Chimiques Balard

Et de l'unité de recherche :

**Laboratoire de Modélisation mésoscopique
et de Chimie Théorique**

Spécialité : **Chimie**

Présentée par : **Arnaud Villard**

Mélange d'électrolytes en
solution : de la modélisation à
l'application pour la
décontamination du strontium
par le nonatitanate de sodium

Soutenue le 27 octobre 2015 devant le jury composé de

Mme Joulia LARIONOVA	Pr.	Université Montpellier	Président
Mme Virginie MARRY	Pr.	Université Paris VI	Rapporteur
M. Grégory LEFÈVRE	Dr	CNRS, Chimie ParisTech	Rapporteur
M. Olivier BERNARD	Dr	CNRS, Université Paris VI	Examineur
M Vincent BLET	Dr	CEA Marcoule	Examineur
M. Jean-François DUFRÈCHE	Pr.	Université Montpellier	Directeur
Mme Agnès GRANDJEAN	Dr	CEA Marcoule	Invitée



Dédicaces

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail de recherche, je dédie ce mémoire :

A ma femme Aurélie pour son soutien moral et son amour qui représentent pour moi le pilier de tous mes efforts.

A ma très chère mère Alexianne et à mon très cher père Alain qui n'ont cessé de me combler par leur amour et leur tendresse.

A tous les membres de ma famille sans aucune exception.

Et à tous ceux que ma réussite leur tient à cœur.

Avant-Propos

Une thèse n'est pas seulement une aventure professionnelle mais aussi et surtout une tranche de vie. Dans ces traditionnelles pages de remerciements, dernières à être ajoutées à ce document, j'ai voulu mettre ce que je garde de cette thèse d'un point de vue personnel, et non-professionnel. Ce point est très important et se reflète dans le style et le message transmis.

“C'est pourquoi, pendant trois années, ils dévoraient la science comme une nourriture précieuse dont leurs aïeux avaient été privés ...”

(La gloire de mon père, Marcel Pagnol)

“Pour citer Whitman : Que tu es ici, que la vie existe, et l'identité. Que le prodigieux spectacle continue et que tu peux y apporter ta rime. Que le prodigieux spectacle continue et que tu peux y apporter ta rime... Quelle sera votre rime?”

(Le cercle des poètes disparus)

“Celui qui aime à apprendre est bien près du savoir.”

(Confucius)

Remerciements

A travers ces quelques lignes je voudrais remercier en tout premier lieu Jean-François Dufrêche qui a su éveiller en moi l'envie de découvrir la chimie théorique lors de ses cours du Master de chimie séparative et qui a eu la bonté de me prendre en stage puis de m'avoir permis de poursuivre en thèse.

Je voudrais également adresser ma reconnaissance à Virginie Marry et à Grégory Lefèvre pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur. Je souhaite également exprimer ma reconnaissance aux autres membres du jury : Vincent Blet, Joulia Larionova, avec qui j'ai effectué mon monitorat en chimie théorique à l'Université de Montpellier, et Olivier Bernard, avec qui j'ai pu travailler sur la théorie MSA.

Je tiens également à remercier Agnès Grandjean pour m'avoir encadré pendant mon stage de Master ainsi que pendant cette thèse, en particulier pour la partie expérimentale.

Je souhaite aussi remercier Guillaume Toquer pour ses précieux conseils afin de mener à bien les différentes expériences sur le nonatitanate de sodium et également pour ses discussions sur les voitures à restaurer, le bricolage et toute une multitude de sujet de la vie courante. J'exprime également toute ma reconnaissance à Bertrand Siboulet pour ses précieux conseils sur Mathematica et sur les calculs scientifiques ainsi que pour sa disponibilité durant ces trois années. Un remerciement tout particulier est réservé à Magali Duvail non seulement pour sa franchise reconnue dans tout l'ICSM, mais aussi pour son aide à la programmation (Fortran et L^AT_EX) et surtout pour les bons moments passés ensemble lors des repas ou en attendant le bus.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont collaboré avec moi : Cyrielle Rey pour la chromatographie capillaire, Bruno Corso pour la DRX, Henri Brau et Xavier Le Goff pour le MET et Johan Ravaux pour le MEB. Cette thèse n'aurait pu voir le jour sans leur précieux conseils d'expert éclairés sur ces techniques expérimentales.

Merci aussi à l'ensemble des stagiaires (Wilfred Louis-Frema et Amaury Coste), doctorants (Nghì Ngyen et Sarah Hocine) et post-doctorant (Yushu Chen, Anwesa Karmakar et Pham Tung) du laboratoire avec qui j'ai passé de bons moments.

Je garde une pensée toute particulière pour tous ceux que j'ai eu la chance de cotoyer au laboratoire lors des pauses : Marie Guillot, Moustapha Coulibaly, Temim Ouerhani, Moheddine Wehbie, Carlos Arrambide Cruz, Tobias Lopian, Alban Jonchère, Moussa Toure, Julia Hidalgo et Marlène Sekai. Merci pour nos discussions éclairées et pour ces quelques parties endiablées de babyfoot.

Je n'oublierai jamais la chaleureuse ambiance animé par Benoît Gouze, Alban Jonchère, Thibault Nardin, Julien Cambédouzou, Ophélie Fadel, Luc Girard, Pierre Bauduin, Galy Nkou Bouala . . .

Sans oublier Donatien Gomes-Rodrigues avec qui je me suis bien entendu dès le début du Master CSMP et avec qui j'ai pu discuter de certains problèmes de chimie.

J'adresse également ma reconnaissance à Aurélie Menasria, Alice Vidal, Hélène Martin, Vainina Russello, Mathilde Dias, Dominique Alpes-Conchy et Myriam Palisse pour leur disponibilité et leurs conseils pour gérer la partie administrative.

Bien évidemment je remercie toutes les personnes que j'aurai pu oublier.

Table des matières

1	Présentation Générale	5
1.1	Aval du cycle nucléaire	6
1.1.1	Recyclage du combustible	6
1.1.2	Gestion des déchets	7
1.1.3	Traitement des effluents liquides	7
1.2	Sorption sur support solide	10
1.2.1	Adsorption sur différents oxydes :	12
1.2.2	Thermodynamique de l'échange	15
1.2.3	Le nonatitanate de sodium ($\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$)	17
1.3	Techniques d'analyse et de caractérisation	27
1.3.1	Diffraction des rayons X (DRX)	27
1.3.2	Analyse thermogravimétrique (ATG)	28
1.3.3	Conductimétrie	29
1.3.4	pH-métrie	29
1.3.5	Chromatographie capillaire	30
1.3.6	Microscopie électronique	31
2	Modélisation de l'activité des ions en solution	33
2.1	Introduction	34
2.2	Théorie et procédure de calcul	34
2.2.1	La théorie Debye-Hückel	34
2.2.2	Les modèles à solvant continu	36
2.2.3	La théorie Mean Spherical Approximation	39
2.2.4	Conversion McMillan-Mayer à Lewis-Randall	42
2.3	Activité des mélanges d'électrolytes par MSA	45
2.3.1	Principe de la méthode utilisée	45

2.3.2	Obtention du diamètre ionique sans constante d'association . . .	48
2.3.3	Procédure pour obtenir la constante d'association des diffé- rents électrolytes	51
2.3.4	Interprétation des constantes d'association ajustées par l'ex- pression théorique du modèle de Bjerrum (interactions pure- ment électrostatiques)	57
2.3.5	Représentation des calculs AMSA	60
2.3.6	Mélange de solutions électrolytiques	64
2.4	Lois de Mélange	66
2.4.1	Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR)	67
2.4.2	M ^c Kay-Perring	69
2.5	Conclusion du chapitre 2	81
3	Isotherme d'adsorption du strontium par le nonatitanate de sodium et interprétation	83
3.1	Introduction	84
3.2	Synthèse	84
3.3	Caractérisation	86
3.3.1	Structure chimique élémentaire	86
3.3.2	Structure du matériau	88
3.3.3	Modèle géométrique	91
3.4	Détermination de la constante d'équilibre	92
3.5	Détermination du modèle d'activité du solide	96
3.5.1	Modèle Coulombien à 2D	96
3.5.2	Solution régulière	99
3.5.3	Détermination des interactions dominantes lors de la sorption sur solide	102
3.6	Adsorption du strontium à charge cationique fixée	104
3.6.1	Charge cationique égale à 10^{-2} mol·L ⁻¹	105

3.6.2	Charge cationique égale à $4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	108
3.7	Influence de la charge cationique sur la cinétique	111
3.8	Conclusion du chapitre 3	117
4	Influence du pH sur l'adsorption du strontium par le nonatitanate de sodium	119
4.1	Introduction	119
4.2	Équilibres chimiques	120
4.3	Influence du pH sur l'adsorption des ions oxonium	122
4.4	Influence du pH sur l'adsorption du strontium ou du calcium	129
4.5	Influence du pH acide sur le nonatitanate de sodium	135
4.6	Conclusion du chapitre 4	137
5	Conclusions	139
6	Perspectives	143
A	Annexe 1	145
B	Publications	149
	Bibliographie	174
	Liste des Abréviations	189

Liste des figures

1.1	diffractogramme de la poudre de nonatitanate de sodium.	18
1.2	Courbe de pH et quantité de sodium échangé en fonction du volume d'acide chlorhydrique versé avec une concentration de 0,1 M extrait de [39].	20
1.3	Diffractogramme de nonatitanate de sodium avec différents pourcentage d'échange avec le proton[45]	21
1.4	Représentation géométrique de la loi de Bragg [69].	28
2.1	Représentation schématique des modèles à solvant continu extraite de [74].	37
2.2	Enthalpie libre de Gibbs d'association en fonction de l'enthalpie standard de solvation des différents sels d'halogénures d'alcalins	55
2.3	Entropie de solvation en fonction de l'enthalpie libre de Gibbs d'association	56
2.4	Le coefficient d'activité LR moyen des sels de sodium en fonction de la racine carrée de la concentration molaire totale. Les symboles représentent les valeurs des expériences alors que les lignes correspondent à l'approche MSA.	60
2.5	Le coefficient d'activité moyen des sels d'acétate d'alcalin (a), de bromure d'alcalin (b), acétate d'alcalinoterreux (c) et bromure d'alcalinoterreux (d) en fonction de la racine carrée de la concentration molaire totale. Les symboles représentent les valeurs des expériences alors que les lignes correspondent à l'approche MSA.	62

- 2.6 Le coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique dans le mélange HCl-NH₄Cl en fonction de la racine carrée de la concentration molaire totale en chlorure. Les symboles représentent les valeurs des expériences alors que les lignes correspondent à l'approche MSA. 64
- 2.7 Le coefficient d'activité moyen du chlorure de lithium (a) et du chlorure de sodium (b) dans le mélange NaCl-LiCl en fonction de la racine carrée de la concentration molaire totale en chlorure. Les symboles pleins représentent les mesures du coefficient d'activité moyen du chlorure de lithium et les symboles vides représentent les mesures du coefficient d'activité moyen du chlorure de sodium. Les symboles représentent les valeurs des expériences alors que les lignes correspondent à l'approche MSA. 66
- 2.8 La concentration molale en chlorure de lithium en fonction de la concentration molale en chlorure de sodium. Chaque point correspond à la valeur moyenne de la relation ZSR dans le mélange NaCl-LiCl. 67
- 2.9 Évolution de la relation ZSR pour l'ensemble des chlorures d'alcalin. Chaque case représente la molalité de l'électrolyte de la ligne en fonction de la molalité de l'électrolyte de la colonne. 68
- 2.10 Rapport de l'activité de l'électrolyte i dans le mélange ternaire par l'activité du même électrolyte pur en solution à la même activité d'eau, en fonction de la fraction molaire de l'électrolyte pour une concentration molale de 0,1 m. 71
- 2.11 Rapport de l'activité de l'électrolyte i dans le mélange ternaire par l'activité du même électrolyte pur en solution à la même activité d'eau, en fonction de la fraction molaire de l'électrolyte pour une molalité de 1 mol·kg⁻¹. 76

2.12	Coefficient d'activité moyen du premier électrolyte des différents mélanges calculé par la relation MKPS (2.55), courbe en trait pointillé, ainsi que le coefficient d'activité moyen du premier électrolyte des différents mélanges calculé par les formules MSA (courbe en trait plein) en fonction de la fraction molaire du premier électrolyte pour différentes concentrations.	78
2.13	Coefficient d'activité moyen du second électrolyte des différents mélanges calculé par la relation (2.55), courbe en trait pointillé, ainsi que le coefficient d'activité moyen du second électrolyte des différents mélanges calculé par les formules MSA (courbe en trait plein) en fonction de la fraction molaire du second électrolyte pour différentes concentrations.	79
2.14	Valeur de la relation ZSR (2.52) en fonction de la fraction molaire du premier électrolyte.	80
3.1	Photographie de la poudre de nonatitanate de sodium synthétisée à 100°C.	86
3.2	Variation de masse en fonction de la température de la poudre analysée par l'ATD.	87
3.3	Diffractionogramme de la poudre de nonatitanate de sodium synthétisé à 100°C.	89
3.4	Photographie de la poudre de nonatitanate de sodium obtenue avec un microscope électronique à balayage.	90
3.5	Photographie de la poudre de nonatitanate de sodium obtenue avec un microscope électronique à transmission.	91
3.6	Représentation géométrique du nonatitanate de sodium compte tenu des différentes analyses et caractérisations.	91
3.7	le logarithme décimal de la constante de distribution du strontium en fonction du logarithme décimal de l'activité du sodium en solution. .	94

3.8	Représentation schématique du modèle d'interaction électrostatique à 2 dimensions.	97
3.9	Modèle de solution régulière selon 3 cas possibles : A pur, B pur et mélange AB.	100
3.10	Energie d'excès du solide, calculée à partir de l'équation (3.34), en fonction de la quantité de strontium adsorbée par le nonatitanate de sodium, exprimée en $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	103
3.11	Quantité de strontium adsorbée par masse de nonatitanate de sodium en fonction de la concentration molaire initiale en strontium	105
3.12	Quantité de strontium adsorbée par masse de nonatitanate de sodium en fonction de la concentration molaire initiale en strontium.	109
3.13	Mesures cinétiques pour les deux concentrations en charge cationique utilisées lors des isothermes d'adsorption précédent. Nous avons réalisé ces mesures avec le même lot de poudre. Les cercles rouges correspondent aux mesures cinétiques pour une concentration en charge cationique de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit une concentration en strontium de $2,5\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les carrés bleus représentent les mesures cinétiques réalisés pour une concentration en nitrate de strontium de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une concentration en acétate de sodium de $2\times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ soit une soit une concentration en charge cationique de $4\times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	112
3.14	Rapport du temps de mise en contact sur quantité adsorbé de strontium ($\frac{t}{Q_{\text{ads}}}$) en fonction du temps de mise entre la solution et la poudre de nonatitanate de sodium.	113
3.15	Quantité de strontium adsorbée en fonction de la racine carré du temps de mise en contact entre la solution et le nonatitanate de sodium. Modélisation par le modèle de Weber et Morris (3.49)	116

-
- 4.1 La concentration de sodium désorbé du nonatitanate de sodium en fonction de la concentration d'ion oxonium adsorbé par le nonatitanate de sodium 123
- 4.2 pH final en fonction du pH initial d'une solution de 20 mL avec 10 mg de nonatitanate de sodium. La courbe verte représente la variation de pH calculée suivant l'équation (4.4) pour une valeur de $K_x = 10^7$ g·mol⁻¹. 124
- 4.3 La conductivité de la solution, exprimée en S·cm⁻¹ après une mise en contact de 24 heures avec le nonatitanate de sodium en fonction du pH final 127
- 4.4 pH final des différentes solutions, après agitation pendant 24 heures, en fonction du pH initial, avant ajout de la poudre de nonatitanate de sodium. Les cercles rouges représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de calcium, les losanges bleus représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de strontium et les étoiles vertes représentent les mesures réalisées en présence uniquement d'acide nitrique. Les courbes en trait plein correspondent aux différents calculs. 129
- 4.5 Conductivité des solutions en fonction du pH final. Les cercles rouges représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de calcium, les losanges bleus représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de strontium et les étoiles vertes représentent les mesures réalisées en présence uniquement d'acide nitrique, ce sont les mêmes points que sur la figure 4.2. Les courbes en trait plein correspondent aux différents calculs. 4.3. 131

-
- 4.6 La quantité de strontium ou de calcium adsorbé par le nonatitanate de sodium en fonction du pH initial des solutions contenant 3×10^{-3} mol·L⁻¹ de nitrate de strontium ou de calcium. Les losanges bleus représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de strontium alors que les cercles rouges représentent celles menées avec du nitrate de calcium. 133
- 4.7 Diffractogramme du nonatitanate de sodium synthétisé à 100°C, avant mise en contact avec la solution à pH 3. 136
- 4.8 Images obtenues par microscopie électronique à transmission du nonatitanate de sodium après la mise en contact avec une solution à pH 3. 137
- 4.9 Spectre EDS de la poudre de nonatitanate de sodium après mise en contact avec une solution de nitrate de strontium à pH 3 pendant 24 heures. 137

Liste des tableaux

1.1	Tableau récapitulatif des différentes catégories de déchets et de leurs gestions [5].	8
1.2	Tableau résumant les facteurs de distribution et facteurs de séparation pour le strontium et le calcium à différent pH.	22
1.3	Tableau résumant les facteurs de distribution ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$) pour deux lots commerciaux de nonatitanate de sodium en présence de strontium, neptunium, plutonium et uranium[66].	24
1.4	Tableau résumant les facteurs de distribution et les coefficients de séparation pour le nonatitanate de sodium en présence des 3 solutions pour le strontium[37].	25
2.1	Tableau des différents diamètres anioniques utilisés.	48
2.2	Tableau des diamètres cationiques sans constante d'association. Les valeurs en rouge représentent le plus grand diamètre cationique pour chaque cation. Ce diamètre a été choisi comme diamètre de référence pour la suite.	49
2.3	Tableau résumant les diamètres de Pauling et les diamètres hydratés des différents cations.	52
2.4	Tableau des constantes d'association (K_{asso}) obtenues lors de cette thèse.	53
2.5	Tableau des diamètres cationiques ajustés à partir de la constante d'association grâce à la formule de Bjerrum (2.44).	58
2.6	Rapport du diamètre cationique calculé à partir de la constante d'association grâce à la formule de Bjerrum (2.44) sur le diamètre cationique du même cation calculé par les formules MSA sans association.	59

3.1	Résumé des analyses élémentaires effectué par le CNRS	86
3.2	Résumé des régressions linéaires de la figure 3.14 pour les deux concentrations de charge cationique, utilisées précédemment pour les isothermes de sorption, suivant le modèle de Ho et M ^c Kay suivant l'équation (3.48)	114
3.3	Tableau résumant les différentes constantes de diffusion pour les deux concentration en charge cationique utilisées lors des isothermes précédents.	117
A.1	Coefficient d'activité moyen des différents sels en fonction de la racine carrée de leur concentration. Les symboles représentent les mesures expérimentales et les traits pleins représentent les calculs AMSA . .	145
A.2	Tableau des écart quadratique moyen pour les différents diamètre cationique sans association ($*10^{-3}$)	148
A.3	Tableau des écart quadratique moyen pour les différents diamètre cationique avec association ($*10^{-3}$)	148

Introduction

En France, 70% de l'électricité est produite à l'aide de centrales nucléaires. La réaction nucléaire consiste à scinder un atome lourd, généralement de l'uranium, en deux atomes plus petits, dits produits de fission (PF). La fission nucléaire fournit de l'énergie sous forme thermique qui est convertie en électricité par des turbines. Lorsque le taux d'uranium fissile est proche de 1%, le combustible nucléaire est déchargé de la cuve du réacteur afin d'être recyclé. Le combustible étant trop radioactif pour être transporté, on l'entrepose dans une piscine de refroidissement pendant plusieurs mois (12 à 18 mois) pour que sa radioactivité diminue suffisamment. Le combustible est ensuite emmené à la centrale de retraitement de La Hague afin d'y être traité et recyclé. Le combustible est dissous puis les différents éléments contenu dans le combustible sont séparés pour être recyclés ou confinés.

Comme indiqué précédemment, le combustible contient différents éléments provenant de la fission de l'uranium. Ces produits de fission (PF) comprennent une large gamme d'éléments chimiques. Parmi l'ensemble des éléments chimiques produits lors de la réaction de fission, on trouve principalement du strontium radioactif. A l'état de traces, on retrouve du strontium radioactif dans la nature (de 0.2 à 10 Bq·kg⁻¹). Il provient des essais nucléaire militaires et aux accidents nucléaires.

Le strontium est un métal alcalinoterreux, comme le calcium, et ils ont des propriétés physico-chimiques très similaires. Le calcium est largement utilisé par les êtres vivants pour le développement des os, des dents et pour le fonctionnement des muscles et des nerfs. Il apparaît donc que si un être vivant adsorbe du strontium, ce dernier entre en compétition avec le calcium dans l'organisme. Le strontium se retrouve chez les organismes végétaux à différentes teneurs, suivant leur métabolisme du calcium (de 0,2 ppm dans les grains de maïs à 320 ppm dans les champignons). Il se retrouve principalement dans les feuilles des végétaux mais également dans les animaux, où il se retrouve principalement dans les tissus osseux (90%) et le

reste est réparti uniformément dans l'organisme. Le strontium peut également être concentré au cours de l'élaboration de certains produits alimentaires tels que le vin ou le fromage de chèvre. L'adsorption du strontium par les êtres vivants est susceptible d'entraîner une hypocalcémie ce qui peut entraîner un arrêt cardiaque[1]. Si le strontium adsorbé est radioactif, l'être vivant peut également développer des maladies liées à la radioactivité.

Afin de décontaminer ces solutions radioactives, différents procédés peuvent être utilisés, tel que la séparation membranaire (nanofiltration, ultrafiltration, osmose inverse ...) ou la sorption sur support solide (résine, oxyde ...). Le procédé utilisé actuellement consiste à faire co-précipiter le strontium avec du sulfate de baryum, formé par le mélange de nitrate de barium et de sulfate de sodium (à $\text{pH} = 9$), ou par la précipitation du fer (III) à $\text{pH} = 10,5$. Cependant ce procédé génère une grande quantité de déchets secondaires qu'il convient de gérer le temps que la radioactivité diminue.

Afin de réduire la quantité de déchets secondaires, différents procédés sont étudiés. C'est le cas de la sorption sur support solide réalisé notamment avec du **nonatitanate de sodium**. Ce dernier permet d'adsorber du strontium suite à un échange avec ses sodiums hydratés. Le nonatitanate de sodium présente une forte sélectivité pour le strontium mais également pour le proton. Différentes études ont été menées afin de déterminer la capacité du solide à adsorber le strontium en présence de différents cations ou complexants.

Au cours de l'extraction du strontium en solution par le nonatitanate de sodium, la solution présente au minimum deux espèces en solution, le strontium (présent initialement) et le sodium (échangé). Il convient donc de déterminer qu'elle est la proportion des ions disponibles, activité des ions pour la réaction d'échange. Pour cela, il est nécessaire de déterminer les coefficients d'activité des ions dans le mélange ternaire constitué par deux électrolytes en solution aqueuse. Pour cela, il est important de déterminer les coefficients d'activité des ions purs en solution. Le chapitre 2 s'attache donc à déterminer la taille et la constante d'association de différents

électrolytes afin de déterminer les coefficients d'activité grâce à la théorie MSA. De plus, dans le cadre d'un système ternaire, différentes lois de mélanges sont vérifiées grâce à cette théorie.

Le chapitre 3 s'intéresse à la modélisation des isothermes d'adsorption à différentes concentrations afin de développer un modèle prédictif. Une étude cinétique des concentrations utilisées pour les isothermes est développée afin de déterminer au bout de combien de temps l'équilibre thermodynamique est atteint.

Enfin, le dernier chapitre traite de l'influence du pH sur le nonatitanate de sodium et donc de l'influence du pH sur la quantité de strontium adsorbé. Ce chapitre traite de l'influence du pH sur la spéciation entre le calcium et le strontium. Une conclusion générale regroupe les conclusions présentes dans chaque chapitres et ouvre les perspectives sur la modélisation et les expériences de ces travaux.

Présentation Générale

Si tu veux savoir où tu vas, sache
d'où tu viens

Le Talmud

Sommaire

1.1	Aval du cycle nucléaire	6
1.1.1	Recyclage du combustible	6
1.1.2	Gestion des déchets	7
1.1.3	Traitement des effluents liquides	7
1.2	Sorption sur support solide	10
1.2.1	Adsorption sur différents oxydes :	12
1.2.2	Thermodynamique de l'échange	15
1.2.3	Le nonatitanate de sodium ($\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)	17
1.3	Techniques d'analyse et de caractérisation	27
1.3.1	Diffraction des rayons X (DRX)	27
1.3.2	Analyse thermogravimétrique (ATG)	28
1.3.3	Conductimétrie	29
1.3.4	pH-métrie	29
1.3.5	Chromatographie capillaire	30
1.3.6	Microscopie électronique	31

Le strontium radioactif provient de l'activité nucléaire autant dans les réacteurs nucléaires que dans les installations manipulant de l'uranium. Dans ce chapitre,

nous présenterons tout d'abord l'aval du cycle nucléaire. Ensuite, nous étudierons différents supports solide permettant de réaliser l'adsorption des cations radioactifs. Enfin nous présenterons rapidement les principes des différentes techniques d'analyse et de caractérisation employées dans cette étude.

1.1 Aval du cycle nucléaire

Par définition un combustible est une matière capable de brûler au contact de l'oxygène (par exemple : le charbon, le gaz, le pétrole ...). Par analogie on désigne par combustible nucléaire toute matière capable de fournir de l'énergie grâce à la radioactivité.

L'uranium est un minéral présent dans la croûte terrestre. À la suite de différentes opérations industrielles, l'uranium peut servir de combustible dans les centrales nucléaires.

1.1.1 Recyclage du combustible

Après son utilisation en réacteur, le combustible est déchargé puis entreposé dans une piscine pendant trois ans afin que sa température, due à la radioactivité, diminue. Une fois cette période passée, le combustible peut être recyclé afin de récupérer la matière valorisable. Sur 100 kg de combustible nucléaire entrant, de composition 3% à 3.5% de ^{235}U et 96.5% à 97% de ^{238}U , on obtient après utilisation environ 94% de ^{238}U , 1% de ^{235}U , 1% de divers isotopes de Pu, 4% de produits de fissions (PF) et 0.1% d'actinides mineurs¹. Grâce au procédé PUREX on parvient à séparer l'uranium et le plutonium, qui serviront à refabriquer du combustible, des actinides mineurs et des PF. À terme il est prévu de séparer les actinides mineurs des PF afin de réduire la dangerosité des déchets. Les PF regroupent une très large gamme d'éléments chimiques. Cette grande variété rend l'immobilisation de ces éléments dans

1. Les teneurs des différents isotopes obtenus après la réaction nucléaire varie suivant le taux de combustion. Ces valeurs correspondent à la deuxième génération de centrale nucléaire.

des matrices spécifiques particulièrement complexe. Dans le but de pouvoir confiner cette grande variété de d'éléments chimiques, on utilise une matrice de confinement qui peut piéger tous ces éléments. En France, cette matrice est un verre nommé R7T7 produit sur le site de retraitement du combustible à La Hague.

1.1.2 Gestion des déchets

Chaque isotope possède sa propre demi-vie, temps au bout duquel la moitié des atomes ont été transformés en un autre atome dit fils. L'activité d'un isotope est mesurée en Becquerel par unité de masse noté Bq.kg^{-1} . Un Becquerel représente une désintégration par seconde.

Les déchets nucléaires, provenant de différents secteurs (industrie, médecine, recherche, *etc*), contenant les isotopes radioactifs sont classés en quatre catégories (TFA, A, B et C) en fonction de leur demi-vie et de leur activité. Chaque catégorie de déchet est géré de façon différente. Le tableau 1.1 indique les différentes catégories ainsi que leur gestion [2, 3, 4].

1.1.3 Traitement des effluents liquides

L'industrie nucléaire utilise et génère beaucoup de solutions radioactive. Ces solutions ont diverses origines telles que la décontamination d'installation, produits dissous, recherche, déchets médicaux radioactifs *etc* ... Ces solutions contaminées représentent un volume de déchets important et qui doit être géré. Différents procédés peuvent être utilisés pour décontaminer ces solutions radioactives.

L'évaporation :

Il s'agit de la méthode de décontamination la plus simple puisqu'elle consiste à évaporer le solvant, ici l'eau, afin de concentrer les éléments dissous jusqu'à ce qu'il ne reste plus de solvant [6]. Ce procédé présente l'avantage de pouvoir traiter un grand volume de solution. Enfin, c'est un procédé énergétiquement coûteux. Plus la

	Vie courte (VC)	Vie longue (VL)
Très faible activité (TFA) $< 100 \text{ Bq.g}^{-1}$	Catégorie : TFA Origine : Fonctionnement et démantèlement des installations nucléaires, autres industries (matériaux naturellement radioactifs) Gestion : Stockés dans un centre dédié dans l'Aube	
Faible activité (FA) $10^2 \text{ à } 10^5 \text{ Bq.g}^{-1}$	Catégorie : A (FMA-VC) Origine : Maintenance et fonctionnement d'installation, recherche et hôpital Gestion : Stockage en surface dans des centres dédiés (Manche et Aube)	Catégorie : B (FA-VL) Origine : Déchets radifères (qui contiennent du radium) et graphite Gestion : Entreposé sur site de production, en attente d'un site de stockage dédié
Moyenne activité (MA) $10^5 \text{ à } 10^8 \text{ Bq.g}^{-1}$		Catégorie : B (MA-VL) Origine : Gaines, coques et embouts des assemblages de combustible et boues de traitement des effluents. Gestion : Entreposé sur site de production, en attente d'un site de stockage dédié
Haute activité (HA) $> 10^8 \text{ Bq.g}^{-1}$	Catégorie : C (HA) Origine : PF et actinides mineurs Gestion : Vitriifiés et stockés sur site de production, en attente d'un site de stockage dédié dans la Meuse Haute-Marne	

TABLE 1.1 – Tableau récapitulatif des différentes catégories de déchets et de leurs gestions [5].

solution contaminée se concentre et plus il faut fournir de l'énergie pour évaporer le solvant.

La précipitation :

Généralement, le procédé d'évaporation est utilisé afin de réduire le volume des solutions à traiter. Dans un second temps, on précipite sélectivement certains éléments grâce à un procédé de précipitation [7, 8, 9]. Grâce au mélange de deux

solutions, choisies judicieusement, on fait précipiter un solide qui entraîne dans sa formation un élément ou un groupe d'éléments qui possède(nt) des propriétés chimiques similaires. On peut également faire précipiter un élément en ajoutant des réactifs solides. C'est le cas du strontium qui précipite en présence de sulfate de baryum [10] et qui possède une très faible constante de solubilité. Malheureusement, ce procédé génère beaucoup de déchets secondaires qu'il faut donc ensuite traiter, confiner puis entreposer avant de les stocker définitivement.

La séparation membranaire :

Les procédés membranaires permettent la décontamination de solutions radioactives et produisent peu de déchets secondaires.

- La microfiltration est un processus de filtration à basse pression permettant de séparer les particules colloïdales en suspension dont la taille se situe entre 0,05 et 10 μm . Ce procédé implique l'utilisation de molécules encapsulantes ou complexantes qui seront sélectives vis-à-vis d'un élément ou d'un groupe d'éléments. Cette séparation peut être utilisée pour aider à décontaminer des solutions radioactives [11].
- L'ultrafiltration est un procédé de fractionnement sélectif utilisant des pressions pouvant aller jusqu'à 10 bar. Elle concentre les solides en suspension et les solutés de poids moléculaire supérieur à 1 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le perméat contient donc les sels. Comme pour la microfiltration, il est nécessaire d'utiliser un agent d'encapsulation ou complexant afin de séparer le perméat de l'élément ou groupe d'éléments souhaité. Ce procédé peut servir à décontaminer des solutions en strontium [12].
- L'osmose inverse est un procédé de séparation membranaire qui utilise une membrane ne laissant passer que des molécules d'eau. En appliquant une forte pression, les molécules d'eau parviennent à traverser la membrane poreuse. Ceci permet d'obtenir d'un côté une solution aqueuse pure et de l'autre une

solution électrolytique concentrée. On obtient ainsi directement une solution décontaminée mais pour cela il faut apporter beaucoup d'énergie pour créer la pression osmotique [13].

- La nanofiltration est un procédé sélectionné lorsque l'osmose inverse et l'ultrafiltration ne sont pas les choix adéquats pour la séparation. La nanofiltration peut réaliser des applications de séparation telles que la déminéralisation, la décoloration et le dessalement [14].

Parmi les molécules complexantes on trouve principalement 2 familles de molécules organiques. La première famille est celle des calixarènes. Les calixarènes sont des oligomères cyclique formant une suite de 4 à 16 phénols refermés sur eux même et reliés par un pont méthyle Cette boucle, ou couronne, présente une cavité modulable en son centre qui peut donc recevoir un ion ou une petite molécule. On peut trouver dans la littérature beaucoup de références suivant l'ion que l'on souhaite extraire [15, 16, 17].

Un second groupe organique utilisé est celui des amides. Ce groupe est composé par un atome d'azote lié à différents groupes carbonyles. Cette fonction organique est très importante en chimie car elle est responsable de la liaison peptidique, par exemple. En fonction des groupes fixés sur l'azote de la fonction amide, on peut extraire préférentiellement certains cations [18, 19]

On peut également utiliser les liquides ioniques pour complexer des ions. Les liquides ioniques présentent, par exemple, certains avantages comme leur radiostabilité, leur forte tension de surface afin de réduire leur évaporation, leur thermostabilité ... Les liquides ioniques sont modulables, comme les molécules organiques extractantes, afin de mieux sélectionner l'élément à extraire [20, 21].

1.2 Sorption sur support solide

De manière à réduire ces déchets secondaires des études sont menées sur des matériaux échangeurs d'ions inorganiques comme des oxydes métalliques. Ils sont

sélectionnés pour leur capacité d'échange ionique, pour leur stabilité à la radioactivité et pour leur sélectivité vis-à-vis de l'élément considéré.

Un des principaux radio-isotope de courte durée contenu dans les produits de fission est le ^{90}Sr , qui présente une demie-vie de 28,79 ans. Le strontium est un élément semblable au calcium (charge, rayon hydraté ...). Son effet sur le vivant est particulièrement nocif car si le strontium est ingéré par un organisme vivant, celui-ci l'assimilera à la place du calcium et il se peut qu'il développe des maladies liées à la radioactivité. Afin d'éviter une contamination au ^{90}Sr il est ainsi important de l'extraire des solutions contaminées et de l'immobiliser dans une matrice spécifique.

Différents échangeurs minéraux sont étudiés. On peut citer par exemple les micas synthétique ou non [22, 23, 24], les argiles [25, 26] ou encore les zéolithes [27, 28, 29, 30]. Les matériaux qui présentent de bonnes capacités d'échange ionique sont issus de la famille des zéolithes ou encore de la famille des titanates. Dans cette famille on retrouve, entre autres :

- Des titanosilicates de formule théorique $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4)$, $2\text{H}_2\text{O}$ [31, 32, 33, 34, 35]
- Le titanate de monosodium de formule NaTi_2O_5 , $x\text{H}_2\text{O}$ [32]
- Les titanates de sodium cristallisés de type $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $x\text{H}_2\text{O}$ [36]
- Le nonatitanate de sodium de formule $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $x\text{H}_2\text{O}$ [37, 28, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 32, 45]

Parmi tous ces composés, le nonatitanate de sodium présente une bonne capacité d'échange cationique. Nous avons choisi de nous intéresser à ce matériau en particulier.

1.2.1 Adsorption sur différents oxydes :

Hématite :

Il existe de nombreuses études de sorption par des oxydes solides. Le strontium peut être adsorbé par l'hématite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [46]. L'étude de la sorption a été menée à trois températures (25°C, 50°C et 75°C) et à différent pH. Ils ont montré que la charge de surface de l'oxyde dépend de la température, du pH et du rapport strontium sur site hydroxylé. Pour une même température, plus le rapport strontium sur site hydroxylé est important et plus la charge de surface du solide est négative. Cependant, plus ce rapport augmente et moins le solide adsorbe du strontium à sa surface. Cela leur a permis de construire un diagramme de prédominance des espèces à la surface de l'hématite.

La capacité d'adsorption de l'hématite est estimé à $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$. La solution initiale a une concentration en strontium de $2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. À température ambiante et pour un pH de 10, il faut dix fois plus de site d'adsorption de l'hématite que de strontium pour adsorber l'ensemble du strontium présent en solution. Lorsqu'il y a la même quantité de strontium que d'hématite à température ambiante et pour un pH de 10, seulement 30% du strontium est adsorbé. De plus, lorsque le pH de la solution est inférieur à 7 le strontium n'est presque plus adsorbé sur l'hématite, quelque soit la quantité d'hématite disponible et quelque soit la température de la solution. On peut donc conclure que l'hématite permet d'absorber du strontium grâce aux oxygènes de surface, cependant les quantités adsorbables sont faibles et fortement dépendante de la température et du pH.

Rutile

En 1986 H. Jang et D. Fuerstenau [47] ont étudié l'adsorption spécifique de cations alcalino-terreux sur du rutile. Ils ont montré que la densité de charge de surface du rutile est dépendante du pH mais également de l'alcalino-terreux adsorbé à sa surface. Plus l'alcalino-terreux est lourd et plus la densité de charge de surface

est négative pour un même pH et donc le point de charge nulle se déplace légèrement, de 5,7 pour le magnésium à 5 pour le baryum. Ils ont mis en évidence trois types d'adsorption sur une surface d'oxyde dépendants du pH : monodendate, bidendate et hydrolyse de surface induite. Le type d'adsorption peut être estimé en calculant le rapport de nombre d'hydrogènes relâchés par le nombre de cations adsorbés.

En 2004 M. Ridley *et al.* [48] ont modélisé l'adsorption du calcium à la surface du rutile de 25°C à 250°C. Ils ont utilisé le modèle MUSIC (MULTI SITE COMPLEXATION) et déduit que le calcium se sorbe de façon tétradendate sur le rutile. Ils ont ainsi montré que les oxygènes de surface du rutile présentent deux types de sites différents avec une charge de -0,62 pour l'oxygène de surface et -0,31 pour les titanols, TiOH, par analogie avec les silanols, SiOH.

Les titanates

Différentes études ont été menées sur des titanates qui font partie de la même famille chimique que le nonatitanate de sodium.

En 2014 W. Liu *et al.* [49] ont observé l'influence de la concentration de soude sur la structure et les propriétés extractives du trititanate de sodium. Les titanates ont été synthétisés à partir d'un précurseur sous forme de poudre (P25) et de solution aqueuse contenant différentes concentrations de soude (de 4 à 15 mol·L⁻¹). La solution préparée est portée à 130°C en conditions hydrothermales pendant 72 heures. Grâce à la microscopie électronique à transmission, ils ont pu observer l'évolution de la morphologie de la poudre obtenue. La morphologie évolue du grain à la plaque puis au tube pour finir en feuillet. Les diffractogrammes associés de ces poudres permettent de suivre l'évolution des pics de diffraction en fonction de la température. À partir d'une concentration en soude de 7 mol·L⁻¹ et jusqu'à une concentration de 12 mol·L⁻¹, on observe la présence de 4 pics (10, 24, 28 et 48°) caractéristiques des titanates purs cristallins [50]. Ces mêmes titanates, de structure lamellaires, présentent les meilleures capacités d'échange cationique en fonction du pH, que ce soit pour le Cu(II) (environ 110 mg·g⁻¹, soit environ 1,78×10⁻³ mol·g⁻¹) ou le Cd(II)

(environ $210 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, soit environ $1,89 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$). Ils ont également leur point de charge nulle pour un pH de 2,5. Ces titanates cristallins seaturent en cation au bout d'environ 30 minutes.

En 2010 et 2011 Y. Chen *et al.* [51, 52] ont démontré qu'il était possible d'obtenir des nanotubes d'oxyde de titane par voie hydrothermale couplée à des micro-ondes. Ils ont dissous du dioxyde de titane en présence de soude concentrée à $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ils ont porté cette solution à 130°C pendant 3h sous différentes puissances de micro-ondes (de 70 à 700 W). Le gel obtenu a été lavé avec de l'acide chloridrique concentré à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La surface spécifique des différents nanotubes de titanate varie entre 125 et $150 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ en fonction de la puissance des micro-ondes. Plus la puissance est importante et plus la surface spécifique est importante et plus il a de sodium échangeable, de $4,73 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ à 70 W à $1,54 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Dans leur étude, les auteurs ont également étudié la cinétique d'adsorption du Pb(II) en fonction du pH pour un titanate synthétisé avec une puissance de 400W. La quantité maximale adsorbée est obtenue pour des pH à partir de 5. Cette quantité est environ égale à $220 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ soit environ $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$.

Les titanates de sodium :

À la fin des années 60, Lynch *et al.* [53] ont proposé un nouveau matériau avec une grande sélectivité pour le strontium et les actinides. Lynch *et al.* ont proposé comme formule chimique $\text{NaTi}_2\text{O}_5\text{H}$ mais cette composition chimique présentait une grande incertitude. Ce matériau a été synthétisé en mélangeant de la soude avec de l'isopropoxyde de titane, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, dans du méthanol. Par ajout d'eau, on fait précipiter pour obtenir un solide. Entre le début des années 70 et le milieu des années 80, différents titanates de sodium ont été synthétisés de formule chimique $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ou $\text{Na}_4\text{Ti}_n\text{O}_{2n+2}$ avec n allant de 1 à 9 [54, 55, 56, 57, 58, 59, 60]. L'ensemble de ces titanates de sodium sont des matériaux multi-couches formés par des octaédres de titane, TiO_6 , partageant des arêtes avec les ions sodium localisés entre les feuillets. La synthèse la plus souvent utilisée est le mélange de carbonate de

sodium, Na_2CO_3 , avec de l'oxyde de titane, TiO_2 , à une température élevée comprise entre 130°C et 850°C . Cependant ces matériaux sont généralement amorphes, ce qui rend difficile la compréhension des mécanismes d'échange ionique. Les études actuelles n'ont pas permis de déterminer précisément ces mécanismes. Quelques titanates de sodium, ou de potassium, sont cependant mieux cristallisés [61, 62].

1.2.2 Thermodynamique de l'échange

Dans cette section, nous allons étudier la thermodynamique de l'échange entre un cation présent en solution et un autre cation dans la phase solide. La compétition entre le calcium et le strontium sera pris comme exemple ici.

On définit deux réactions d'échange :



et



dont les constantes d'équilibre s'écrivent

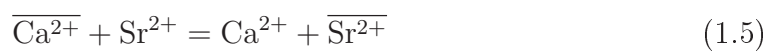
$$K_D^{\text{Ca}^{2+}} = \Delta_f G_{\overline{\text{Ca}^{2+}}}^0 - \Delta_f G_{\text{Ca}^{2+}}^0 = \frac{a_{\overline{\text{Ca}^{2+}}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} \approx \frac{[\overline{\text{Ca}^{2+}}]}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad (1.3)$$

et

$$K_D^{\text{Sr}^{2+}} = \Delta_f G_{\overline{\text{Sr}^{2+}}}^0 - \Delta_f G_{\text{Sr}^{2+}}^0 = \frac{a_{\overline{\text{Sr}^{2+}}}}{a_{\text{Sr}^{2+}}} \approx \frac{[\overline{\text{Sr}^{2+}}]}{[\text{Sr}^{2+}]} \quad (1.4)$$

si les concentrations sont faibles. En raison de la neutralité électrique des phases, en présence de ces seuls cations, les deux réactions d'échange ont lieu simultanément.

On a donc la réaction suivante :



dont la constante² est :

$$K_S = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\overline{\text{Sr}^{2+}}}}{a_{\overline{\text{Ca}^{2+}}} a_{\text{Sr}^{2+}}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\overline{\text{Sr}^{2+}}]}{[\overline{\text{Ca}^{2+}}][\text{Sr}^{2+}]} = \frac{K_D^{\text{Sr}^{2+}}}{K_D^{\text{Ca}^{2+}}} = SF \quad (1.6)$$

L'échange entre le calcium adsorbé et le strontium en solution est ainsi favorisé lorsque K_S est très supérieur à 1. L'enthalpie libre de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G_{\overline{\text{Sr}^{2+}}}^0 - \Delta_f G_{\overline{\text{Ca}^{2+}}}^0 - \left(\Delta_f G_{\text{Sr}^{2+}}^0 - \Delta_f G_{\text{Ca}^{2+}}^0 \right) \quad (1.7)$$

L'enthalpie libre de réaction peut aussi s'exprimer avec les grandeur molaire :

$$\Delta_r G^0 = G_{m_{\overline{\text{Sr}^{2+}}}}^0 - G_{m_{\overline{\text{Ca}^{2+}}}}^0 - \left(G_{m_{\text{Sr}^{2+}}}^0 - G_{m_{\text{Ca}^{2+}}}^0 \right) \quad (1.8)$$

$$\Delta_r G^0 = \overline{\Delta G_m^0} - \Delta G_m^0 \quad (1.9)$$

Si $\overline{\Delta G_m^0} > \Delta G_m^0$ alors le solide préfère le strontium. Si $\overline{\Delta G_m^0} < \Delta G_m^0$ alors la solution préfère le strontium. Cela implique que si le SF est supérieur à 1 alors cela ne signifie pas forcément que le solide préfère adsorber le strontium. En effet, le signe de $\Delta_r G^0$ peut être déterminé par le terme de la phase aqueuse. L'intérêt d'écrire l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G^0$, avec les grandeurs molaires, $G_{m_i}^0$, au lieu des grandeurs standard de formation, $\Delta_f G_i^0$, est qu'il est possible, grâce à une intégration thermodynamique, de déterminer ΔG_m^0 et $\overline{\Delta G_m^0}$ par dynamique moléculaire. Dans ce cas, le strontium est mieux échangé, non pas parce que le solide le préfère, mais parce que la phase aqueuse préfère le calcium. Par exemple, dans le cas des aluminosilicate, comme cela a été montré [25]. Les simulations prédisent que c'est en fait la phase aqueuse qui impose la sélectivité entre le sodium et le césium. Un raisonnement similaire peut être mené lors de l'échange entre un cation monovalent et un divalent.

2. L'abréviation SF de cette constante est acronyme de Separation Factor.

1.2.3 Le nonatitanate de sodium ($\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

Cette thèse s'intéresse particulièrement à un matériau étudié pour la décontamination ou la séparation, le nonatitanate de sodium de formule théorique $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Nous allons présenter les précédentes études sur ce matériau.

Synthèse et caractérisations

Le nonatitanate de sodium peut être synthétisé à partir de différent précurseur de titane. Parmi ces précurseurs on trouve de l'anatase anhydre [39, 53] ou de l'isopropoxyde de titane [39, 45, 38, 28]. D'après H. Leinonen et J. Lehto [45] seul l'isopropoxyde de titane permet d'obtenir un nonatitanate de sodium pur.

De manière à obtenir le nonatitanate de sodium, il convient de mélanger le précurseur de titane avec de la soude concentrée, concentration comprise entre 10 et 16 mol·L⁻¹, dans un solvant. Le solvant dépend de la nature du précurseur et de la voie de synthèse utilisée. En effet, A. Clearfield et J. Lehto [39] ont utilisé de l'isopropoxyde de titane en présence de soude dans du méthanol afin d'utiliser la voie sol-gel. Il est également possible d'utiliser l'eau contenue dans la solution de soude concentrée comme solvant [39, 38].

Cependant, quelque soit la voie de synthèse initiale, sol-gel ou mélange en solution, la préparation obtenue est traitée hydrothermalement à des températures allant de 60°C [38] à 320°C [39]. Cependant, A. Merceille *et al.* ont montré qu'à partir de 200°C, le solide obtenu présente une morphologie différente, aciculaire, qui est également plus cristalline. De plus, sa composition chimique est plutôt $\text{Na}_{5,6}\text{Ti}_9\text{O}_{20,8} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Le solide est "surconcentré" en sodium et ce n'est donc pas un nonatitanate de sodium.

La durée du traitement hydrothermal est généralement d'environ 20 heures. A. Merceille *et al.* ont également montré que pour une température de traitement hydrothermal de 170°C pendant 48 heures le nonatitanate de sodium formé est similaire à celui formé à 200°C pendant 24 heures.

Enfin, après le traitement hydrothermal, le gel obtenu est lavé avec soit juste de l'eau désionisée soit avec de l'éthanol et de l'eau désionisée afin d'évacuer l'excédant de soude et d'isopropoxyde. Pour terminer, le gel est ensuite séché à environ 80°C pendant 24 heures [38]. Il est à noter que la synthèse peut être réalisée en grande quantité. En effet, I. DeFilippi *et al.* [63] ont synthétisé 10 kg de nonatitanate de sodium en une seule fois par la voie du sol-gel traité hydrothermalement.

La poudre ainsi obtenue est ensuite caractérisée par la diffraction des rayons X (DRX). Le diffractogramme de la poudre de nonatitanate de sodium présente quelques pics de diffraction, peu intenses, aux angles $2\theta \approx 10^{\circ}$, 24° , 28° et 48° .

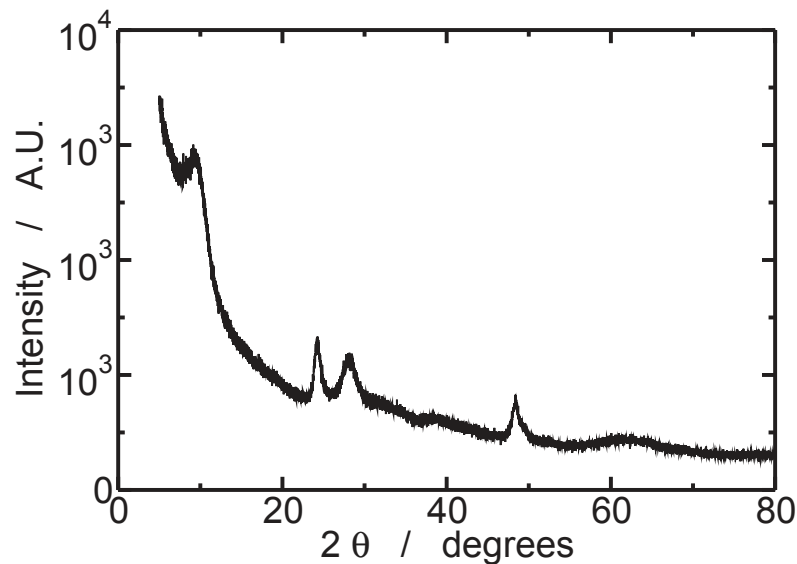


FIGURE 1.1 – diffractogramme de la poudre de nonatitanate de sodium.

Le diffractogramme obtenu semble compatible avec une structure lamellaire où l'oxyde est composé d'un empilement de feuillets, éventuellement séparé par les sodiums hydratés. Le premier pic correspondrait à la distance interfeuille. Cette distance varie légèrement en fonction de l'état d'hydratation du nonatitanate de sodium. Cette distance va de 6.9 \AA pour le nonatitanate déshydraté à 10 \AA pour celui hydraté [39]. Une autre technique de caractérisation est l'activation neutronique

[64]. Cette analyse permet de déterminer le rapport Ti/Na, égale 2,25. Lorsque le nonatitanate de sodium est porté à haute température, à partir de 700°C, il se décompose en trititanate de sodium, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, et en hexatitanate de sodium [39], $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Grâce à la composition chimique exacte du nonatitanate de sodium il est possible de déterminer la capacité d'échange cationique (CEC), quantité de sodium échangeable présent par unité de masse de solide, à $4,9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ [64]. Cependant, cette valeur est contestable car elle ne tient pas compte de la quantité d'eau contenue dans la maille cristalline.

A. Merceille *et al.* [38] ont également estimé la surface spécifique du nonatitanate de sodium synthétisé à différentes température par adsorption-désorption d'azote. Pour une température de synthèse comprise entre 60°C et 160°C, la surface spécifique augmente et passe de $10 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ à $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Pour une température de synthèse comprise entre 160°C et 170°C, la surface spécifique diminue et passe de $235 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ à $22 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Cette surface spécifique estimée par le modèle BET doit certainement correspondre à la surface intergranulaire, surface externe des grains. En effet, les molécules d'azotes ne peuvent pas pénétrer complètement dans les feuillets car l'espace est occupé par les sodiums hydratés.

Échange avec le proton

Il est possible d'obtenir un nonatitanate hydrogéné en mettant en contact, plusieurs fois, le nonatitanate de sodium avec de l'acide chloridrique à $\text{pH} = 1$ [65]. Le nonatitanate de sodium présente une forte capacité d'échange cationique réversible avec le proton. Le solide présente deux sauts de pH correspondant à la présence de deux sites différents à la surface (*cf.* Fig.1.2).

De plus, A. Clearfield *et al.* [39] ont montré qu'en mettant en contact de la poudre de nonatitanate de sodium et de l'eau désionisée, le pH augmente à cause de l'échange d'une partie des sodiums du solide avec les protons de l'eau suivant la

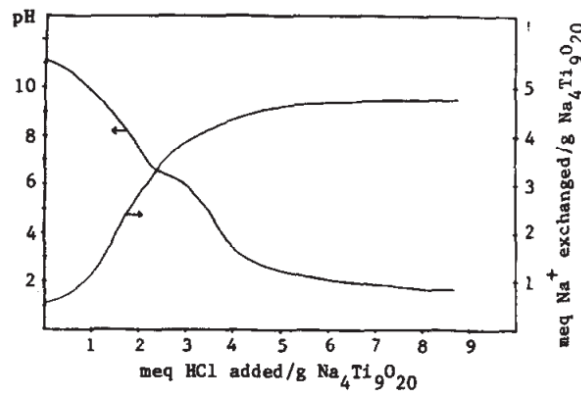


FIGURE 1.2 – Courbe de pH et quantité de sodium échangé en fonction du volume d'acide chlorhydrique versé avec une concentration de 0,1 M extrait de [39].

réaction chimique ci-après.



En mélangeant 0,2 g de poudre de nonatitanate de sodium avec 20 mL d'eau, le pH se stabilise à environ 11. Les deux sauts observés sont faibles et donc comparables à une dibase faible. À partir de la figure 1.2 on peut déterminer la valeur des pK_a des deux sauts au demi-volume équivalent. Les valeurs sont estimées à 10 et 6,3.

De plus, J. Lehto *et al.* [64] ont montré que plus le pH est bas et plus la proportion en proton adsorbé augmente. Cette variation est linéaire en fonction du pH mais n'est pas nulle même pour un pH supérieur à 10. On peut donc déterminer la fraction de proton adsorbée sur le solide, \overline{X}_H , en connaissant le pH initial suivant la formule empirique suivante :

$$\overline{X}_H = -0,08 \text{pH} + 0,93 \quad (1.11)$$

A. Clearfield *et al.* [39] ont également montré que l'échange avec le proton est réversible en présence de soude.

H. Leinonen et J. Lehto [45] ont ainsi mis en évidence le fait que le solide peut échanger à $\text{pH} = 1$ environ 75 % de ses sodium par des protons. L'adsorption du proton sur la surface du solide modifie l'intensité de certains pics observés par dif-

fraction des rayons X1.3. En effet, le deuxième pic, à environ 24° , devient de plus en plus intense en fonction de la quantité proton adsorbé alors que le troisième pic, à environ 28° , devient de moins en moins intense.

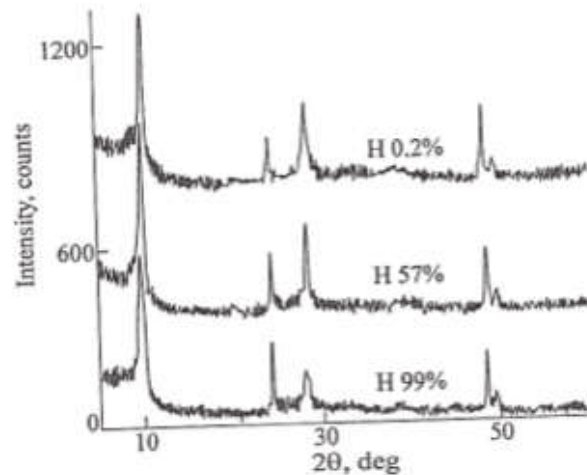


FIGURE 1.3 – Diffractogramme de nonatitanate de sodium avec différents pourcentage d'échange avec le proton[45]

A. Merceille *et al.* [28] ont étudié l'influence du pH d'une solution contenant $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de strontium sur des nonatitanates de sodium synthétisés à 100, 160 et 200°C . Jusqu'à un pH de 4, le strontium n'est pratiquement pas adsorbé mais ils se saturent à partir de $\text{pH} = 11-12$. Les nonatitanates de sodium synthétisés à 100°C et 160°C ont un comportement similaire en fonction du pH alors que celui élaboré à 200°C adsorbe moins de strontium entre les pH 4 et 11.

Echange ionique

A. Merceille *et al.* ont déterminé la constante d'équilibre de la réaction d'échange d'un strontium, initialement présent dans la solution, par deux sodium, initialement présents dans le solide. Ces mesures ont été réalisées en présence de strontium radioactif, d'activité connue et fixe, et d'acétate de sodium à différente concentration, allant de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ils ont ainsi pu estimer que la constante d'équilibre, pour le nonatitanate de sodium, à $2,28 \times 10^7$ soit une enthalpie libre standard

de réaction de $-42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En 1987, J. Lehto *et al.* [65] ont déterminé le facteur de distribution, K_D ³, de différentes solutions de chlorure d'alcalin (Li, K, Cs) et alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr, Ba) avec une concentration initiale de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour différent pH allant de 1 à 7.

$$K_D = \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) * \frac{V}{m} \quad (1.12)$$

où C_0 est la concentration initiale en cation, C est la concentration en cation après échange.

Ils ont également déterminé le facteur de séparation, SF ⁴, pour certains ions. Le pH de chaque solution est ajusté par l'ajout d'acide chloridrique concentré. Les solutions ont été mises en contact pendant 3 jours avec le nonatitanate de sodium.

D'après leurs résultats, le facteur de distribution de chaque cation étudié augmente avec le pH. Ils ont également déterminé que plus le cation d'une série est grand et plus le facteur de distribution est important. De manière générale, le facteur de distribution est meilleur pour les alcalinoterreux que pour les alcalins. Cependant, en milieu acide (pH = 2) le nonatitanate de sodium présente une meilleure affinité pour le césium que pour l'ensemble des cations étudiés.

Les résultats obtenus pour le strontium et le calcium sont résumés dans le tableau 1.2. On peut constater que les facteur de distribution pour le calcium et le strontium

pH	élément	K_D ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	SF (Sr/Ca)
2	Ca	22	1,4
	Sr	32	
4	Ca	5 000	1,0
	Sr	5 000	
6	Ca	50 000	1,1
	Sr	56 000	

TABLE 1.2 – Tableau résumant les facteurs de distribution et facteurs de séparation pour le strontium et le calcium à différent pH.

3. On définit K_D , en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, comme étant le rapport de la concentration du strontium dans les deux phases (aqueuse et solide)

4. On définit SF comme étant le rapport des K_D

sont très similaire. Cependant, le facteur de séparation est meilleur pour un pH acide (pH = 2). Ces travaux ont été affinés pour le strontium par J. Lehto *et al.* [64].

Pour poursuivre leur étude pour le strontium, ils ont préparé des solutions contenant 20 mL de solution de SrCl_2 avec une concentration allant de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en présence de 0,2 g de nonatitanate de sodium pour un pH compris entre 5 et 6. Le facteur de distribution est de l'ordre de 10^5 pour des concentration allant de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puis diminue fortement pour des solutions concentrées. Le facteur de distribution est environ égal à 10 pour une concentration initiale en strontium de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

De la même manière, ils ont calculé le facteur de distribution du strontium à différente concentration (10^{-3} , 10^{-5} et $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) pour différent pH (de 1 à 10). Le facteur de distribution, quelque soit la concentration, semble optimal pour des pH compris entre 6 et 10, le facteur de distribution est de l'ordre de 10^5 . Plus la solution est acide et plus le facteur de distribution est faible, à pH = 1 le facteur de distribution est environ égal à 10.

En 2001, D. Hobbs *et al.* [66] ont rédigé un rapport dans lequel ils comparent les capacités de sorption du strontium, de l'uranium, du neptunium et du plutonium sur le nonatitanate de sodium ou sur le titanate de sodium, de formule chimique $\text{NaTi}_2\text{O}_5\text{H}$.

Les tests de sorption ont été menés avec des solutions contenant différents sels de sodium, du strontium, de l'uranium, du plutonium et du neptunium avec des durées de contact allant de 5 heures à 244 heures à 25°C .

Les coefficients de distribution des différents cations (*cf.* tableau 1.3) ont été évalués après une mise en contact pendant 24 heures. Deux lots de nonatitanate de sodium ont été utilisés pour réaliser cette étude. L'étude menée indique que les titanates de sodium utilisés présentent une sélectivité préférentielle pour le strontium vis-à-vis des actinides testés et que la sélectivité est encore meilleure pour le nonatitanate de sodium.

I. DeFilippi *et al.* [63] ont étudié le facteur de distribution du strontium à différent

	Strontium	Plutonium	Neptunium	Uranium
Lot N° 1	95 000	4 400	2 600	140
Lot N° 2	100 000	4 900	4 800	36

TABLE 1.3 – Tableau résumant les facteurs de distribution ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$) pour deux lots commerciaux de nonatitanate de sodium en présence de strontium, neptunium, plutonium et uranium[66].

pH (de 0 à 14) en présence de sodium. Pour cela ils ont préparé des solutions contenant 5×10^{-4} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de strontium et 5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de sodium. Le coefficient de distribution est toujours compris entre 10 et environ 4×10^4 mais l'optimum du coefficient de distribution est obtenu pour des pH plus basiques. En effet, la valeur maximale du coefficient de distribution est atteinte à partir de $\text{pH} = 13$, avec une forte concentration en sodium, alors que J. Lehto *et al.* avaient atteint l'optimum à partir de $\text{pH} = 6$ sans sodium.

I. DeFilipi *et al.* ont également déterminé le coefficient de distribution du strontium en présence de trois complexants en solution, à différentes concentrations, et avec du nonatitanate de sodium. Ces trois complexants sont l'acide citrique, l'acide oxalique et l'EDTA (Ethylène Diamine Tétracétique). L'acide citrique et l'EDTA présentent un meilleur coefficient que l'acide oxalique, de l'ordre de 5×10^3 au lieu de 267 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ pour une concentration en complexant de 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 mg de nonatitanate de sodium et 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en nitrate de strontium. Une concentration faible (200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en complexant permet d'obtenir un meilleur coefficient de distribution. À cette concentration, l'EDTA est légèrement meilleur que l'acide citrique. C'est à dire que le nonatitanate de sodium adsorbe plus de strontium en présence d'EDTA qu'en présence d'acide nitrique. Cependant, l'acide citrique est meilleur avec une concentration de 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

E. Behrens *et al.* [37] ont étudié le facteur de séparation, K_D et le facteur de décontamination SF , rapport des activités avant et après décontamination, de différents échangeurs d'ion inorganique, dont le nonatitanate de sodium, sur trois solutions standards. La première solution, solution 1, est une eau souterraine ne conte-

nant différents ions (baryum, calcium, magnésium, strontium, sodium ...), en faible concentration (la concentration totale en cation est égale à $4,77 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et un pH théorique de 11,2. La seconde solution, solution 2, contient principalement du sodium, $4,99 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, avec de l'aluminium, $0,43 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et du potassium, $0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et un pH théorique de 14,5. La troisième solution, solution 3, contient principalement du sodium, comme dans la solution 2, et différents cations à des concentrations variables, allant de $5,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le sodium à $2,9 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le strontium, et un pH théorique de 14,4. Dans chacune des solutions a été ajouté un traceur radioactif de strontium, ^{89}Sr , et de césium, ^{137}Cs . Il apparaît que le nonatitanate de sodium est plus sélectif lorsque le pH est élevé. Le facteur de décontamination et le coefficient de distribution diminuent fortement en présence de cations en solution. Cependant, ces constantes restent supérieures par rapport à celles des autres échangeurs inorganiques testés. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1.4.

	Solution 1	Solution 2	Solution 3
K_D	25 300	235 120	295
SF	127	1 177	2.6

TABLE 1.4 – Tableau résumant les facteurs de distribution et les coefficients de séparation pour le nonatitanate de sodium en présence des 3 solutions pour le strontium[37].

A. Merceille *et al.* [38] ont également comparé la décontamination de solution de différents radio-isotopes, présents lors de la dissolution du combustible irradié, entre le nonatitanate de sodium et le procédé de co-précipitation. En fonction de l'élément que l'on souhaite décontaminer, la sorption sur le nonatitanate de sodium semble être plus efficace qu'avec le procédé de coprécipitation utilisé actuellement. Cependant ce n'est pas le cas pour la décontamination du strontium, l'adsorption sur le nonatitanate de sodium est équivalente à la coprécipitation.

Etude cinétique

Dans leur rapport de 2001, D. Hobbs *et al.* [66] ont mesuré la quantité de strontium présent en solution au cours du temps. 75 mL d'une solution initiale contenant $86,7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de strontium a été mis en contact avec 0,03 g de nonatitanate de sodium. Au bout de 150 heures l'équilibre semble être presque atteint.

En 2011, A. Merceille *et al.* [38] ont mené une étude cinétique d'adsorption du strontium sur l'ensemble des matériaux synthétisés à différentes températures (60, 100, 160, 170 et 200°C). D'après cette étude cinétique, il apparaît qu'en fonction de la température de synthèse le taux d'adsorption du strontium varie fortement. Même si le nonatitanate de sodium synthétisé à 200°C présente une meilleure capacité d'échange cationique, il apparaît qu'au maximum 60% du strontium est adsorbé après 24 heures de mise en contact. Le nonatitanate de sodium synthétisé à 60°C présente une cinétique beaucoup plus lente que pour le nonatitanate de sodium synthétisé à 100°C, 160°C et 170°C. Les mesures réalisées sur 24 heures ne permettent pas de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pour le nonatitanate de sodium synthétisé à 60°C. En revanche, pour les autres matériaux synthétisés, l'équilibre est atteint au bout d'environ 6 heures pour une concentration en strontium égale à $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et avec $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acétate de sodium. D'après le modèle de Ho [67] la cinétique d'adsorption peut être représentée par un modèle de pseudo-second ordre. D'après le modèle de Weber et Morris [68], ils ont pu déterminer les valeurs des constantes cinétiques de diffusion dans la couche de diffusion ainsi que la constante cinétique intra-particulaire. La diffusion inter-particulaire est meilleure pour le nonatitanate de sodium synthétisé à 100°C alors que la diffusion intra-particulaire est nettement meilleure pour celui élaboré à 200°C.

Conclusion

En résumé, le nonatitanate de sodium est un matériau lamellaire localement cristallin dont la distance interlamellaire est d'environ 10 Å. La structure cristalline n'est actuellement pas connue. Les sodiums compensateurs de charge sont présents

entre les feuillets d'oxyde de titane et sont hydratés avec un nombre de molécules d'eau variable. À partir d'une température de 200°C les capacités de sorption du nonatitanate de sodium sont modifiées. De plus, la température de synthèse modifie la cinétique d'adsorption soit en modifiant la diffusion inter-particulaire soit la diffusion intra-particulaire.

Le nonatitanate de sodium est un matériau sélectif vis-à-vis du strontium. Différentes études ont ainsi montré que le strontium est adsorbé majoritairement en présence de différents cations mono ou multivalents. Le nonatitanate de sodium est également sensible aux protons, qui peuvent être désorbés en milieu basique.

Il est important de développer un modèle prédictif pour le génie chimique afin d'utiliser le nonatitanate de sodium dans des conditions sûres. Pour ce faire, on doit déterminer les coefficients d'activité des ions dans la solution et dans le solide. Le calcul des coefficients doit être calibré sur des mesures expérimentales. Le modèle prédictif, tout comme les coefficients d'activité, doit être calibré sur des mesures expérimentales initiales et doit permettre de simuler d'autres données expérimentales.

1.3 Techniques d'analyse et de caractérisation

Pour étudier ce matériau, le nonatitanate de sodium, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées et sont présentées ici.

1.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de caractériser la structure cristallographique des matériaux cristallins et de déterminer si la structure de la poudre synthétisée correspond à celle attendue.

La diffraction des rayons X permet de connaître la distance entre les plans cristallins d'une maille cristalline suivant la loi de Bragg (1.13).

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (1.13)$$

où d correspond à la distance entre les plans cristallins, θ correspond à l'angle d'incidence du faisceau de rayon X, n est l'ordre de diffraction (généralement égal à 1) et λ la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

La loi de Bragg peut être représentée de manière géométrique par la figure 1.4

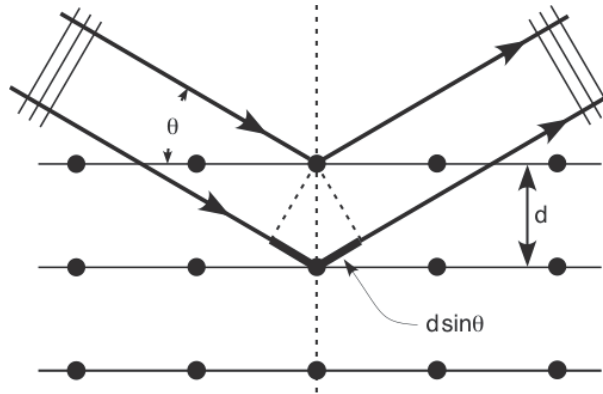


FIGURE 1.4 – Représentation géométrique de la loi de Bragg [69].

Les analyses par diffraction des rayons X sont réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance, avec une cathode au cuivre de longueur d'onde $K_{\alpha} = 1.5418$ Å. Pour s'affranchir du rayonnement K_{β} du cuivre, un filtre de nickel est placé en sortie du tube de rayons X, avant le détecteur. Le diffractomètre est équipé d'un goniomètre de type $\theta - \theta$ Bragg Brentano. Le faisceau sortant du tube de rayons X mobile est focalisé sur l'échantillon fixe à analyser et le diffracté est collecté grâce à un détecteur de rayons X également mobile. L'analyse est réalisée sur poudre broyée mais non tamisée avec un support bas bruit de fond en silice. Le faisceau balaye l'échantillon entre 5 et 120° avec un pas de 0.01° et un temps de comptage de 2 secondes par pas.

1.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) sont réalisées avec le modèle System Evolution de la marque Setaram. Cette analyse mesure la variation de masse d'un échantillon dont la masse initiale est connue en fonction de la température sous at-

mosphère contrôlée, généralement N₂ ou Ar. L'analyse ATG peut être couplée à un spectromètre de masse afin de déterminer la nature des gaz émis lors traitement en température.

Dans le cas où il n'y a aucune décomposition du matériau, cela permet alors de calculer la quantité d'eau physi et chimio-sorbée sur le solide à partir de sa perte de masse. Ainsi la composition chimique des matériaux avec l'eau de structure peut-être déterminée en couplant une analyse élémentaire à l'ATG.

L'analyse ATG de l'échantillon de nonatitanate de sodium a été chauffé de 30 °C à 1000 °C avec une rampe de 10 °C par minute sous balayage de diazote sec avec un débit de 20 mL.min⁻¹. La courbe de refroidissement n'est pas exploitée.

1.3.3 Conductimétrie

Les solutions d'électrolytes contiennent des ions mobiles, elles sont conductrices et on peut caractériser quantitativement cette propriété par la mesure de leur conductivité (électrique). La conductimétrie est ainsi l'une des techniques les plus précises applicable à l'étude physico-chimique des solutions puisque l'on sonde directement les solutés chargés mobiles. Son domaine d'application s'étend du simple contrôle de pureté ionique des solutions jusqu'aux mesures de très haute précision de la conductivité des solutions électrolytiques. Elle permet aussi bien les dosages rapides par échanges d'espèces ioniques en solution que l'évaluation quantitative précise de la concentration d'une solution électrolytique pure. Elle s'applique aussi, du fait de sa grande sensibilité, à la détermination de la teneur d'impuretés ioniques à l'état de traces. Le conductimètre utilisé est le *SevenMulti* de chez Mettler Toledo. Il est étalonné avec des standards de 0.084, 1.413 et 12.88 mS.cm⁻¹.

1.3.4 pH-métrie

Les analyses pH-métriques sont réalisées avec le modèle *SevenMulti* de chez Mettler Toledo. Cette analyse mesure l'activité de l'ion oxonium, ou proton, en solution

grâce à une électrode de verre.

Le pH-mètre est étalonné avec des solutions tampon à pH égal 2, 4.01, 7 et 9.21. La valeur du pH est relevée lorsque le pH-mètre se fige en affichant \sqrt{A} , ce qui indique que la valeur est stable. L'électrode de mesure utilisée est le modèle *InLab pro* qui permet une mesure de pH de 0 à 14. Les mesures sont effectuées pour des pH compris entre 1 et 11.

1.3.5 Chromatographie capillaire

La chromatographie capillaire est une chromatographie ionique utilisant une colonne capillaire dont le diamètre est ici de 0.4 mm. Ce type d'appareil présente l'avantage de consommer peu de solution. Le dispositif utilisé est le modèle ICS-5000 de chez Dionex. La phase mobile, l'éluant, utilisée est de l'acide méthylsulfonique mélangé à de l'eau désionisée. La solution à analyser est ajoutée à l'éluant via la valve d'injection. Le mélange éluant-échantillon passe par deux modules, compresseur et dégazeur, avant de passer dans la pré-colonne puis dans la colonne de chromatographie. La colonne de chromatographie est constituée de billes de silice fonctionnalisées par des groupements carboxylates (colonne CS-16). Le temps de rétention du cation est fonction de l'affinité du cation avec le groupement fonctionnel. En sortie de colonne est présente une cellule de conductimétrie afin de détecter le passage des ions et les analyser.

Le compartiment qui contient l'ensemble des modules est chauffé à 30°C alors que la colonne et la pré-colonne sont refroidies à 15°C. L'éluant circule avec une concentration fixée, mode isocratique, de $17 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec un débit de $2,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

La calibration de la chromatographie capillaire est effectuée à partir de 11 standards de concentrations 0.5, 1, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20 et 25 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de solvant. Lors des analyses des vials, petits flacons en plastique pré-percés, de 1 mL sont utilisés mais seulement 0,4 μL sont utilisés. Afin d'obtenir une meilleure statis-

tique chaque analyse est réalisée trois fois.

1.3.6 Microscopie électronique

La microscopie électronique est une technique qui produit des images à partir des interactions électrons / matière. Des lentilles électromagnétiques permettent de contrôler le faisceau d'électron. Différents détecteurs peuvent être utilisés pour analyser les rayonnements émis par l'échantillon (rayons-X, électrons, ...). La résolution de l'appareil dépend principalement du type de canon utilisé (LaB₆, W, FEG), de la haute tension appliquée pour accélérer les électrons (de quelques à plusieurs centaines de kV), des détecteurs utilisés et des différents correcteurs (par exemple correcteur d'aberration sphérique). On distingue ainsi deux types de microscopes électroniques :

- Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'analyser la surface d'un échantillon. Il est ainsi possible d'obtenir une image de l'échantillon à partir des électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, rayons-X.
- Le microscope électronique à transmission (MET) permet d'analyser les électrons transmis à travers un échantillon très mince (épaisseur < 100 nm). L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner sa grande résolution avec la diffraction.

Le MEB utilisé est le Quanta 200F de la marque FEI. Le MET utilisé est le JEM-200 CX de la marque Jeol.

Modélisation de l'activité des ions en solution

Votre théorie est folle - mais pas assez pour être juste.

Niels Bohr

Sommaire

2.1	Introduction	34
2.2	Théorie et procédure de calcul	34
2.2.1	La théorie Debye-Hückel	34
2.2.2	Les modèles à solvant continu	36
2.2.3	La théorie Mean Spherical Approximation	39
2.2.4	Conversion McMillan-Mayer à Lewis-Randall	42
2.3	Activité des mélanges d'électrolytes par MSA	45
2.3.1	Principe de la méthode utilisée	45
2.3.2	Obtention du diamètre ionique sans constante d'association	48
2.3.3	Procédure pour obtenir la constante d'association des différents électrolytes	51
2.3.4	Interprétation des constantes d'association ajustées par l'expression théorique du modèle de Bjerrum (interactions purement électrostatiques)	57
2.3.5	Représentation des calculs AMSA	60

2.3.6	Mélange de solutions électrolytiques	64
2.4	Lois de Mélange	66
2.4.1	Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR)	67
2.4.2	M ^c Kay-Perring	69
2.5	Conclusion du chapitre 2	81

2.1 Introduction

Lors de l'adsorption sur support solide la solution contient au minimum deux électrolytes. Il convient donc de déterminer les coefficients d'activité de chaque ion composant ces différents électrolytes. Dans ce chapitre nous allons calculer ces coefficients grâce à la théorie *Mean Spherical Approximation* (MSA). Pour ce faire, le diamètre de chaque ion formant les électrolytes est nécessaire. Le diamètre des anions est fixé à celui de Pauling et le diamètre des cations est ajusté sur les mesures expérimentales. Afin de tenir compte des spécificités de chaque électrolyte, une constante d'association a été ajoutée et ajustée sur les mesures expérimentales. À partir des tailles cationiques, anioniques, des constantes d'association et de mesures expérimentales de mélanges ternaires (deux électrolytes et le solvant), la théorie MSA a été vérifiée afin d'être appliquée à des mélanges d'électrolytes. Enfin, certaines lois de mélange d'électrolytes utilisées par le génie chimique et notamment par l'industrie du nucléaire ont été vérifiées.

2.2 Théorie et procédure de calcul

2.2.1 La théorie Debye-Hückel

Les modèles d'activité des électrolytes sont basés sur un modèle d'interaction électrostatique. Dans ce contexte, la théorie initiale est celle de Debye-Hückel et

est fondée sur le modèle de l'atmosphère ionique. Elle permet d'obtenir les coefficients d'activité γ_i dans l'échelle des concentrations [70, 71]. Dans la théorie de Debye-Hückel, les ions sont considérés comme des charges ponctuelles dans un milieu continu de constante diélectrique ε_r . Dans la limite où la solution est diluée Debye et Hückel ont montré que dans ce modèle les coefficients d'activité des ions i peuvent être calculés suivant :

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2}{8 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \kappa \quad (2.1)$$

Avec z_i la charge de l'ion i , e la charge élémentaire qui vaut environ 1.602177×10^{-19} C, ε_0 la constante diélectrique du vide qui vaut 8.854188×10^{-12} s⁴.A².kg⁻¹.m⁻³, ε_r la constante diélectrique du milieu (78.4 pour l'eau), k_B la constante de Boltzmann qui vaut environ 1.380658×10^{-23} m².kg.K⁻¹.s⁻², T la température exprimée en Kelvin et κ défini comme

$$\kappa^2 = 4 \pi L_B \sum_j C_j z_j^2 \quad (2.2)$$

Avec C_j la concentration de l'espèce j en mol.L⁻¹ et L_B est la longueur de Bjerrum [72] définie comme étant la distance à laquelle l'énergie électrique, $\frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r L_B}$ est comparable à l'agitation thermique, $k_B T$, et qui se calcule ainsi suivant l'expression :

$$L_B = \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \quad (2.3)$$

En pratique les coefficients d'activité sont calculés en définissant I la force ionique de la solution comme :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (2.4)$$

avec c_i la concentration en mol.L⁻¹. On obtient l'expression simplifiée suivante à 25°C pour l'eau

$$\ln \gamma_i = -1.17 z_i^2 \sqrt{I} \quad (2.5)$$

ou encore

$$\log \gamma_i = -0.501 z_i^2 \sqrt{I} \quad (2.6)$$

L'équation (2.6) est très utilisée comme première correction d'activité. Elle est par exemple enseignée en licence de chimie à l'université. Il convient néanmoins de remarquer que son domaine d'application est très limité. Si la concentration augmente, la théorie Debye-Hückel devient fautive, et ce désaccord est d'autant plus important que l'électrolyte est chargé. Ainsi la théorie Debye-Hückel ne peut être utilisée que pour des concentrations inférieures à 10^{-2} ou 10^{-1} mol·L⁻¹ dans le meilleur des cas (électrolyte 1:1 dans l'eau).

2.2.2 Les modèles à solvant continu

Dans le modèle de Debye-Hückel, les propriétés thermodynamiques des solutions électrolytiques sont décrites en considérant le solvant comme un milieu continu caractérisé seulement par sa constante diélectrique. Plus généralement on a développé une classe de théories des électrolytes à solvant continu où le solvant n'apparaît pas explicitement. Celles-ci ont été rigoureusement justifiées par McMillan et Mayer [73] et on les appelle théories de McMillan-Mayer.

Pour un électrolyte faiblement chargé, complètement dissocié en solution aqueuse, Debye et Hückel ont montré que les propriétés thermodynamiques d'excès d'une solution à très faible concentration peuvent être décrites en considérant seulement les interactions électrostatiques à longue distance entre les composants de l'électrolyte. Les ions sont caractérisés seulement par leur charges et alors les interactions potentielles entre des espèces chargées sont donné par :

$$V_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (2.7)$$

où z_i est la valence de l'ion i et e est la charge élémentaire. La constante diélectrique relative du solvant ϵ_r au dénominateur tient compte des molécules de solvant qui écrantent l'interaction entre les espèces i et j . Cependant pour des électrolytes plus concentrés, les interactions entre i et j ne peuvent se réduire à (2.7) car il y a un terme à courte distance supplémentaire. Afin de prévenir un possible chevauchement

des ions, une distance de rapprochement critique doit être prise en compte dans les interactions à courtes distances entre les ions. Si au regard des interactions entre les ions de même signe, la répulsion coulombienne est suffisante pour prévenir une superposition des ions à faible concentrations pour les interactions entre les ions de signes opposés, une répulsion à courte distance est nécessaire car elle s'oppose à l'attraction coulombienne.

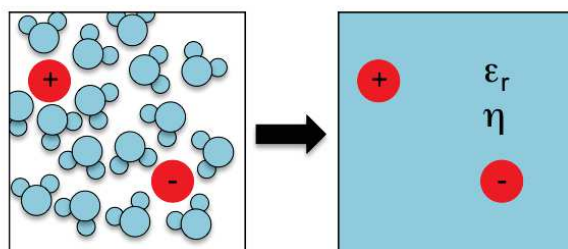


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des modèles à solvant continu extraite de [74].

Par conséquent, il convient de prendre en compte la taille (hydratée) des ions pour améliorer la description des propriétés thermodynamiques et ces tailles sont, surtout à faibles concentrations, représentatives d'interactions répulsives entre ions de signes opposés. En pratique, ces répulsions à courtes distances sont seulement décrites en considérant tous les ions i comme des sphères dures additives de diamètre σ_i . La distance la plus courte entre l'ion i de diamètre σ_i et un ion j , différent de i , de diamètre σ_j est ainsi égale à $(\sigma_i + \sigma_j)/2$. Ce choix a été effectué à cause de la possibilité d'obtenir une expression analytique pour les structures et la thermodynamique de mélange de solution de sphères dures chargées en utilisant le modèle Mean Spherical Approximation (MSA).

Pour un ion monoatomique fortement solvato, la distance la plus courte déduite à partir des propriétés thermodynamiques mesurées apparaît être plus grande que la somme des rayons cristallographiques. Pour expliquer ce fait on considère que ces ions sont entourés par une couche de solvant impénétrable.

Un autre problème de l'approche de Debye et Hückel est qu'ils ont utilisé une

théorie analytique linéarisée pour tenir compte des interactions électrostatiques. Cette approche doit être corrigée pour tenir correctement compte des interactions coulombiennes à courtes distances qui ne sont pas linéarisables car trop fortes. L'approche de Bjerrum permet de mieux décrire ces interactions électrostatiques à courtes distances et donc complète la théorie de Debye-Hückel dans le traitement de ces interactions en considérant la formation de paires d'ions dues à ces attractions à courte distance. Pour beaucoup d'électrolytes réels des interactions spécifiques additionnelles doivent être considérées pour tenir compte des propriétés observées et peut également rajouter des espèces. Le cas le plus remarquable est le cas des électrolytes faibles, des solutions acides ou basiques dans lesquelles des liaisons chimiques peuvent survenir entre les composants. Pour ces systèmes, de nouvelles espèces de longue vie se forment et leurs interactions avec des espèces existantes doivent être considérées. Beaucoup d'espèces ioniques semblent avoir un potentiel interaction moyen comprenant une contribution attractive à courte distance d'origine non électrostatique en raison des forces de solvation.

La théorie de McMillan-Mayer moyenne les configurations du solvant. On obtient ainsi un modèle où les ions interagissent entre eux dans un continuum. Dans un second temps on peut calculer les propriétés thermodynamiques des ions en considérant les interactions effectives entre solutés (moyennées sur le solvant). L'énergie libre (F^{MM}) correspondant de McMillan-Mayer ne dépend donc que des concentrations des ions et pas du solvant. On parle ainsi de gaz de soluté. Sa pression (P) correspond à celle de ce gaz de soluté et est la pression osmotique (Π) de la solution. McMillan-Mayer ont en effet montré que la pression totale de la solution est la somme de deux termes

$$P = P^{\text{pur}} + \Pi \quad (2.8)$$

avec Π pression osmotique du gaz de soluté, P^{pur} pression du solvant pur en équilibre osmotique avec la solution¹. Au niveau McMillan-Mayer on définit ϕ comme le

1. Il s'agit d'un solvant pur à la température et au même potentiel chimique dans le solvant. On peut réaliser un tel équilibre en plaçant une membrane semi-perméable (laissant passer le solvant

rapport de la pression osmotique et de celle qu'aurait le gaz de soluté s'il n'y avait pas d'interaction entre les particules (gaz parfait). On a ainsi

$$\phi = \frac{\Pi}{k_B T \sum_i \rho_i} \quad (2.9)$$

2.2.3 La théorie Mean Spherical Approximation

La théorie Debye-Hückel est seulement applicable à de faibles concentrations (en dessous de 10^{-2} mol·L⁻¹). Pour décrire des solutions concentrées, nous avons remplacé la contribution électrostatique déduite à partir de la théorie de Debye-Hückel, par celle tirée de la théorie Mean Spherical Approximation (MSA). Cette théorie analytique recouvre à de faibles concentrations les variations données par la théorie de Debye-Hückel mais elle tient compte de la taille des ions pour décrire les propriétés thermodynamiques à fortes concentrations. Cette théorie peut sembler être une extension de la théorie de Debye-Hückel prenant en compte les interactions de sphères dures. Le coefficient d'activité moyen d'une solution d'électrolyte dans un système binaire est défini par la relation :

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \quad (2.10)$$

où ν_+ et ν_- sont, respectivement, le coefficient stœchiométrique du cation et de l'anion et γ_+ et γ_- les coefficients d'activité du cation et de l'anion.

En l'absence d'association, l'énergie libre d'excès dérivée à partir de la théorie MSA est la somme de deux termes [75, 76, 77, 78]. Le premier est un terme électrostatique et le second est un terme de sphères dures :

$$\beta f_V^{ex} = (\beta f_V^{elec} + \beta f_V^{HS}) \quad (2.11)$$

où f_V^{ex} est l'énergie libre par unité de volume décomposée en deux termes électro-

et pas les ions) à proximité de la solution.

statique, f_V^{elec} , et de sphère dure, f_V^{HS} . Le potentiel chimique est :

$$\mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i} = \frac{\partial f_V^{ex}}{\partial \rho_i} \quad (2.12)$$

où ρ_i est la concentration molaire de l'espèce i :

$$\rho_i = \frac{N_i}{V} \quad (2.13)$$

avec V le volume et N_i le nombre de particules i .

L'expression mathématique de l'énergie libre d'excès du terme de sphère dure [79] est :

$$\beta f_V^{HS} = \left[\left(\frac{\xi_2^3}{\xi_0 \xi_3^2} - 1 \right) \ln \Delta + \frac{3 \xi_1 \xi_2}{\xi_0 \Delta} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3 \xi_0 \Delta^2} \right] \sum_i \rho_i \quad (2.14)$$

avec

$$\xi_i = \frac{\pi}{6} \sum_j \rho_j \sigma_j^i \quad i = 0, 1, 2, 3 \quad (2.15)$$

où σ_i est le diamètre d'un ion de type i ,

$$\Delta = 1 - \xi_3 \quad (2.16)$$

L'expression du coefficient d'activité de sphère dure correspondant peut être calculé à partir des équations (2.11), (2.12) et (2.14) et est donné pour un électrolyte simple dissocié par [80] :

$$\ln \gamma_{\pm}^{HS} = \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_0 \xi_3^2} - 1 \right) \ln \Delta + \frac{\xi_3}{\Delta} + \frac{\xi_2^3 (1 + 2 \xi_3 - \xi_3^2)}{\xi_0 \xi_3 \Delta^2} + \frac{3 \xi_1 \xi_2 (2 - \xi_3)}{\xi_0 \Delta^2} \quad (2.17)$$

La contribution de sphère dure à la pression osmotique² est donnée par :

$$\Phi^{HS} = \frac{\xi_3}{1 - \xi_3} + \frac{3 \xi_1 \xi_2}{\xi_0 (1 - \xi_3)^2} + \frac{\xi_2^3 (3 - \xi_3)}{\xi_0 (1 - \xi_3)^3} \quad (2.18)$$

2. défini comme la pression du gaz parfait de soluté calculé par l'énergie libre βf_V^{ex}

L'expression mathématique de l'énergie libre d'excès du terme électrostatique de l'espèce i [81] est défini par :

$$\beta f_V^{elec} = \beta \mathcal{E}_V^{elec} + \frac{\Gamma^3}{3\pi} \quad (2.19)$$

où \mathcal{E}_V^{elec} est l'énergie de McMillan-Mayer définie par :

$$\beta \mathcal{E}^{elec} = -L_B \left(\Gamma \sum_i \rho_i \frac{z_i^2}{1 + \Gamma \sigma_i} + \frac{\pi \Omega P_n^2}{2 \Delta} \right) \quad (2.20)$$

avec

$$\Gamma^2 = \pi L_B \sum_i \rho_i \left(\frac{z_i - \frac{\pi}{2\Delta} P_n \sigma_i^2}{1 + \Gamma \sigma_i} \right)^2 \quad (2.21)$$

$$P_n = \frac{1}{\Omega} \sum_i \frac{\rho_i \sigma_i z_i}{(1 + \Gamma \sigma_i)} \quad (2.22)$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_i \frac{\rho_i \sigma_i^3}{(1 + \Gamma \sigma_i)} \quad (2.23)$$

Le paramètre Γ est le paramètre d'écrantage fondamental de MSA. Il généralise en effet le κ de la théorie de Debye-Hückel définie par (2.2) aux solutions concentrées où la taille des ions est importante. En effet, si les ρ_i sont petits 2Γ tend vers κ . Pour un électrolyte simple dissocié, le terme électrostatique du coefficient d'activité peut être obtenu à partir des équations (2.11), (2.12) et (2.19). On obtient :

$$\ln \gamma_{\pm}^{elec} = \frac{\beta \mathcal{E}^{elec}}{\xi^0} - \pi L_B \frac{P_n^2}{2\xi_0 \Delta^2} \quad (2.24)$$

La contribution électrostatique à la pression osmotique est donnée par :

$$\Phi^{elec} = -\frac{\Gamma^3}{3\pi\xi_0} - \pi L_B \frac{P_n^2}{2\xi_0 \Delta^2} \quad (2.25)$$

Le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte peut être exprimé comme la somme

des termes électrostatique et de sphère dure comme :

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_{\pm}^{elec} + \ln \gamma_{\pm}^{HS} \quad (2.26)$$

2.2.4 Conversion McMillan-Mayer à Lewis-Randall

La théorie MSA reposant sur un modèle à solvant continu est justifiée par le formalisme de McMillan-Mayer. Ceux-ci ont en effet montré que l'on pouvait traiter les ions à solvant continu, indépendamment du terme de solvant, mais dans ce cas les valeurs obtenues le sont pour un potentiel chimique du solvant fixé. Le potentiel chimique calculé par (2.12) ne peut donc être assimilé au potentiel chimique expérimental (appelé Lewis-Randall) car la dérivation se fait à potentiel chimique du solvant constant et pas à nombre de moles de solvant constant. Une conversion de McMillan-Mayer à Lewis-Randall est donc à faire [82, 83, 84, 85, 86]. Le coefficient d'activité calculé des électrolytes a donc été converti de la référence McMillan-Mayer à la référence Lewis-Randall. On peut écrire la relation suivante :

$$\mu_{\text{soluté}}^{MM} = \mu_{\text{soluté}}^{LR} \quad (2.27)$$

mais la pression P n'est pas la bonne car elle a varié pour garder le potentiel chimique du solvant constant, $P = P^0 + \Pi$ et pas $P = P^0$. On a :

$$\mu_{\text{soluté}}^{MM} = \mu(T, P, X) = \mu(T, P^0, X) + \int_{P^0}^P \frac{\partial \mu}{\partial P} dP \quad (2.28)$$

Or

$$dG = V dP - S dT + \mu_0 dn_0 + \mu_1 dn_1 \Rightarrow \left. \frac{\partial \mu_1}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_0} = V_1 \quad (2.29)$$

en notant 0 pour le solvant et 1 pour le soluté. En combinant les équations (2.28) et (2.29) on obtient

$$\mu^{MM} = \mu^{LR} + \int_{P^0}^P V dP \quad (2.30)$$

En faisant l'hypothèse que V_1 est constant, on déduit :

$$\mu^{MM} = \mu^{LR} + V_1 (P - P^0) = \mu^{LR} + V_1 \Pi \quad (2.31)$$

en combinant les équations (2.9) et (2.31) on obtient alors :

$$\mu^{MM} = \mu^{LR} + V_1 \phi^{MM} k_B T \sum_i \rho_i \quad (2.32)$$

Or $\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{C}{C^0}$ et par identification

$$\ln \gamma_1^{LR} = \ln \gamma_1^{MM} - \phi^{MM} \bar{v}_1 \sum_j \rho_j \quad (2.33)$$

où ϕ^{MM} est le coefficient osmotique dans l'échelle McMillan-Mayer, \bar{v}_1 est le volume molaire partiel du soluté 1 et ρ_j est la concentration de l'espèce j exprimée en particules·m⁻³. Pour un électrolyte le calcul est le même pour chacun des cations et anions. On obtient ainsi :

$$\ln \gamma_{\pm}^{LR} = \ln \gamma_{\pm}^{MM} - \phi^{MM} \bar{v}_{\pm} \sum_j \rho_j \quad (2.34)$$

ϕ^{MM} peut être calculé à partir de la relation de Gibbs-Duhem :

$$\phi^{MM} = 1 + \frac{\sum_i \rho_i \ln \gamma_i^{MM} - f_V^{ex}}{\sum_i \rho_i} \quad (2.35)$$

Ces équations ont été utilisées avec succès pour calculer le coefficient d'activité moyen de solution d'électrolyte pure [87, 74, 88, 89].

Les données expérimentales ont été extraites des références [90, 91, 92]. Cependant, les coefficients d'activité sont fréquemment mesurés dans l'échelle des molalités (mol·kg⁻¹ de solvant) alors que les formules MSA sont typiquement exprimées dans l'échelle des molarités (particules·m⁻³ de solvant). Donc une seconde conversion est nécessaire. Nous avons converti le coefficient d'activité expérimental de l'échelle des molalités à celle de la molarité suivant l'équation suivante :

$$\ln \gamma^{LR}(m) = \ln \gamma^{LR}(c) + \ln \frac{C}{d_w m} \quad (2.36)$$

En effet, si la solution est infiniment diluée alors :

$$\mu^{0C} + RT \ln \frac{C}{C^0} = \mu^{0m} + RT \ln \frac{m}{m^0} \quad (2.37)$$

sachant que $m = \frac{C}{d_w}$ où d_w est la masse volumique du solvant pur.

$$\mu^{0C} = \mu^{0m} + RT \ln \frac{C^0}{d_w m^0} \quad (2.38)$$

Lorsque la solution est concentrée, l'équation (2.37) devient :

$$\mu^{0C} + RT \ln \frac{C \gamma^C}{C^0} = \mu^{0m} + RT \ln \frac{m \gamma^m}{m^0} \quad (2.39)$$

En combinant les équations (2.38) et (2.39) on obtient :

$$\mu^{0m} + RT \ln \frac{C^0}{d_w m^0} + RT \ln \frac{C \gamma^C}{C^0} = \mu^{0m} + RT \ln \frac{m \gamma^m}{m^0} \quad (2.40)$$

qui peut être simplifié en

$$\ln \frac{C \gamma^C}{d_w} = \ln (m \gamma^m) \quad (2.41)$$

où d_w est la masse volumique de l'eau pure ($d_w = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C). Le rapport $\frac{c}{m}$

est la masse de solvant divisée par le volume de solution et est défini comme :

$$\frac{C}{m} \approx \frac{1}{\sum_i m_i \bar{v}_i + d_w^{-1}} = \frac{d_w}{1 + d_w \sum_i m_i \bar{v}_i} \quad (2.42)$$

Dans cette formule, le volume molaire partiel de l'ion est pris comme constant, quelque soit la concentration.

2.3 Activité des mélanges d'électrolytes par MSA

2.3.1 Principe de la méthode utilisée

Les diamètres des ions et les constantes d'associations dépendent des auteurs. Il y a ainsi plusieurs paramétrages possibles. Diminuer les diamètres revient en effet à rapprocher les ions et a le même effet sur l'activité qu'une augmentation de la constante d'association. Nous proposons ici de faire un nouveau choix de paramétrage dont le but est de traiter les mélanges de façon pertinente. Pour ce faire, les différents paramètres ont ajustés sur des mesures expérimentales avec la méthodes dite des moindres carrées.

Dans le cas des mélanges, l'association traite aussi les effets de non-additivité (certains ions se rapprochant plus d'un autre - déshydratation - on peut représenter cet effet par une constante d'association). L'association entre ions traduit ainsi deux phénomènes physiques : association de Bjerrum (ou même association chimique) et les effets de non additivité des tailles. Pour pouvoir traiter le maximum d'électrolyte, cela conduit à faire une stratégie particulière sur la procédure d'ajustement. En effet, l'association ne permet finalement que de réduire les diamètres des ions. On ne peut traiter la non-additivité des diamètres dans les mélanges qu'en réduisant ceux-ci. Pour pouvoir ajuster le maximum d'électrolytes, le diamètre d'un ion doit être le plus grand possible. C'est la procédure que nous avons retenue. Le diamètre de chaque ion sera le plus grand possible car il correspondra à celui en vis-à-vis du contre-ion avec lequel il se déshydrate le moins. Les effets spécifiques de déshydratation éventuel

vis-à-vis des autres contre-ions sont traités par une constante d'association.

Afin d'ajuster les données expérimentales, nous avons ainsi choisi d'introduire un nouveau paramètre : la paire d'ions qui est caractérisée avec une constante d'association [93]. Cette contribution a été ajoutée précédemment pour prendre en compte les interactions attractives à courte distance et les effets de non-additivité des tailles.

Un système contenant deux espèces ioniques (cations et anions) est alors décrit comme un système dans lequel les cations et les anions peuvent former des paires. Ces paires sont décrites comme des sphères de charge égale à la somme de ces constituants. Le diamètre ionique de la paire associé a été calculé comme le co-volume des sphères dures [94] (eq.2.43).

$$K_{asso} = \frac{P_{pair}^{n-m+}}{A^{n-}C^{m+}} \quad \sigma_{pair} = \sqrt[3]{\sigma_{A^{n-}}^3 + \sigma_{C^{m+}}^3} \quad (2.43)$$

Lorsque l'association est seulement due aux interactions électrostatique, la valeur de la constante d'association peut être estimée en utilisant une intégrale comme celle de Bjerrum [95, 96, 94] :

$$K_0 = 4\pi \int_{\sigma_{contact}}^{\sigma_{sup}} \exp\left(-\frac{z_+z_-e^2\beta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}\right) r^2 dr \quad (2.44)$$

où β est $\frac{1}{k_B T}$.

Originellement, cette constante d'association était obtenue à partir d'une intégrale dont la borne inférieure $\sigma_{contact}$ était la distance la plus courte entre une paire d'ions donnée. La limite supérieure σ_{sup} était la distance au delà de laquelle les ions ne sont plus associés, parce que les interactions attractives ne sont plus assez fortes. Cette borne supérieure était fixée par Bjerrum à la valeur $L_B/2$. Il a noté que cette valeur de la borne supérieure est arbitraire et d'autres choix ont été faits. Une expression alternative à celle de Bjerrum a également été définie par Ebeling dans laquelle la borne supérieure n'était pas nécessaire. Lorsque les interactions électrostatiques à courte distance sont très importantes, les deux expressions conduisent

numériquement à des valeurs similaires.

Nous avons utilisé la théorie de l'association de Bjerrum pour déterminer si l'association des électrolytes obtenues était due à un phénomène électrostatique. Compte tenu de la similarité des valeurs numériques obtenues en utilisant ces choix alternatifs lorsque les interactions électrostatiques à courte distance sont très importantes, nous avons considéré que la limite supérieure de l'intégrale, pour une paire anion-cation était donnée par : $\sigma_{sup} = (\sigma_+ + \sigma_-)/2$, où σ_- est le diamètre de l'anion et σ_+ est le diamètre du cation ajusté. En considérant que la constante d'association K_0 , calculé en utilisant l'équation (2.44), est égale à celle ajustée K_{asso} , nous pouvons en déduire la limite inférieure de l'intégrale $\sigma_{contact}$. Si la valeur de $\sigma_{contact}$ est supérieure ou égale à la somme des rayons de Pauling (rayons des ions deshydratés [97]), nous pouvons en conclure que l'association est principalement électrostatique, sinon cela signifie qu'elle prend en compte un phénomène plus attractif (liaison covalente, hydrophobe, ...)

L'expression (2.10) de l'activité d'un électrolyte doit également être généralisée au cas où on considère une troisième espèce, la paire p . Pour cela on peut identifier l'enthalpie libre G du modèle à deux constituants avec celle du modèle à trois constituants (deux ions libres + la paire). La différentielle de G par le modèle à deux constituants est :

$$dG = \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_- \quad (2.45)$$

$$\mu = \mu_+ \nu_+ + \mu_- \nu_- \quad (2.46)$$

Pour le modèle à trois constituants, la différentielle de G s'écrit :

$$dG = \mu_+^f dn_+^f + \mu_-^f dn_-^f + \mu_p dn_p \quad (2.47)$$

Mais il y a la relation d'équilibre (Loi d'Action des Masses) entre la paire et les ions libres :

$$\mu_p = \mu_+^f \nu_+ + \mu_-^f \nu_- \quad (2.48)$$

anions	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	SCN ⁻
$\sigma_{-Pauling}$	3.18	2.72	3.62	3.9	4.32	3.78	4.72	4.26

TABLE 2.1 – Tableau des différents diamètres anioniques utilisés.

où l'exposant f signifie free, libre, et l'indice p signifie associé. En reportant l'équation (2.48) dans l'équation (2.47) et en identifiant avec l'équation (2.45), on en déduit :

$$\mu = \mu_+^f \nu_+ + \mu_-^f \nu_- \quad (2.49)$$

Les coefficients d'activité moyens par le modèle à trois composants sont donc décrits par :

$$\gamma_{\pm}^f = \left(\gamma_+^f \nu_+ \gamma_-^f \nu_- \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \quad (2.50)$$

Il se calcule donc comme pour un électrolyte dissocié mais γ_+ et γ_- sont devenus les coefficients d'activité des ions libres.

2.3.2 Obtention du diamètre ionique sans constante d'association

On sait depuis longtemps que la théorie MSA est une théorie performante permettant d'évaluer les coefficients d'activité d'une solution aqueuse ne contenant qu'un électrolyte [87, 89]. Dans un premier temps, nous avons utilisé la théorie MSA sans association afin d'évaluer le coefficient d'activité moyen d'une solution binaire électrolytique. Cette théorie ne nécessite que le diamètre ionique de chaque ion composant cet électrolyte. Différentes procédures peuvent être utilisées pour déterminer le diamètre ionique des ions [98, 99]. Nous avons choisi, classiquement, de fixer le diamètre anionique égal au diamètre de Pauling [100] (Tab. 2.1) alors que le diamètre cationique a été ajusté grâce à la méthode des moindres carrés. Les résultats obtenus pour les diamètres cationiques sont résumés dans le tableau 2.2, où les valeurs en rouge représentent le diamètre le plus grand pour chaque cation.

	Pauling	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	SCN ⁻
H ⁺				4.61	4.81	5.04	4.00	3.95	
Li ⁺	1.20	4.35		4.36	4.38	4.81	4.12	4.37	
Na ⁺	1.90	4.89	2.89	3.27	3.49	3.61	1.81	2.13	
K ⁺	2.66	5.17	3.89	2.80	2.77	2.84	2.05	0.93	
Rb ⁺	2.96	5.42	4.49	2.55	2.27	1.92	0.15	-0.78	
Cs ⁺	3.38	5.42	4.82	1.99	1.7	1.33	0.096	-1.08	
NH ₄ ⁺	2.96			2.92	2.11	2.41	1.27	0.14	2.28
Mg ²⁺	1.3	3.87		5.74	6.12	6.3	5.57	6.04	
Ca ²⁺	1.98			5.39	5.67	5.88	4.1	5.53	
Sr ²⁺	2.26			5.18	5.37	5.68	3.43	5.08	
Ba ²⁺	2.7	4.85		4.76	5.05	5.59	2.29	4.53	

TABLE 2.2 – Tableau des diamètres cationiques sans constante d'association. Les valeurs en rouge représentent le plus grand diamètre cationique pour chaque cation. Ce diamètre a été choisi comme diamètre de référence pour la suite.

Le tableau 2.1 résume les différents diamètres anioniques utilisés dans cette thèse. Chaque diamètre anionique correspond au diamètre de Pauling extrait de la référence [100]. Nous avons choisi d'ordonner les différents anions presque comme la série d'Hofmeister [101, 102, 103]. En effet, le nitrate devrait être placé entre le bromure et le iodure afin de respecter la série d'Hofmeister.

Le tableau 2.2 résume les différents diamètres cationiques ajustés sans constante d'association. L'écart quadratique moyen des coefficients d'activité pour chaque cation sans constante d'association est reporté dans le tableau (Annexe A). Les valeurs rouges correspondent au plus grand diamètre cationique utilisé plus tard pour calculer le coefficient d'activité moyen avec la constante d'association, pour le modèle décrivant les mélanges.

Pour l'acétate et le fluorure, le diamètre augmente le long de la série des alcalins et des alcalinoterreux. Cela signifie que le cation est de plus en plus hydraté le long des deux séries. En revanche, pour la série des halogénures du chlorure à l'iodure, le diamètre diminue le long des séries des alcalins et alcalinoterreux. Pour le nitrate et le perchlorate, le diamètre cationique diminue le long de la série des alcalinoterreux. De plus, pour le perchlorate, le diamètre diminue le long de la série des alcalins sauf

pour l'hydrogène où le diamètre du proton est plus petit que celui du lithium. Le rubidium et le césium présentent des diamètres proches de zéro ou négatif ce qui est physiquement inacceptable. Il est possible que le rubidium et le césium pénètrent dans le tétraèdre du perchlorate et que cette association soit partiellement stable, ce qui donne un diamètre négatif pour la théorie MSA. Cela conforte notre choix d'introduire une constante d'association afin de réduire artificiellement le diamètre du cation. Pour le nitrate, le diamètre diminue le long de la série des alcalins excepté pour l'hydrogène, comme pour le perchlorate, et le potassium. Le rubidium et le césium présentent un diamètre proche de zéro ce qui est physiquement impossible, comme pour le perchlorate. Il est possible, comme pour le perchlorate, que le nitrate approche le rubidium et le césium par son épaisseur et non par la tranche. En effet, le nitrate est un anion plat donc sa taille varie suivant son angle d'orientation.

Les diamètres du lithium et du proton changent peu le long de la série des anions. Cela signifie que le lithium et le proton ne se déshydratent pas en présence des différents anions, comme l'ont montré Molina *J. et al.* dans leur étude publiée en 2011 [94]. L'énergie nécessaire à la déshydratation du lithium et du proton est donc très importante. Le rubidium et le césium présentent une large gamme de diamètre. Cela signifie que ces deux alcalins se déshydratent fortement le long de la série des anions et donc que l'énergie nécessaire à la déshydratation de ces deux cations est faible. Le sodium et le potassium présentent une variation peu importante de leur diamètre le long de la série des anions. Cela signifie que l'énergie pour déshydrater ces deux cations est relativement faible. Le diamètre des alcalinoterreux augmente le long de la série des halogénures. Cependant, plus l'alcalinoterreux est lourd et plus son diamètre diminue en présence de nitrate donc il est de plus en plus associé. Le diamètre des alcalinoterreux associé au perchlorate est du même ordre de grandeur que lorsqu'il s'agit d'un halogénure.

L'acétate et le iodure sont les deux anions les plus dissociés avec les différents cations. L'ammonium semble avoir un comportement différent des autres cations cependant c'est un cation moléculaire contrairement aux alcalins et alcalinoterreux.

De plus il manque des données avec l'acétate et le fluorure. Peut-être que le diamètre de l'ammonium pour ces deux anions est plus grand que celui déterminé avec le chlorure.

En conclusion, cette première étude permet de justifier l'idée que les diamètres ioniques ne sont pas additifs en solution, le plus généralement. À part quelques ions (comme Li^+ et dans une moindre mesure H^+) leur taille dépend fortement du contre-ion en vis-à-vis, ce qui traduit des phénomènes de solvation/désolvation complexes. Le principe de Collins (les petits cations s'associe aux petits anions, et les gros aux gros, en taille de Pauling) apparaît finalement assez juste pour les gros ions (Cs^+ se déshydrate plus pour le gros iodure que pour le petit fluorure ou acétate) mais faux pour les petits (Li^+ garde sa sphère de solvation).

2.3.3 Procédure pour obtenir la constante d'association des différents électrolytes

S'il n'y a pas d'effets spécifiques dans une solution ternaire contenant deux électrolytes ayant un ion en commun, alors ce dernier doit avoir la même taille dans les deux électrolytes. Il est à noter que l'utilisation du plus grand diamètre possible pour un ion donné, afin d'évaluer le coefficient d'activité moyen, conduit à augmenter l'écart avec la courbe théorique. Au contraire, le fait de prendre en compte une interaction attractive à courte distance supplémentaire conduit à diminuer l'écart de la courbe calculée. Par conséquent, dans un milieu contenant deux électrolytes ayant un ion en commun, la solution dans laquelle le cation est le plus grand peut être considérée comme celle où les interactions à courte distance sont les plus faibles. Nous avons donc supposé que dans cette solution ces attractions sont négligeables. Donc, afin de prévenir le besoin de diminuer le diamètre ajusté dans le reste de la série avec un cation commun, nous avons pris en compte une attraction supplémentaire à courte distance qui est opposée à la répulsion des sphères dures. De ce point de vue, il apparaît que le plus grand diamètre cationique doit être choisi. C'est pour-

Cation	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
$\sigma_{+Pauling}$		1.2	1.9	2.66	2.96	3.38	2.96	1.3	1.98	2.26	2.7
$\sigma_{+Hydrated}$	5.04	4.81	4.89	5.17	5.42	5.42	2.92	6.3	5.88	5.68	5.59

TABLE 2.3 – Tableau résumant les diamètres de Pauling et les diamètres hydratés des différents cations.

quoi ce dernier a été choisi comme référence pour chaque cation (Tab. 2.3). Ainsi, la courbe hypothétique du coefficient d'activité avec le plus grand diamètre comme paramètre ne passe plus forcément par l'ensemble des données expérimentales, excepté pour le sel avec le plus grand cation.

Le tableau 2.3 résume le diamètre de Pauling et le plus grand diamètre cationique, diamètre hydraté, pour chaque cation. La série des alcalins présente une différence, entre le diamètre hydraté et celui de Pauling, proche de 2-3 Å ce qui correspond à la taille d'une molécule d'eau. La série des alcalinoterreux présente une différence, entre le diamètre hydraté et celui de Pauling, entre 3 et 5 Å ce qui correspond à la taille de 1,5 molécules d'eau. Le diamètre de l'ammonium en solution est égal à celui de Pauling. Cela signifie que l'ammonium n'est pas hydraté en solution. Le diamètre hydraté des alcalins augmente le long de la série comme le diamètre de Pauling, alors que le diamètre hydraté des alcalinoterreux diminue le long de la série comme le diamètre de Pauling. Il est à noter que Simonin J.P. a trouvé un diamètre du proton égal à celui que nous avons retenu [104]. Nightingale E., en 1959, a proposé des diamètres d'ions hydratés toujours supérieurs à ceux obtenus dans cette thèse et qui correspondent à la taille d'environ une molécule d'eau ou une demie molécule d'eau [105].

Le tableau 2.4 présente les différentes constantes d'association pour l'ensemble des électrolytes étudiés dans cette thèse. L'écart quadratique moyen du coefficient d'activité moyen pour chaque électrolyte a été répertorié dans le tableau (Annexe A). Pour le chlorure et le bromure, la constante d'association augmente le long de la série des alcalins et des alcalinoterreux. La constante d'association diminue le long

	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	SCN ⁻
H ⁺			0.24	0.12	0	0.58	0.6	
Li ⁺	0.24		0.24	0.225	0	0.36	0.22	
Na ⁺	0	1.11	0.86	0.76	0.696	1.76	1.58	
K ⁺	0	0.77	1.40	1.42	1.37	3.48	2.67	
Rb ⁺	0	0.59	1.82	2.00	2.22	4.06	3.39	
Cs ⁺	0	0.37	2.19	2.4	2.7	4.12	3.7	
NH ₄ ⁺			0	0.36	0.22	0.79	1.64	0.28
Mg ²⁺	3.43		0.87	0.25	0	1.12	0.32	
Ca ²⁺			0.78	0.32	0	3.19	0.46	
Sr ²⁺			0.83	0.48	0	4.42	0.85	
Ba ²⁺	1.35		1.43	0.87	0	6.58	1.61	

TABLE 2.4 – Tableau des constantes d'association (K_{asso}) obtenues lors de cette thèse.

de la série des alcalins pour le fluorure. La constante d'association pour le nitrate et le perchlorate augmente le long de la série des alcalins et des alcalinoterreux excepté pour le proton. L'iode n'est pas associé pour l'ensemble des alcalinoterreux ainsi que pour le proton et le lithium alors que l'acétate n'est pas associé pour le reste de la série des alcalin. Plus le diamètre de Pauling est petit et plus le sel d'acétate d'alcalin est associé. L'ammonium présente une association spécifique qui n'est pas classé comme les autres cations.

Pour le début de la série des alcalins, du proton au sodium, et pour la série des alcalinoterreux, la constante d'association diminue le long de la série des halogénures. Pour le rubidium et le césium, la constante d'association augmente le long de la série des halogénures. Le potassium présente un comportement intermédiaire. La constante d'association pour le nitrate est plus grande que pour le perchlorate pour l'ensemble des cations excepté pour l'hydrogène et l'ammonium. Les petits cations, du point de vue du diamètre de Pauling (le proton et le lithium), ont une constante d'association assez stable avec l'ensemble des anions. Il est assez difficile de déshydrater ces cations ce qui implique que le proton et le lithium présentent une monocouche hydratée. Les gros cations, du point de vue du diamètre de Pauling (po-

tassium, rubidium et césium), ont une constante d'association qui varie beaucoup. Cela signifie que ces cations peuvent être déshydratés facilement en fonction du contre-ion présent dans la solution ce qui implique que ces cations ne présentent pas de morphologie spécifique, leur couche de solvatation pouvant être (ou pas) modifiée suivant l'anion en vis-à-vis. Le sodium présente un comportement intermédiaire ce qui implique que le sodium présente, principalement, deux états : un hydraté et l'autre déshydraté. Ce comportement a été modélisé par Molina *et al.* [94].

Dans son étude sur la taille des ions, Collins [106] a résumé une annexe écrite par Morris [107] dans laquelle il présentait les enthalpies standard de dissolution de chlorure d'alcalin en fonction de la différence d'enthalpie absolue d'hydratation correspondant aux gaz d'anions et de cations des différents sels. En général, le chlorure, le bromure et l'iodure de potassium, de rubidium et de césium présentent une valeur positive qui correspond à une constante d'association supérieure à 1. Alors que les halogénures de lithium et de sodium, de fluorure de potassium, rubidium et de césium présentent une valeur négative ce qui correspond à une constante d'association inférieure à 1. Ces deux blocs sont en accord avec les blocs cosmotropes et chaotropes décrits par Collins [106] et résumé par Kunz [108].

À partir de la constante d'association on peut calculer l'enthalpie libre (énergie de Gibbs) de l'association suivant la relation

$$\Delta_r G = -RT \ln \left(K_{\text{asso}} \right) \quad (2.51)$$

La figure 2.2 représente l'enthalpie libre de Gibbs d'association en fonction de l'enthalpie standard de solvatation des différents sels d'halogénure d'alcalin. On peut constater que l'ensemble des sels étudiés sont alignés sur une droite dont le coefficient linéaire est environ égal à -14. Le signe - est relatif car nous regardons l'énergie de solvatation en fonction de l'énergie d'association et donc de déshydratation. Le iodure de lithium n'est pas représenté car dans cette étude il ne possède pas de

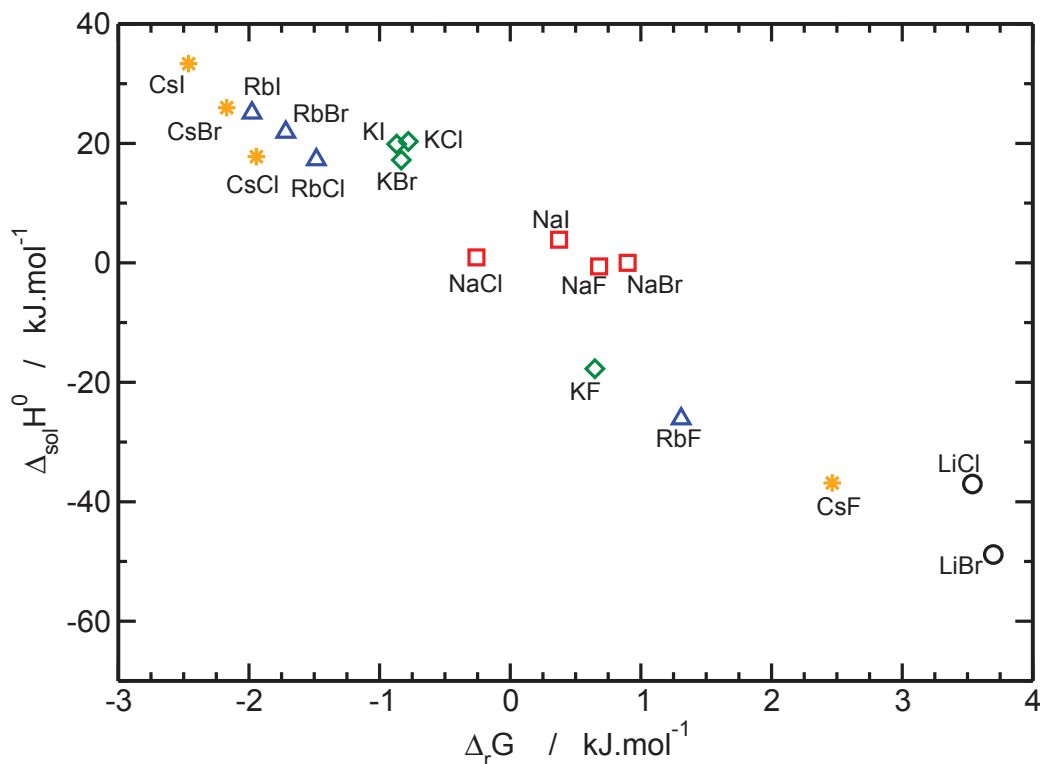


FIGURE 2.2 – Enthalpie libre de Gibbs d'association en fonction de l'enthalpie standard de solvatation des différents sels d'halogénures d'alcalins

constante d'association ce qui impliquerait une enthalpie libre de Gibbs d'association égale à $-\infty$. On peut également constater que les chlorures, bromures et iodures d'alcalins sont assez proches les uns des autres alors que les fluorure d'alcalins sont plutôt éloignés excepté pour le sodium. La disposition des points de calcul semble présenter une symétrie entre les sels de fluorure d'alcalin et les autres halogénures d'alcalins autour de $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'enthalpie libre de Gibbs d'association. Plus l'énergie de solvatation est positive, donc défavorable, plus le sel est associé. On retrouve sur cette figure la même observation qu'a réalisé Morris en 1969 [107] et Collins en 2004 [106]. C'est à dire que l'association entre deux ions chaotropes ou cosmotropes présente une enthalpie libre de Gibbs d'association très négative, donc

favorable énergétiquement parlant, et l'association d'ion cosmotrope avec un ion chaotrope présente une énergie de Gibbs d'association positive, défavorable énergétiquement parlant. On comprend intuitivement que plus un sel est dissocié et plus son enthalpie standard de solvation est négative. En effet plus la dissociation du sel dans la solution est importante et plus il y aura d'énergie libérée.

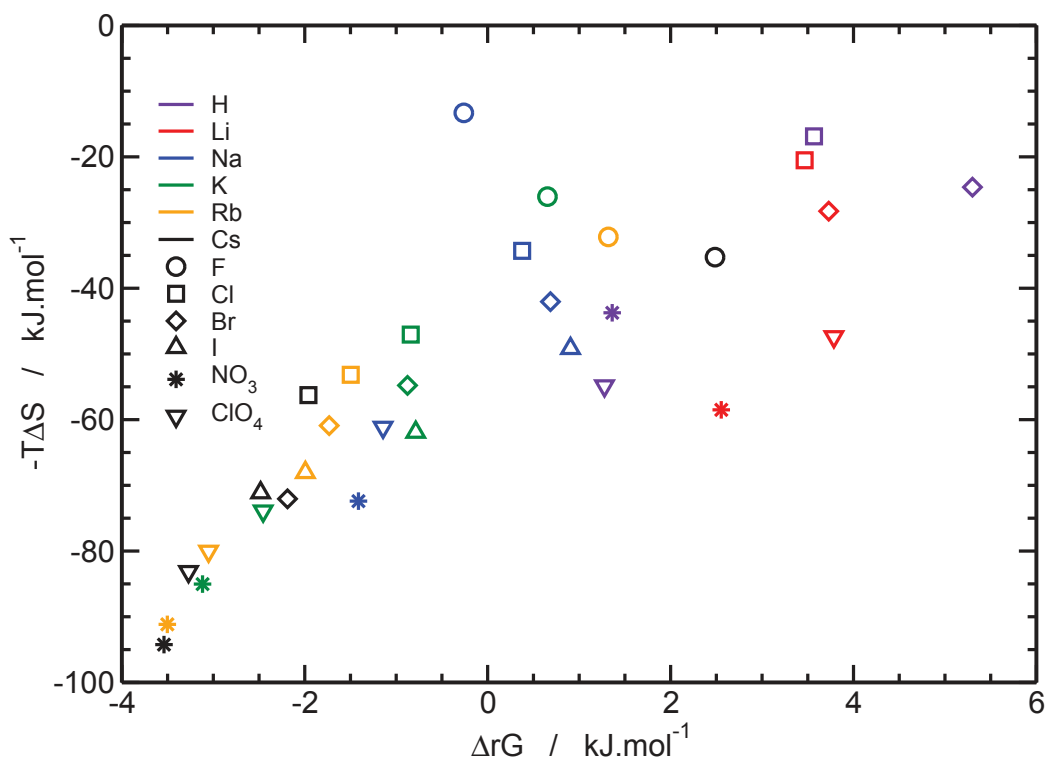


FIGURE 2.3 – Entropie de solvation en fonction de l'enthalpie libre de Gibbs d'association

La figure 2.2 représente l'entropie de solvation en fonction de l'enthalpie libre de Gibbs d'association. On peut constater que les ions nitrates et perchlorates présentent une entropie plus grande que les autres anions. De manière générale, pour les halogénures, plus l'anion et le cation ont un diamètre important, plus l'entropie est importante excepté, pour le fluorure. Cela est en accord avec la théorie de Collins

qui dit que plus un ion a un diamètre important et plus il est chaotrope. On retrouve également le fait que pour Collins les cations cosmotropes sont les cations avec un faible diamètre de Pauling (l'oxonium, le lithium et le sodium). En effet on peut observer que les valeurs des entropies des différents sels d'oxonium, de lithium et de sodium sont plus dispersées que pour les autres alcalins considérés comme des ions chaotropes.

2.3.4 Interprétation des constantes d'association ajustées par l'expression théorique du modèle de Bjerrum (interactions purement électrostatiques)

Afin d'évaluer si les ajustements précédents des constantes d'association sont seulement dus à des effets d'interactions électrostatiques à courte distance, nous présentons ici les résultats de l'évaluation de ces constantes avec l'expression théorique du modèle introduit par Bjerrum.

Nous rappelons que nous considérons que la constante d'association calculée est égale à celle ajustée, nous en déduisons la limite inférieure, $\sigma_{contact}$, de l'intégrale de la formule de Bjerrum. Étant donné que seules les interactions électrostatiques sont prises en compte pour ce calcul, la valeur de $\sigma_{contact}$ déduite n'est pas nécessairement physique. Si cette quantité est comprise entre la distance la plus courte, déduite à partir des rayons cristallographiques des deux ions, d'un côté et de la distance ajustée σ_{\pm} de l'autre, alors les interactions spécifiques entre ces ions ne sont pas nécessairement prises en compte pour les constantes ajustées.

Le tableau 2.5 résume les différents diamètres cationiques calculés grâce au modèle décrit par Bjerrum (2.44). Lorsque l'électrolyte est dissocié, le diamètre cationique de Bjerrum est égal au diamètre cationique calculé avec MSA (la valeur rouge dans le tableau 2.2). Pour les acétates et les fluorures d'alcalin, le diamètre cationique augmente le long de la série comme pour les diamètres calculés avec les formules MSA. Pour les chlorures, bromures, iodures d'alcalin et alcalinoterreux, le

	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	SCN ⁻
H ⁺			4.38	4.72	5.04	3.44	3.44	
Li ⁺	4.14		4.15	4.20	4.81	3.82	4.23	
Na ⁺	4.89	1.95	2.51	2.79	2.98	0.34	0.60	
K ⁺	5.17	3.04	1.38	1.31	1.43	-1.37	-1.33	
Rb ⁺	5.42	3.78	0.65	0.22	-0.30	-1.27	-1.97	
Cs ⁺	5.42	4.39	-0.01	-0.44	-1.04	-1.58	-2.18	
NH ₄ ⁺			2.92	1.93	1.94	0.88	-1.05	2.14
Mg ²⁺	4.56		5.79	6.15	6.3	5.64	6.09	
Ca ²⁺			5.44	5.69	5.88	4.21	5.59	
Sr ²⁺			5.23	5.40	5.68	3.53	5.16	
Ba ²⁺	4.93		4.83	5.10	5.59	2.72	4.63	

TABLE 2.5 – Tableau des diamètres cationiques ajustés à partir de la constante d'association grâce à la formule de Bjerrum (2.44).

diamètre cationique diminue le long de la série comme pour le diamètre calculé par les formules MSA. Pour les nitrates et perchlorates d'alcalin et d'alcalinoterreux, le diamètre cationique diminue le long de la série excepté pour le proton et le lithium.

Pour le proton, le lithium et les alcalinoterreux, le diamètre cationique change peu avec les différents anions et il est toujours supérieur à celui de Pauling. Pour le sodium, le potassium, le rubidium et le césium, le diamètre cationique varie largement. Plus le numéro atomique augmente et plus le diamètre cationique calculé est négatif. Ces valeurs ne sont pas physiques et donc l'interaction n'est pas qu'électrostatique.

Le diamètre de l'ammonium est toujours plus petit que le diamètre de Pauling, excepté pour le chlorure. Chaque diamètre négatif correspond à un diamètre plus petit que le diamètre hydraté calculé avec les formules MSA.

Le tableau 2.6 résume le rapport du diamètre cationique calculé à partir de la constante d'association grâce à la formule de Bjerrum (2.44) sur le diamètre MSA de ce même cation lorsqu'il n'y a pas d'association (diamètre non-hydraté). Pour le proton, le lithium, et les alcalinoterreux, ce rapport est proche de 1 ce qui signifie que l'association est principalement due aux interactions électrostatiques. En effet,

	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	SCN ⁻
H ⁺			0.95	0.98	1.00	0.86	0.87	
Li ⁺	0.95		0.95	0.96	1.00	0.93	0.97	
Na ⁺	1.00	0.67	0.77	0.80	0.83	0.19	0.28	
K ⁺	1.00	0.78	0.49	0.47	0.5	-0.69	-1.43	
Rb ⁺	1.00	0.84	0.25	0.10	-0.16	-8.47	2.53	
Cs ⁺	1.00	0.91	-0.005	-0.26	-0.78	-16.46	2.02	
NH ₄ ⁺			1.00	0.91	0.80	0.69	-7.5	0.94
Mg ²⁺	1.18		1.01	1.00	1.00	1.01	1.01	
Ca ²⁺			1.01	1.00	1.00	1.03	1.01	
Sr ²⁺			1.01	1.01	1.00	1.03	1.02	
Ba ²⁺	1.02		1.01	1.01	1.00	1.19	1.02	

TABLE 2.6 – Rapport du diamètre cationique calculé à partir de la constante d'association grâce à la formule de Bjerrum (2.44) sur le diamètre cationique du même cation calculé par les formules MSA sans association.

le diamètre cationique calculé par la formule de Bjerrum (2.44) est très proche du diamètre cationique calculé par les formules MSA. L'association pour le sodium, le potassium, le rubidium et le césium n'est pas due qu'à des interactions électrostatiques excepté pour les sels d'acétate. Pour le fluorure, plus le numéro atomique augmente et plus l'association est principalement électrostatique. Les différents rapports négatifs pour le potassium, le rubidium et le césium correspondent à des diamètres cationiques plus petits que les diamètres de Pauling. Pour le perchlorate de rubidium et de césium, le rapport est positif mais les deux diamètres cationiques, calculés avec les formules MSA et la formule de Bjerrum, sont négatifs. L'association pour le nitrate et le perchlorate, plus que pour les autres anions, semble être différente d'une simple interaction électrostatique. Cela est probablement dû au fait que ces deux anions sont des anions poly-atomiques.

Généralement, le rapport des deux diamètres cationiques, calculé avec MSA et avec la formule de Bjerrum, est proche de 1 ce qui implique que l'introduction de la constante d'association est équivalente à réduire artificiellement la taille du diamètre ionique. Cela permet de justifier notre étude. Afin de calculer le coefficient d'activité d'un ion dans une solution de mélange, il est dans notre intérêt de choisir comme

diamètre cationique le plus grand diamètre pour chacun des cations étudiés.

2.3.5 Représentation des calculs AMSA

Exemple des sels de sodium :

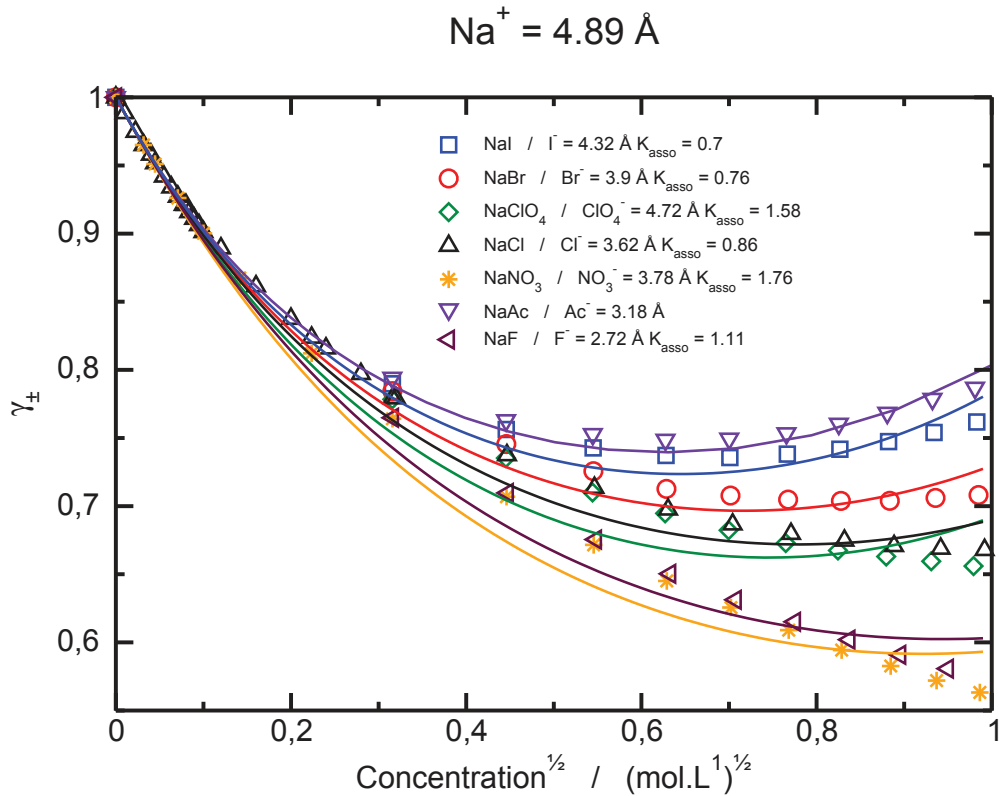


FIGURE 2.4 – Le coefficient d'activité LR moyen des sels de sodium en fonction de la racine carrée de la concentration molaire totale. Les symboles représentent les valeurs des expériences alors que les lignes correspondent à l'approche MSA.

La figure 2.4 représente le coefficient d'activité moyen de différents sels de sodium en fonction de la racine carrée de la concentration molaire totale en sel. Les données expérimentales ont été extraites des références [90, 92]. Comme décrit précédemment, pour chaque sel de sodium, le diamètre cationique a été ajusté afin de reproduire les données expérimentales en fixant le diamètre anionique au diamètre de Pauling (*cf.*

Tab. 2.1). Le tableau 2.2 résume les différents diamètres cationiques pour chaque sel d'alcalin et d'alcalinoterreux. Puis, le diamètre le plus hydraté, le plus grand représenté en rouge, a été choisi comme référence. Finalement, la constante d'association a été ajustée afin de reproduire au mieux les données expérimentales. Les constantes d'association sont résumées dans le tableau 2.4. Le meilleur ajustement est toujours lorsqu'il n'y a pas d'association. L'association permet d'avoir un sens physique lorsque le diamètre calculé par les formule MSA est inférieur au diamètre de Pauling mais l'ajustement obtenu est moins précis. Jusqu'à 10^{-2} mol·L⁻¹ l'ensemble des courbes sont superposées, cela est dû à la loi limite décrite par Debye et Hückel [70]. Dans cette partie de la courbe, les principales interactions sont électrostatiques. Le chlorure de sodium et le perchlorate de sodium présentent un coefficient d'activité très proche tout comme le fluorure de sodium et le nitrate de sodium. La différence dans ces constantes d'association est due à la différence du diamètre anionique de chaque anion. Le chlorure de sodium, le bromure de sodium et l'iodure de sodium sont associés de façon similaire, leurs constantes d'associations sont très proches. Plus l'association est importante et plus les différences entre les données expérimentales et les courbes calculées avec les formules AMSA (MSA associé) sont important.

Le même graphique a été tracé pour l'ensemble des sels d'alcalins et d'alcalinoterreux (*cf.* Annexe A) et les résultats de tous ces sels ont été résumés dans le tableau 2.3.

Exemple des sels d'acétate et de bromure :

Afin de comprendre l'influence des anions sur l'association, les coefficients d'activité moyen des sels d'acétate et de bromure pour l'ensemble des cations (alcalin et alcalinoterreux) ont été tracés. Les données expérimentales ont été extraites à partir des références [90, 91, 92]. L'échelle des ordonnées pour l'ensemble de ces quatre graphiques est commune de manière à mettre en avant la présence de deux blocs pour chacun des deux anions. Le premier regroupe l'ensemble des alcalins en un

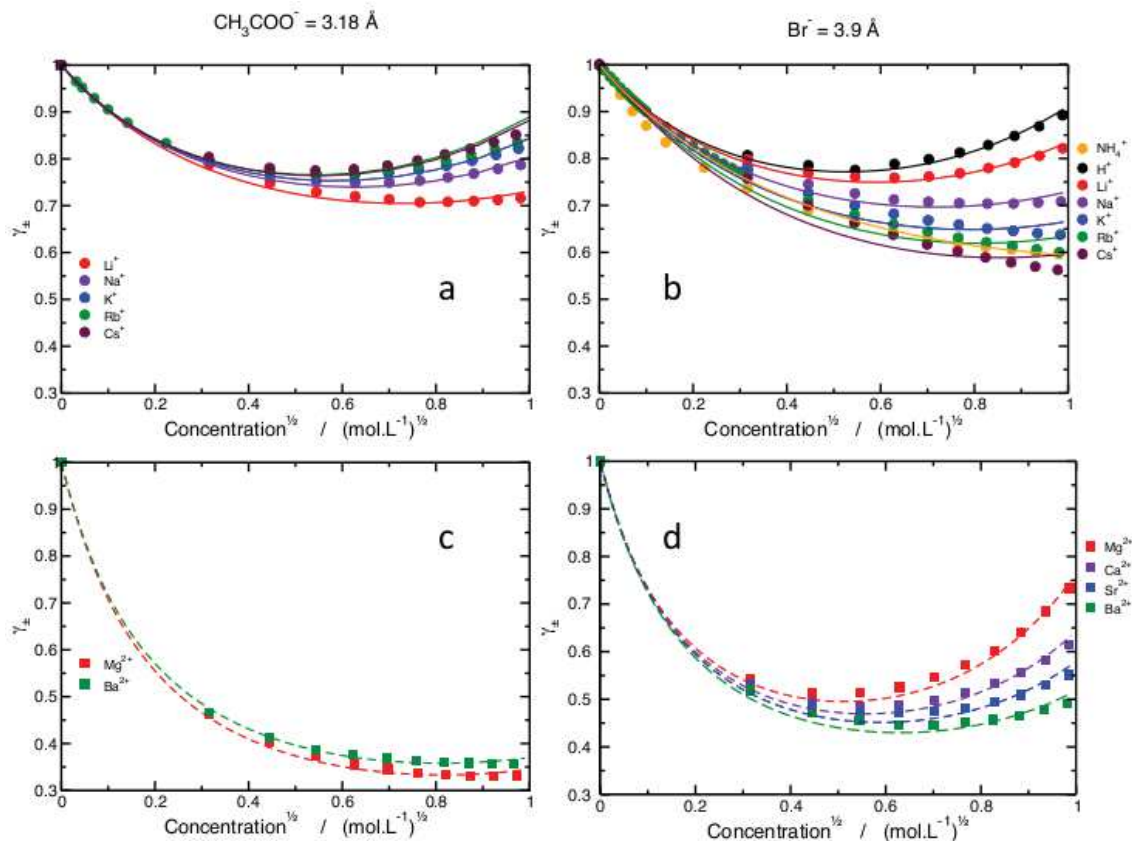


FIGURE 2.5 – Le coefficient d'activité moyen des sels d'acétate d'alcalin (a), de bromure d'alcalin (b), acétate d'alcalinoterreux (c) et bromure d'alcalinoterreux (d) en fonction de la racine carrée de la concentration molaire totale. Les symboles représentent les valeurs des expériences alors que les lignes correspondent à l'approche MSA.

bloc supérieur alors que le deuxième bloc regroupe l'ensemble des alcalinoterreux en un bloc inférieur. En fonction de l'anion, ces blocs sont plus ou moins étendus. En effet, l'ensemble des coefficients d'activité moyens des différents sels d'acétate d'alcalin sont concentrés autour de la valeur $0,8 \pm 0,1$ alors que pour les sels de bromure d'alcalin sont un peu plus étalés, compris entre 0,6 et 0,9. C'est un effet de la charge qui augmente l'attraction des ions divalents avec un anion et donc diminue le coefficient d'activité. Tout comme pour le bloc supérieur des alcalins, le bloc inférieur des alcalinoterreux présente un élargissement du bloc en fonction de l'anion considéré. En effet, bien que la figure 2.5 c) ne présente que les coefficients

d'activité moyens des sels d'acétate de magnésium et d'acétate de baryum on peut supposer que les coefficients d'activité de l'acétate de calcium et de l'acétate de strontium seront compris entre ceux de l'acétate de magnésium et de l'acétate de baryum car ces deux éléments encadrent le calcium et le baryum. On peut également constater que le bloc inférieur des alcalinoterreux de l'acétate est nettement plus bas que celui du bromure. En effet, les coefficients d'activité moyens des sels d'acétate d'alcalinoterreux sont concentrés autour de la valeur de $0,35$ à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ alors que les coefficients d'activité moyens des sels de bromure d'alcalinoterreux sont compris entre les valeurs $0,5$ et $0,7$. En superposant le bloc supérieur des alcalins et le bloc inférieur des alcalinoterreux on peut s'apercevoir que dans le cas de l'acétate ces deux blocs sont bien séparés contrairement aux deux blocs du bromure. On peut également observer que pour les différents coefficients d'activités moyens des différents sels de bromure d'alcalin et d'alcalinoterreux sont ordonnés suivant leur numéro atomique, excepté pour l'ammonium car c'est un ion poly-atomique, alors que les différents sels d'acétate d'alcalins ou d'alcalinoterreux sont ordonnés dans l'ordre inverse de leur numéro atomique.

Jusqu'à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ l'ensemble des sels d'alcalins présentent le même coefficient linéaire, représentatif des sels $1:1$ (1 cation pour 1 anion), ce qui correspond à la loi limite décrite par Debye et Hückel. Comme les sels d'alcalins, les sels d'alcalinoterreux présentent un coefficient linéaire spécifique, représentatif des sels $1:2$.

L'ensemble des sels d'acétate d'alcalin ne sont pas associés, excepté l'acétate de lithium ainsi que l'acide acétique. En effet c'est un acide faible donc partiellement associé. Plus le sel d'acétate d'alcalin est associé et plus la valeur du coefficient d'activité moyen sera faible. À l'inverse, pour les sels d'acétate d'alcalin non associés, plus le cation sera gros et plus la valeur du coefficient d'activité moyen sera important. Cet écart est dû exclusivement au diamètre du cation. L'ammonium est différent parce que c'est un cation poly-atomique, ce qui explique pourquoi la courbe du coefficient d'activité moyen du bromure d'ammonium est différente des autres sels de bromure d'alcalin ou d'alcalinoterreux.

2.3.6 Mélange de solutions électrolytiques

La théorie proposée a été testée dans le cas des électrolytes en mélange.

Le mélange NH_4Cl - HCl :

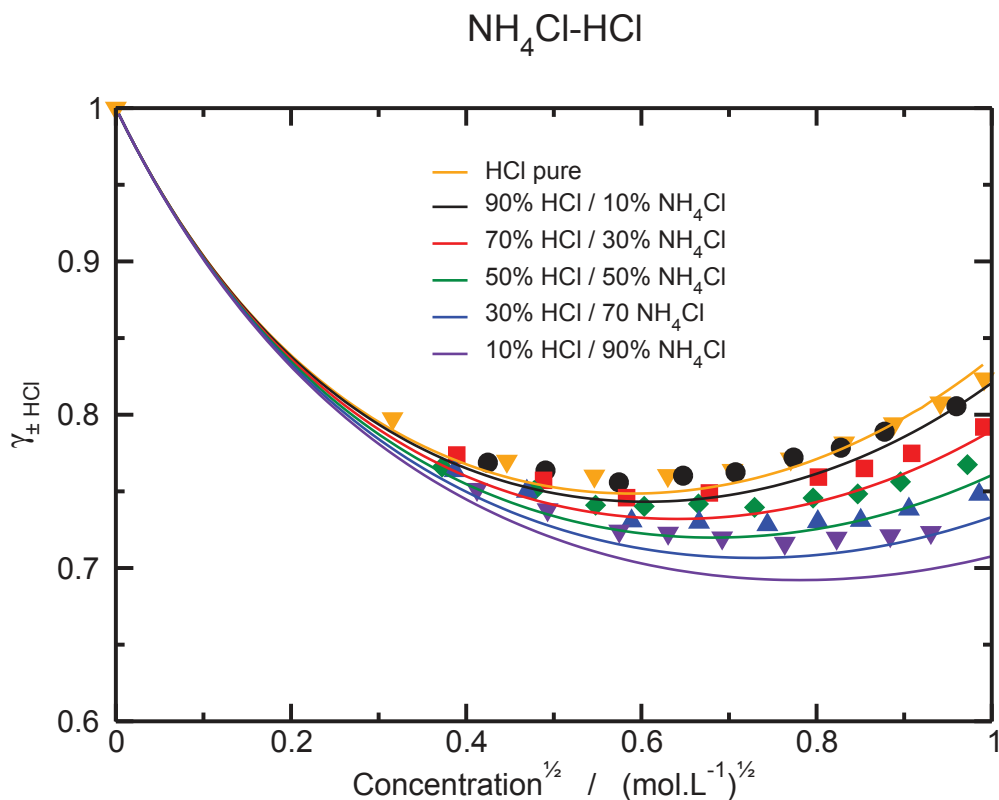


FIGURE 2.6 – Le coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique dans le mélange HCl - NH_4Cl en fonction de la racine carrée de la concentration molaire totale en chlorure. Les symboles représentent les valeurs des expériences alors que les lignes correspondent à l'approche MSA.

La figure 2.6 représente le coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique dans un mélange HCl - NH_4Cl en fonction de la racine carrée de la concentration molaire totale en chlore. Les données expérimentales ont été extraites de la référence [109]. Les diamètres cationiques et les constantes d'association des différents sels,

l'acide chlorhydrique et le chlorure d'ammonium, ont été résumés dans les tableaux 2.3 et 2.4 respectivement.

Ce mélange de sels a été choisi parce que le chlorure d'ammonium, dans cette étude, n'est pas associé alors que l'acide chlorhydrique est légèrement associé. Les courbes calculées respectent l'ordre des taux d'acide chlorhydrique et de chlorure d'ammonium. La courbe de l'acide chlorhydrique présente le meilleur ajustement de l'ensemble des courbes calculées. Le coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique des différentes courbes de mélange sont toujours sous-estimé. Plus le mélange d'acide chlorhydrique-chlorure d'ammonium est composé par de l'acide chlorhydrique et plus l'ajustement des courbes des coefficients d'activité moyens de l'acide chlorhydrique est bon. Peut-être y a-t-il un problème avec l'offset des données expérimentales de l'ensemble des différents taux de mélange parce que les mesures pour le taux d'acide chlorhydrique de 90% et de 10% de chlorure d'ammonium sont égales à celles de l'acide chlorhydrique pur. La différence entre les données expérimentales et les courbes calculées est assez faible. La loi limite est respectée de 0 à 10^{-2} mol·L⁻¹.

Le mélange NaCl-LiCl :

La figure 2.7 représente le coefficient d'activité pour le chlorure de lithium (a) et le chlorure de sodium (b) dans un mélange NaCl-LiCl en fonction de la racine carrée de la concentration molaire totale en chlorure. Les données expérimentales ont été extraites à partir de la référence [110]. Les différents pourcentages exprimés correspondent à la fraction massique de chaque sel.

Ce mélange de chlorure de lithium et de chlorure de sodium a été choisi parce qu'il présente deux associations (Tab. 2.4) et un contre-ion en commun ce qui simplifie les calculs. Les diamètres cationiques et anioniques ont été résumés dans les tableaux 2.3 et 2.1 respectivement.

L'ordre des différentes courbes calculées pour les deux graphiques respecte l'ordre des données expérimentales. La loi limite est toujours respectée, pour le chlorure de lithium et de sodium, puis les courbes calculées sous-estiment le coefficient d'activité

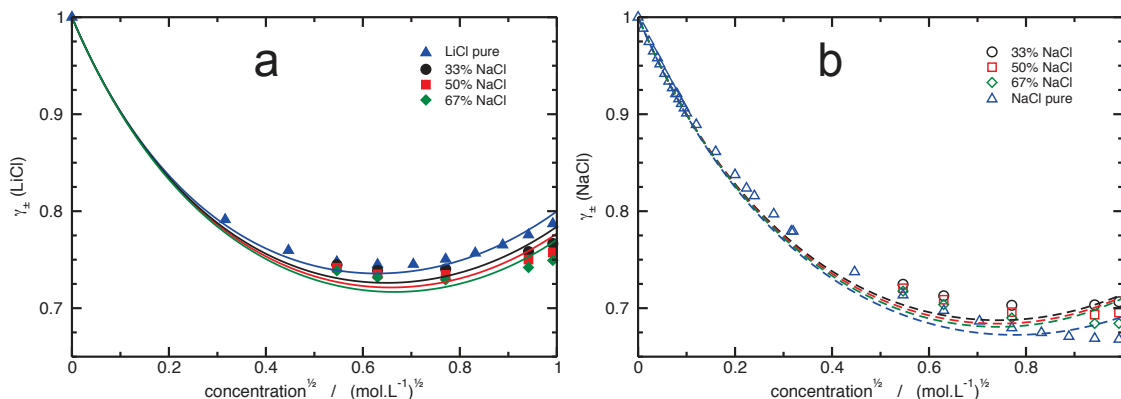


FIGURE 2.7 – Le coefficient d'activité moyen du chlorure de lithium (a) et du chlorure de sodium (b) dans le mélange NaCl-LiCl en fonction de la racine carrée de la concentration molaire totale en chlorure. Les symboles pleins représentent les mesures du coefficient d'activité moyen du chlorure de lithium et les symboles vides représentent les mesures du coefficient d'activité moyen du chlorure de sodium. Les symboles représentent les valeurs des expériences alors que les lignes correspondent à l'approche MSA.

moyen avant de le sur-estimer à la fin du graphique. Quelque soit le taux de chlorure de sodium, le coefficient d'activité moyen calculé pour le chlorure de lithium est meilleur que celui calculé pour le chlorure de sodium. Le modèle AMSA permet de calculer et prédire le coefficient d'activité pour un système ternaire, un mélange de deux sels dans une phase aqueuse, avec à peu près la même précision que pour les électrolytes pur.

2.4 Lois de Mélange

Dans cette partie, nous allons tester la validité de deux lois de mélange ³, la relation de Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR) et la relation de M^cKay-Perring simplifiée (MKPS). Elles sont très utilisés dans les cas du génie chimique.

³. permettant de prédire la thermodynamique d'un mélange d'électrolytes à partir de données sur les électrolytes purs

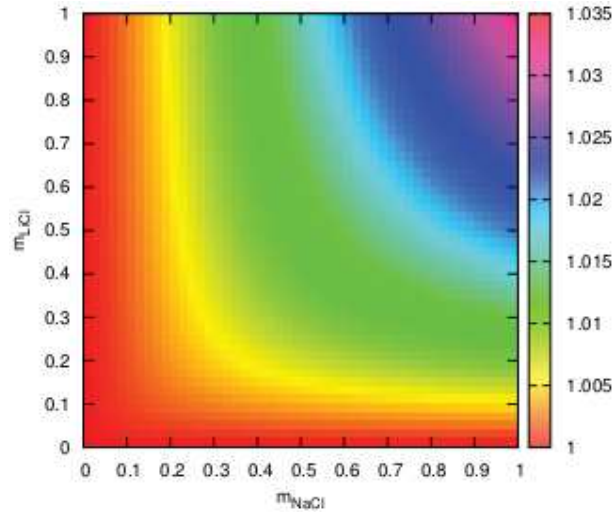


FIGURE 2.8 – La concentration molale en chlorure de lithium en fonction de la concentration molale en chlorure de sodium. Chaque point correspond à la valeur moyenne de la relation ZSR dans le mélange NaCl-LiCl.

2.4.1 Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR)

La relation ZSR est une relation empirique découverte indépendamment par Zdanovskii[111], en 1936, et Stokes et Robinson[112], en 1966, qui s'applique pour un mélange de solutés (d'électrolyte ou non). On l'écrit :

$$\sum_i \frac{m_i}{m_i^0} = 1 \quad (2.52)$$

où m_i est la concentration molale de l'espèce i dans le système ternaire et m_i^0 est la concentration molale de l'espèce i seule dans une solution aqueuse pour une même activité d'eau. L'activité d'eau a été calculé par :

$$\ln a_w = -\phi M_{water} \sum_i m_i \quad (2.53)$$

où a_w est l'activité d'eau, ϕ est le coefficient osmotique de la solution, M_{water} est la masse molaire de l'eau ($18 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) et m_i la molalité de l'espèce i .

La figure 2.8 représente la molalité en chlorure de lithium en fonction de la mo-

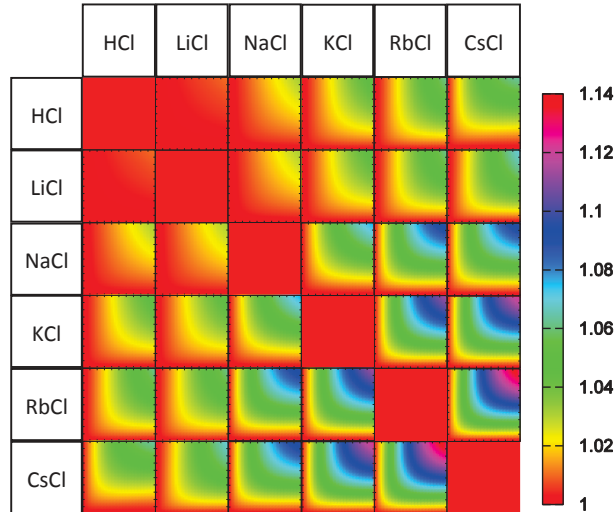


FIGURE 2.9 – Évolution de la relation ZSR pour l'ensemble des chlorures d'alcalin. Chaque case représente la molalité de l'électrolyte de la ligne en fonction de la molalité de l'électrolyte de la colonne.

lalité en chlorure de sodium. Chaque point correspond à la valeur de la relation ZSR dans le mélange NaCl-LiCl, c'est à dire à $\sum_i \frac{m_i}{m_i^0}$. La valeur de chaque point est égale ou supérieure à 1. La relation ZSR est rigoureusement valide lorsque la valeur de la relation ZSR vaut 1 ce qui implique que cette relation est valide uniquement pour des solutions diluées. La figure 2.8 est asymétrique. Cette dissymétrie est due à la différence entre les deux constantes d'association du chlorure de lithium et de sodium. Plus la constante d'association est importante et plus il y a de paires associées et plus la relation ZSR devient rapidement invalide. Considérant l'incertitude de manipulation, la relation ZSR peut être considérée comme juste pour le mélange de chlorure de lithium et de chlorure de sodium. Rowland et May [113] ont identifié une large gamme de système ternaire, un mélange de deux sels dans une solution aqueuse, où la relation ZSR n'est pas vérifiée.

La figure 2.9 représente l'évolution de la relation ZSR pour l'ensemble des chlorures d'alcalin. La valeur de la relation ZSR est forcément égale à 1 sur la diagonale. En effet, la diagonale correspond à une solution binaire (le sel de chlorure en milieu aqueux) ce qui impose que le rapport des concentrations molales à activité d'eau

constante est égale à 1. On peut constater que plus la constante d'association est importante pour les deux sels et plus la relation ZSR est invalide. Cependant, cette relation est toujours valide lorsqu'une solution ou les deux solutions sont diluées. On peut constater que dans le mélange d'acide chlorhydrique - chlorure de lithium la relation ZSR est valide sur l'ensemble des concentrations molales. Cela est dû au fait que ces deux sels présentent la même valeur de constante d'association (résumé dans le tableau 2.4).

2.4.2 M^cKay-Perring

Relations utilisées

À partir de la relation Schwartz et en intégrant sur a_w , M^cKay et Perring ont proposé l'égalité suivante [114, 115] :

$$\left. \frac{\partial \ln a_1}{\partial n_w} \right)_{n_1, n_2} = \left. \frac{\partial \ln a_w}{\partial n_1} \right)_{n_1, n_w} \quad (2.54)$$

D'après de nombreux continuateurs [116, 117, 118, 119, 120, 121, 122], cela implique la relation de M^cKay-Perring simplifiée (MKPS) et que nous allons tester :

$$\gamma_i = \frac{m_i^0 \gamma_i^0}{m_1 + m_2} \quad (2.55)$$

où m_i^0 et γ_i^0 sont respectivement la concentration molale et le coefficient d'activité moyen du sel i dans le système binaire si i est seul avec le solvant avec une même activité d'eau (a_w).

L'intérêt de cette relation de MKPS est qu'elle permet de calculer les γ_i des mélanges en connaissant les γ_i^0 des solutions pures. On note que Vdovenko et Rjazonov n'ont pas l'air d'être d'accord avec M^cKay et Perring sur la relation générale. L'équation (2.55) correspond en fait à une loi de Raoult [122, 123] à a_w donnée en

solvant continu. En effet, nous pouvons réécrire l'équation (2.55) comme :

$$m_i \gamma_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2} m_i^0 \gamma_i^0 = x_i m_i^0 \gamma_i^0 \quad (2.56)$$

d'où

$$a_{\text{mélange}}^i = a_{\text{pure}}^i x_i \quad (2.57)$$

Cela a été remarqué par Wang notamment sans être réellement exploité microscopiquement. Lorsque que $x_i \rightarrow 1$ alors la relation de M^cKay-Perring devient vraie. On peut généraliser l'équation (2.56) pour des mélanges d'électrolytes.

$$m_i \gamma_i = \frac{\nu_i m_i}{\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2} m_i^0 \gamma_i^0 \quad (2.58)$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i . Cependant lorsque les électrolytes ne sont pas semblables on n'a pas :

$$\nu^1 = \nu^2 \quad (\Rightarrow \nu_+^1 = \nu_+^2 \quad \text{et} \quad \nu_-^1 = \nu_-^2) \quad (2.59)$$

Donc l'équation (2.58) n'a pas de raison d'être vraie. Afin de vérifier que l'équation (2.57) n'est pas vraie, nous avons calculé la valeur du coefficient d'activité moyen d'un électrolyte, $\gamma_{\pm i}$, dans un mélange de deux électrolytes pour trois molalités différentes ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Les électrolytes ont été sélectionnés par rapport à trois critères : leur constante d'association, leur contre-ion et la charge du cation.

Loi des solutions diluées

La figure 2.10 représente le rapport de l'activité de l'électrolyte i dans le mélange ternaire par l'activité du même l'électrolyte pur en solution à la même activité d'eau, en fonction de la fraction molaire de l'électrolyte pour une concentration molale de $0,1 \text{ m}$. L'indice 1 réfère au premier électrolyte du mélange ternaire alors que l'indice

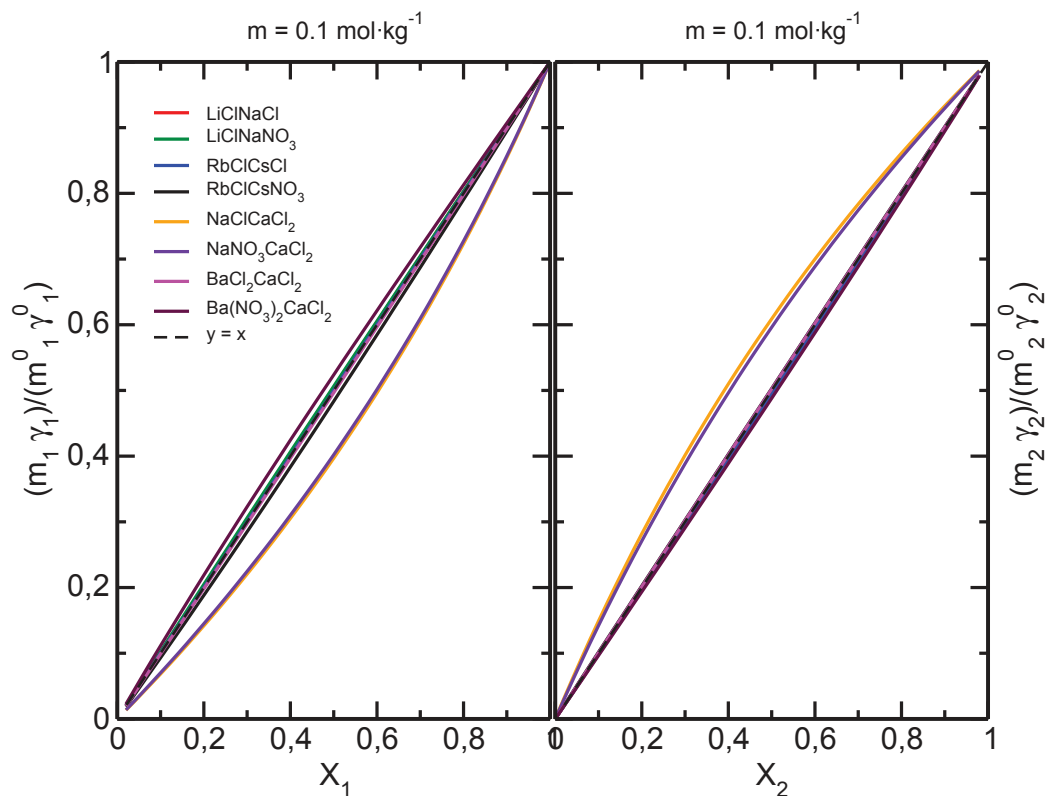


FIGURE 2.10 – Rapport de l'activité de l'électrolyte i dans le mélange ternaire par l'activité du même électrolyte pur en solution à la même activité d'eau, en fonction de la fraction molaire de l'électrolyte pour une concentration molale de 0,1 m.

2 réfère au deuxième électrolyte. Si la relation de M^cKay-Perring est vraie alors les courbes doivent suivre une droite d'équation $y = x$, comme indiqué par l'équation (2.56). On constate que l'ensemble des courbes respecte la relation de M^cKay-Perring excepté pour deux mélanges d'électrolytes (NaCl-CaCl₂ et NaNO₃-CaCl₂). Ces deux électrolytes sont les seuls à présenter une dissymétrie de la charge cationique. Cela nous permet de vérifier que lorsque les ν_i ne sont pas identique la relation de M^cKay-Perring n'est plus vraie. Les calculs présentés sur la figure 2.10 ont été réalisés pour une solution relativement diluée. C'est pourquoi, afin de révéler les écarts à l'idéalité, ces mêmes calculs ont été réalisés avec une concentration molale totale en électrolyte

de $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ comme représenté dans la figure 2.11.

On peut montrer que les électrolytes symétriques suivent la loi de MKPS lorsque la concentration est peu importante en raison de la loi limite de Debye-Hückel. L'expression du coefficient d'activité (2.5) d'un ion i peut en effet être exprimé suivant :

$$\ln \gamma_{i_\alpha} = -A z_{i_\alpha} \sqrt{I} \quad (2.60)$$

où z_{i_α} est la charge i de l'électrolyte α . Pour un coefficient d'activité moyen on a :

$$\ln \gamma_\alpha = \frac{1}{\nu_{+\alpha} + \nu_{-\alpha}} \sum_{i_\alpha} \nu_{i_\alpha} \ln \gamma_{i_\alpha} \quad (2.61)$$

avec ν_{i_α} le coefficient stœchiométrique de l'ion i de l'électrolyte α , et I est la force ionique qui s'exprime comme :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{i_\alpha} z_{i_\alpha}^2 C_{i_\alpha} \quad (2.62)$$

avec C_{i_α} la concentration de l'ion i de l'électrolyte α . Cependant comme tous les calculs de McKay-Perring sont effectués en molalité, il convient de transformer la molarité en molalité suivant :

$$C_{i_\alpha} = m_{i_\alpha} \rho \quad (2.63)$$

Cependant, on peut développer le terme m_{i_α} comme :

$$m_{i_\alpha} = \nu_{i_\alpha} m_\alpha \quad (2.64)$$

Ce qui nous permet de redéfinir la force ionique comme

$$I = \frac{\rho}{2} \sum_{\alpha} \sum_{i_\alpha} z_{i_\alpha} \nu_{i_\alpha} m_\alpha \quad (2.65)$$

En combinant les équations (2.60), (2.61), (2.65) et en posant

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0 \quad (2.66)$$

afin de conserver l'électroneutralité, on peut écrire :

$$\sum_{\alpha} \nu_{i_{\alpha}} z_{i_{\alpha}} = \nu_{+\alpha} z_{+\alpha} (|z_{+\alpha}| + |z_{-\alpha}|) \quad (2.67)$$

ce qui nous permet d'obtenir le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte α :

$$\ln \gamma_{\alpha} = - \frac{A \sqrt{2\rho}}{2(\nu_{+\alpha} + \nu_{-\alpha})} \nu_{+\alpha} z_{+\alpha} (|z_{+\alpha}| + |z_{-\alpha}|) \sqrt{\sum_{\alpha} m_{\alpha} \nu_{+\alpha} z_{+\alpha} (|z_{+\alpha}| + |z_{-\alpha}|)} \quad (2.68)$$

On peut simplifier l'équation (2.68) pour calculer le coefficient d'activité de l'électrolyte α pur dans une solution comme

$$\ln \gamma_{\alpha}^0 = - \frac{A \sqrt{2\rho}}{2(\nu_{+\alpha} + \nu_{-\alpha})} \nu_{+\alpha} z_{+\alpha} (|z_{+\alpha}| + |z_{-\alpha}|) \sqrt{m_{\alpha}^0 \nu_{+\alpha} z_{+\alpha} (|z_{+\alpha}| + |z_{-\alpha}|)} \quad (2.69)$$

Ce qui peut être simplifié en :

$$\ln \gamma_{\alpha}^0 = - \frac{A \sqrt{2\rho m_{\alpha}^0}}{2(\nu_{+\alpha} + \nu_{-\alpha})} \left(\nu_{+\alpha} z_{+\alpha} (|z_{+\alpha}| + |z_{-\alpha}|) \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.70)$$

La relation de M^cKay-Perring se calcule à activité d'eau constante donc grâce à l'équation (2.53) nous pouvons déterminer la concentration molale de l'électrolyte α pur, m_{α}^0 . Au premier ordre le coefficient osmotique, ϕ , tend vers 1 ce qui nous permet de simplifier les expressions. Nous obtenons ainsi :

$$\sum_{i_{\alpha}} \nu_{i_{\alpha}} m_{i_{\alpha}}^0 = \sum_{\alpha} \sum_{i_{\alpha}} \nu_{i_{\alpha}} m_{i_{\alpha}} \quad (2.71)$$

En combinant les équations (2.64) et (2.71) nous obtenons :

$$\sum_{i_\alpha} \nu_{i_\alpha}^2 m_\alpha^0 = \sum_{\alpha} \sum_{i_\alpha} \nu_{i_\alpha}^2 m_\alpha \quad (2.72)$$

d'où

$$m_\alpha^0 = \frac{\sum_{\alpha} \sum_{i_\alpha} \nu_{i_\alpha}^2 m_\alpha}{\sum_{i_\alpha} \nu_{i_\alpha}^2} \quad (2.73)$$

D'après l'équation (2.56) on doit trouver une égalité entre $\ln(m_\alpha^0 \gamma_\alpha^0 X_\alpha)$ et $\ln(m_\alpha \gamma_\alpha)$.

En posant :

$$X_\alpha = \frac{m_\alpha}{\sum_{\alpha} m_\alpha} \quad (2.74)$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \ln(m_\alpha^0 \gamma_\alpha^0 X_\alpha) &= \ln\left(\frac{m_\alpha}{\sum_{\alpha} m_\alpha}\right) + \ln\left(\frac{\sum_{\alpha} \sum_{i_\alpha} \nu_{i_\alpha}^2 m_\alpha}{\sum_{i_\alpha} \nu_{i_\alpha}^2}\right) \\ &- \frac{A\sqrt{2\rho}}{2(\nu_{+\alpha} + \nu_{-\alpha})} \left(\nu_{+\alpha} z_{+\alpha} (|z_{+\alpha}| + |z_{-\alpha}|)\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\sum_{\alpha} \sum_{i_\alpha} \nu_{i_\alpha}^2 m_\alpha}{\sum_{i_\alpha} \nu_{i_\alpha}^2}\right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.75)$$

$$\ln(m_\alpha \gamma_\alpha) = \ln m_\alpha - \frac{A\sqrt{2\rho}}{2(\nu_{+\alpha} + \nu_{-\alpha})} \nu_{+\alpha} z_{+\alpha} (|z_{+\alpha}| + |z_{-\alpha}|) \sqrt{\sum_{\alpha} m_\alpha \nu_{+\alpha} z_{+\alpha} (|z_{+\alpha}| + |z_{-\alpha}|)} \quad (2.76)$$

Lorsque les deux électrolytes du mélange ont la même molécularité et charge, $\nu_{+\alpha} = \nu_{-\alpha} = 1$, et qu'ils sont symétrique ($z_{+\alpha} = z_{-\alpha} = Z$) alors les équations (2.75) et (2.76) peuvent être simplifiées comme :

$$\begin{aligned} \ln(m_\alpha^0 \gamma_\alpha^0 X_\alpha) &= \ln\left(\frac{m_\alpha}{\sum_{\alpha} m_\alpha}\right) + \ln\left(\sum_{\alpha} m_\alpha\right) - \frac{A\sqrt{2\rho}}{4} (Z(2Z))^{\frac{3}{2}} \left(\sum_{\alpha} m_\alpha\right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \ln m_\alpha - A\sqrt{\rho} Z^3 \left(\sum_{\alpha} m_\alpha\right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.77)$$

$$\begin{aligned}
\ln(m_\alpha \gamma_\alpha) &= \ln m_\alpha - \frac{A\sqrt{2\rho}}{4} 2Z^2 \left(\sum_\alpha m_\alpha 2Z^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \ln m_\alpha - A\sqrt{\rho} Z^3 \left(\sum_\alpha m_\alpha \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.78)
\end{aligned}$$

Les équations (2.77) et (2.78) sont égales ce qui implique que la relation de M^cKay et Perring est vraie lorsque les deux électrolytes du mélange sont symétriques et que les charges des ions sont égales. De plus, les activités des ions sont principalement dues à des interactions électrostatiques lorsque la concentration totale en sels est faible.

De la même manière, lorsque les deux électrolytes du mélange ont la même molécularité et charge mais qu'ils sont dissymétriques ($\nu_{i_\alpha} = \nu_i$ et $z_{i_\alpha} = z_i$) alors les équations (2.75) et (2.76) peuvent être simplifiées comme :

$$\begin{aligned}
\ln(m_\alpha^0 \gamma_\alpha^0 X_\alpha) &= \ln \left(\frac{m_\alpha}{\sum_\alpha m_\alpha} \right) + \ln \left(\sum_\alpha m_\alpha \right) \\
&\quad - \frac{A\sqrt{2\rho}}{2(\nu_{+\alpha} + \nu_{-\alpha})} \left(\nu_{+\alpha} z_{+\alpha} (|z_{+\alpha}| + |z_{-\alpha}|) \right)^{\frac{3}{2}} \left(\sum_\alpha m_\alpha \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \ln \left(m_\alpha \right) - \\
&\quad \frac{A\sqrt{2\rho}}{2(\nu_{+\alpha} + \nu_{-\alpha})} \left(\nu_{+\alpha} z_{+\alpha} (|z_{+\alpha}| + |z_{-\alpha}|) \right)^{\frac{3}{2}} \left(\sum_\alpha m_\alpha \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.79)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln(m_\alpha \gamma_\alpha) &= \ln \left(m_\alpha \right) - \\
&\quad \frac{A\sqrt{2\rho}}{2(\nu_{+\alpha} + \nu_{-\alpha})} \left(\nu_{+\alpha} z_{+\alpha} (|z_{+\alpha}| + |z_{-\alpha}|) \right)^{\frac{3}{2}} \left(\sum_\alpha m_\alpha \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.80)
\end{aligned}$$

Les équations (2.79) et (2.80) sont égales ce qui implique que la relation MKPS est vraie lorsque les deux électrolytes du mélange sont symétriques mais que les charges des ions sont différentes. De plus, les activités des ions sont principalement dues à des interactions électrostatiques lorsque la concentration totale en sels est

faible. On comprend ainsi la figure 2.10. L'accord avec MKPS est très bon pour la plupart des électrolytes, car c'est une conséquence directe de Debye-Hückel. En revanche, pour la même raison, l'accord est modéré pour NaCl-CaCl_2 et $\text{NaNO}_3\text{-CaCl}_2$ car ce sont les deux seuls mélanges avec des charges différentes. En conclusion, MKPS est vraie à faibles concentrations (régime de Debye-Hückel) si les deux électrolytes ont la même charge, qu'ils soient symétrique ou non.

Loi des solutions concentrées

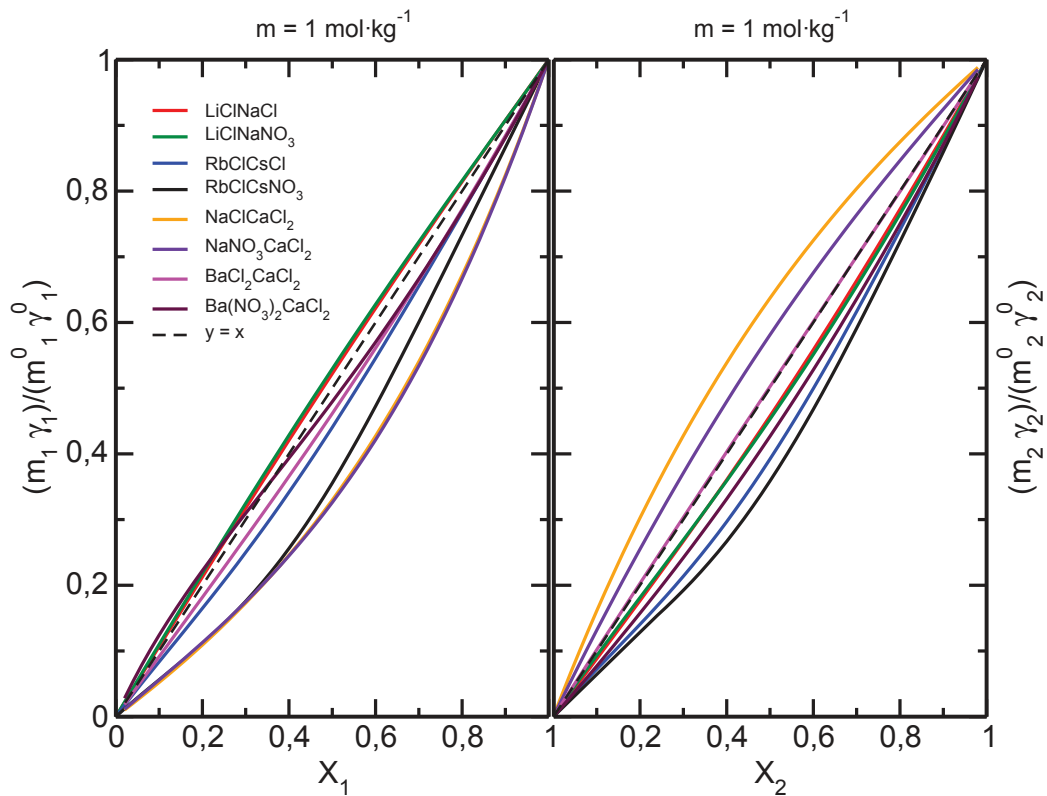


FIGURE 2.11 – Rapport de l'activité de l'électrolyte i dans le mélange ternaire par l'activité du même l'électrolyte pur en solution à la même activité d'eau, en fonction de la fraction molaire de l'électrolyte pour une molalité de $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

La figure 2.11 représente le rapport de l'activité de l'électrolyte i dans le mélange

ternaire par l'activité du même électrolyte pur en solution à la même activité d'eau, en fonction de la fraction molaire de l'électrolyte pour une molalité de $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Comme précédemment, L'indice 1 correspond au premier électrolyte du mélange ternaire alors que l'indice 2 correspond au deuxième électrolyte. Si la relation de M^cKay-Perring est vraie alors les courbes doivent suivre une droite d'équation $y = x$, comme indiqué par l'équation (2.56). Cette fois-ci, on constate que les écarts à l'idéalité sont plus marqués. Les courbes des différents mélanges d'électrolytes sont relativement proches de la valeur théorique, comme précédemment, excepté pour le mélange RbCl-CsNO₃. On peut relever le comportement atypique du Ba(NO₃)₂ dans le mélange Ba(NO₃)₂-CaCl₂ qui sur-estime le rapport de son activité dans le mélange par son activité en solution pure pour une fraction molaire faible alors qu'après une fraction molaire d'environ 0,35 il sous-estime ce même rapport. Un autre comportement atypique est celui du CaCl₂ dans le mélange BaCl₂-CaCl₂ qui respecte parfaitement la relation de M^cKay-Perring. À partir des figures 2.10 et 2.11 on peut constater que la nature du contre-ion n'a que peu d'influence sur la relation de M^cKay-Perring et que seulement sa charge est importante.

La figure 2.12 représente le coefficient d'activité moyen du premier électrolyte des différents mélanges calculé par la relation MKPS (2.55) ainsi que le coefficient d'activité moyen du premier électrolyte des différents mélanges calculé par les formules MSA en fonction de la fraction molaire du premier électrolyte pour différentes concentrations. On peut constater que plus la concentration augmente et plus l'écart entre les coefficients d'activité moyens calculés sont importants. Pour un même électrolyte, quelque soit le second électrolyte, les coefficients d'activité moyens convergent vers une valeur commune. Cela est dû au fait que le premier électrolyte tend vers une fraction molaire de 1 ce qui signifie que la solution de mélange tend vers une solution contenant que le premier électrolyte, solution pure. L'écart entre les coefficients d'activité calculés suivant la relation MKPS et ceux par les formules MSA est particulièrement important pour les deux mélanges NaCl-CaCl₂ et NaNO₃-CaCl₂ comme observé sur la figure 2.10. On peut également constater que lorsque le

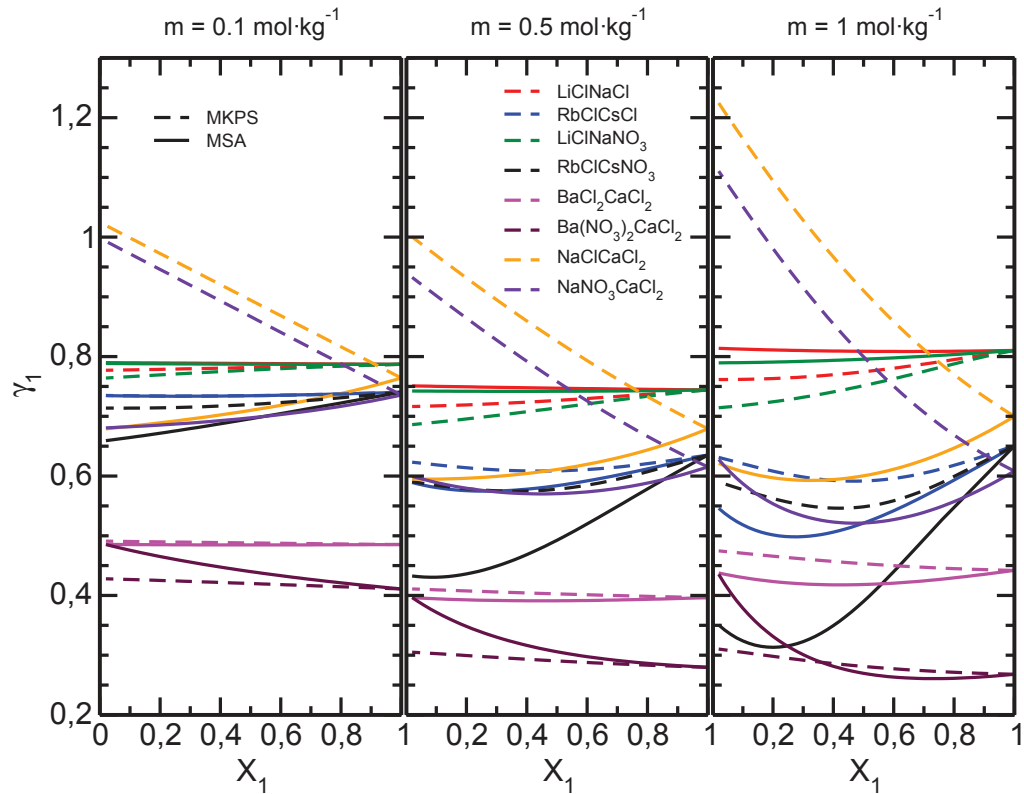


FIGURE 2.12 – Coefficient d'activité moyen du premier électrolyte des différents mélanges calculé par la relation MKPS (2.55), courbe en trait pointillé, ainsi que le coefficient d'activité moyen du premier électrolyte des différents mélanges calculé par les formules MSA (courbe en trait plein) en fonction de la fraction molaire du premier électrolyte pour différentes concentrations.

coefficient d'activité moyen du premier électrolyte, calculé suivant la relation MKPS, est supérieur à celui calculé par les formules MSA alors le rapport de l'activité de l'électrolyte i dans le mélange ternaire par l'activité du même l'électrolyte pur en solution à la même activité d'eau est sous-estimé par rapport à la valeur théorique et inversement lorsque le coefficient d'activité moyen du premier électrolyte calculé suivant la relation MKPS est inférieur à celui calculé par les formules MSA. On peut démontrer que :

$$\frac{m_1 \gamma_1}{m_1^0 \gamma_1^0} < X_1 \quad (2.81)$$

$$\Rightarrow m_1 \gamma_1 < X_1 m_1^0 \gamma_1^0 \quad (2.82)$$

$$\Rightarrow \gamma_1 < \frac{m_1^0 \gamma_1^0}{m_1 + m_2} \quad (2.83)$$

$$\Rightarrow \gamma_1(\text{MSA}) < \gamma_1(\text{M}^c\text{Kay} - \text{Perring}) \quad (2.84)$$

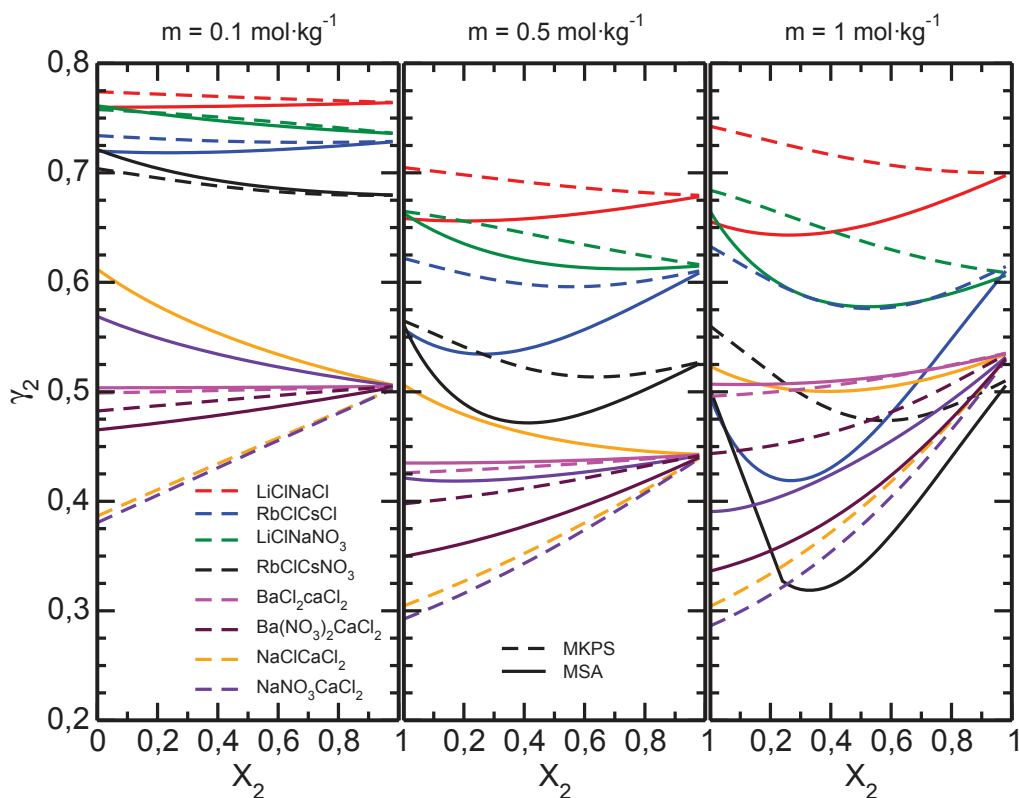


FIGURE 2.13 – Coefficient d'activité moyen du second électrolyte des différents mélanges calculé par la relation (2.55), courbe en trait pointillé, ainsi que le coefficient d'activité moyen du second électrolyte des différents mélanges calculé par les formules MSA (courbe en trait plein) en fonction de la fraction molaire du second électrolyte pour différentes concentrations.

La figure 2.13 représente le coefficient d'activité moyen du second électrolyte des différents mélanges calculé par la relation (2.55), courbe en trait pointillé, ainsi que le coefficient d'activité moyen du second électrolyte des différents mélanges calculé par les formules MSA (courbe en trait plein) en fonction de la fraction molaire du

second électrolyte pour différentes concentrations. Comme pour la figure 2.12, plus la concentration augmente et plus l'écart entre les coefficients d'activité moyens calculés sont importants. On peut observer le même phénomène que précédemment, concernant la position du rapport de l'activité de l'électrolyte i dans le mélange ternaire par l'activité du même l'électrolyte pur en solution à la même activité d'eau, en fonction de la position du coefficient d'activité moyen de l'électrolyte suivant si il est calculé par la relation MKPS ou par les formules MSA.

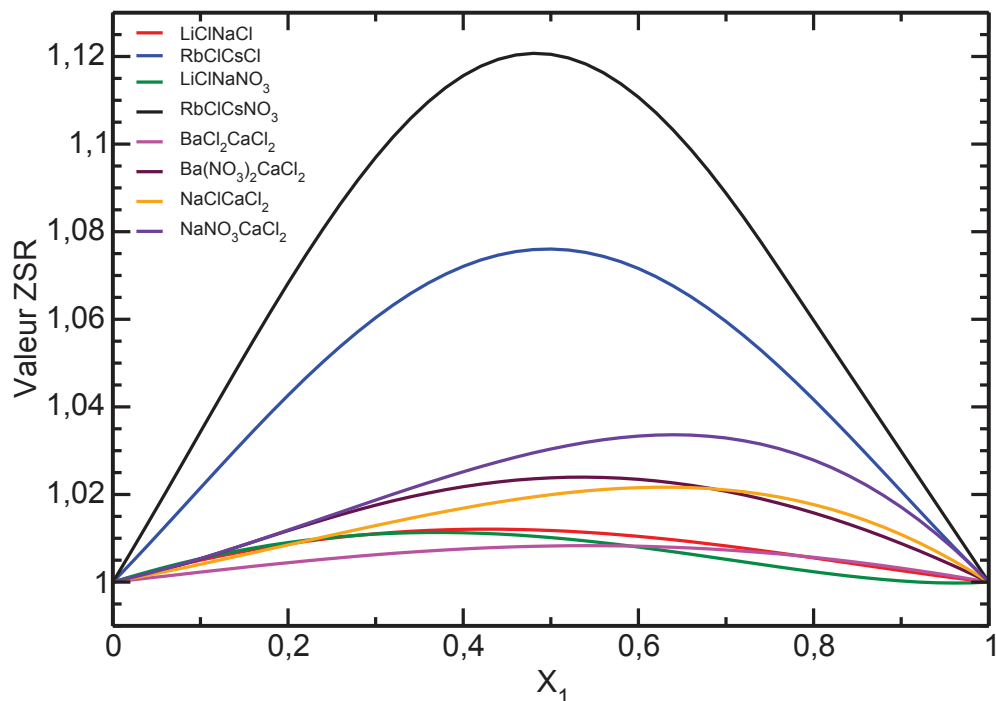


FIGURE 2.14 – Valeur de la relation ZSR (2.52) en fonction de la fraction molaire du premier électrolyte.

La figure 2.14 représente la valeur de la relation ZSR (2.52) en fonction de la fraction molaire du premier électrolyte. On constate que plus la constante d'association est importante (Tab. 2.4) et plus la valeur de la relation ZSR est éloignée de la

valeur théorique de 1. On peut également constater que, pour un même électrolyte étudié par exemple le RbCl, la valeur de la relation de ZSR est également fonction du deuxième électrolyte du mélange, comme décrit dans le paragraphe 2.4.1. Lorsque les deux électrolytes présentent des constantes d'association similaires alors la relation ZSR présente un maximum pour une fraction molaire aux alentours de 0,5. Lorsque le mélange d'électrolyte contient un cation monovalent et un divalent alors la relation ZSR présente un maximum pour une fraction molaire aux environs de 0,65 en cation monovalent. Le LiCl dans le mélange LiCl-NaNO₃ est le seul électrolyte présentant une valeur de ZSR inférieure à 1 lorsque la fraction molaire en LiCl est comprise entre 0,9 et 1 environ. Le BaCl₂ dans le mélange BaCl₂-CaCl₂ présente une valeur de ZSR la plus basse, comparé aux autres mélanges d'électrolyte. Cela explique pourquoi cet électrolyte semble assez bien respecter la relation MKPS, comme tracé sur les figures 2.10 et 2.11.

2.5 Conclusion du chapitre 2

Dans ce chapitre nous avons vu que le modèle MSA permet de calculer les coefficients d'activité moyens des électrolytes purs. La théorie MSA ne nécessite que la taille des ions pour calculer les coefficients d'activité moyens. Dans cette étude, le diamètre de l'anion a été fixé à celui de Pauling alors que le diamètre du cation a été ajusté pour reproduire au mieux les mesures expérimentales. Certains cations présentent des diamètres MSA inférieurs aux diamètres de Pauling ce qui n'a pas de sens physique. Afin de toujours obtenir un diamètre supérieur au diamètre de Pauling, une constante d'association a été ajoutée en prenant comme diamètre du cation celui le plus hydraté. Cette méthodologie permet également de conserver une taille constante pour chaque ion lorsque celui-ci est présent dans un mélange.

À partir des constantes d'association et des diamètres cationiques estimés nous avons pu vérifier la relation de Zdanowskii-Stokes-Robinson (ZSR) et ainsi démontrer que cette relation n'est vérifiée que lorsque les solutions sont peu concentrées. Plus

la constante d'association d'un électrolyte est importante et plus la relation ZSR devient fautive rapidement dans un système ternaire.

Une autre relation donnant le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte dans un système ternaire à partir du coefficient d'activité moyen de ce même électrolyte pur, relation de McKay-Perring (MKP), a également été vérifiée. La charge de chaque cation est un autre paramètre à prendre en compte. En effet, si le système ternaire est constitué d'un cation monovalent et d'un divalent alors la relation MKP n'est vraie que pour des fractions molaires approchant 0 ou 1.

Isotherme d'adsorption du strontium par le nonatitanate de sodium et interprétation

Le calcul a pour limite l'exact ;
l'hypothèse a pour limite l'absolu.

Victor Hugo

Sommaire

3.1 Introduction	84
3.2 Synthèse	84
3.3 Caractérisation	86
3.3.1 Structure chimique élémentaire	86
3.3.2 Structure du matériau	88
3.3.3 Modèle géométrique	91
3.4 Détermination de la constante d'équilibre	92
3.5 Détermination du modèle d'activité du solide	96
3.5.1 Modèle Coulombien à 2D	96
3.5.2 Solution régulière	99
3.5.3 Détermination des interactions dominantes lors de la sorption sur solide	102
3.6 Adsorption du strontium à charge cationique fixée	104

3.6.1	Charge cationique égale à 10^{-2} mol·L ⁻¹	105
3.6.2	Charge cationique égale à 4×10^{-2} mol·L ⁻¹	108
3.7	Influence de la charge cationique sur la cinétique	111
3.8	Conclusion du chapitre 3	117

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les premières étapes du modèle prédictif que nous souhaitons développer pour le génie chimique. La synthèse et les différentes caractérisations du nonatitanate de sodium seront présentées dans un premier temps. Ensuite, les différents modèles permettant de calculer les coefficients d'activité des ions dans le solide seront présentés ainsi que leur calibration sur des mesures expérimentales. Puis, notre modèle sera calibré et vérifié sur des mesures effectuées à différentes concentrations en charge cationique. Enfin, une étude cinétique préliminaire sera présentée afin d'évaluer l'influence de la concentration en charge cationique sur la cinétique d'adsorption.

3.2 Synthèse

La synthèse qui a été proposée par A.Merceille *et al.* [38, 28] est une adaptation de celle proposée par Behrens *et al.* [37].

Le nonatitanate de sodium est synthétisé par voie hydrothermale dans un autoclave, possédant un pot en Téflon, à partir du protocole expérimental suivant. Dans un premier temps, une solution de soude concentrée est réalisée en mélangeant 50 g d'hydroxyde de sodium en pastille (Sigma-Aldrich, 99.99% de pureté) dans 50 g d'eau osmosée. Afin de réaliser la synthèse de 1 g de poudre, 2,72 g de cette solution de soude concentrée est versée dans le pot en Téflon à laquelle on ajoute 2 g d'eau osmosée. Le mélange est agité dans le pot en Téflon afin d'homogénéiser la solution

obtenue. Enfin, 2,5 g d'isopropoxyde de titane sont ajoutés à cette solution directement dans le pot en Téflon. Puis l'ensemble est porté à la température de synthèse de 100°C.

La réaction suivante a donc lieu dans l'autoclave lors de la synthèse du nonatitanate :



Du fait de la sensibilité à l'eau de l'isopropoxyde de titane, il est impératif de travailler sous une hotte aspirante ou dans une enceinte fermée sous gaz inerte.

Une fois l'autoclave rempli, il est placé dans un four à 100°C pendant 24 heures. La température permet l'augmentation autogène de la pression donnant ainsi à la poudre des propriétés physico-chimiques qui ne seraient pas observées par une synthèse à température ambiante ou avec une température élevée en milieu ouvert. Le traitement hydrothermal terminé, un gel blanc est obtenu dans l'autoclave. Ce gel est ensuite lavé avec de l'éthanol, afin d'éliminer les résidus d'isopropoxyde puis avec de l'eau distillée, afin d'éliminer l'excédant de soude. Le gel peut être lavé soit sur un filtre Büchner, avec une membrane cellulosique de porosité connue (0,45 μm ou 0,2 μm généralement), en immergeant le gel dans la solution, alcoolique ou aqueuse, puis la solution est pompée par le montage Büchner. Soit par centrifugation, 4500 rpm pendant 5 minutes, le gel est agité en présence de la solution, alcoolique ou aqueuse, puis centrifugé afin de récupérer le surnageant. Dans le protocole employé, le gel est nettoyé par centrifugation puis est mis à sécher à l'étuve à 80°C pendant 24 heures. Après broyage, dans un mortier, on obtient une poudre telle que photographiée sur la figure 3.1.



FIGURE 3.1 – Photographie de la poudre de nonatitanate de sodium synthétisée à 100°C.

3.3 Caractérisation

Une fois la synthèse effectuée, nous avons caractérisé le matériau par différentes techniques.

3.3.1 Structure chimique élémentaire

Analyse élémentaire :

Afin de connaître la composition élémentaire de la poudre synthétisée, 3 échantillons de 50 mg de poudre ont été envoyés au laboratoire Solaize du CNRS. La moyenne des trois analyses est résumée dans le tableau 3.1

TABLE 3.1 – Résumé des analyses élémentaires effectué par le CNRS

	Na	Ti	O
$\%_{massique}$	9.09 ± 0.02	38.80 ± 0.07	44.71 ± 2.25

Malheureusement ces valeurs de pourcentage massique ne permettent pas de déterminer à elles seules la stœchiométrie de la poudre. En effet, une partie des oxygènes dosés correspondent à des oxygènes des molécules d'eau. Cependant, ces valeur de pourcentage massique nous permettent de calculer le rapport Na/Ti qui vaut environ 0,48, correspondant à un rapport de 4,39 sodiums pour 9 titanes.

Analyse ThermoGravimétrique :

Afin de déterminer la quantité d'eau présente dans le solide, une analyse thermogravimétrique a été réalisée. Pour cela un *blanc* est réalisé en mesurant la variation de masse d'un creuset en alumine en fonction de la température du four. Ensuite, environ les deux-tiers de ce creuset sont remplis avec de la poudre de nonatitanate de sodium. La masse de poudre utilisée est pesée avant analyse.

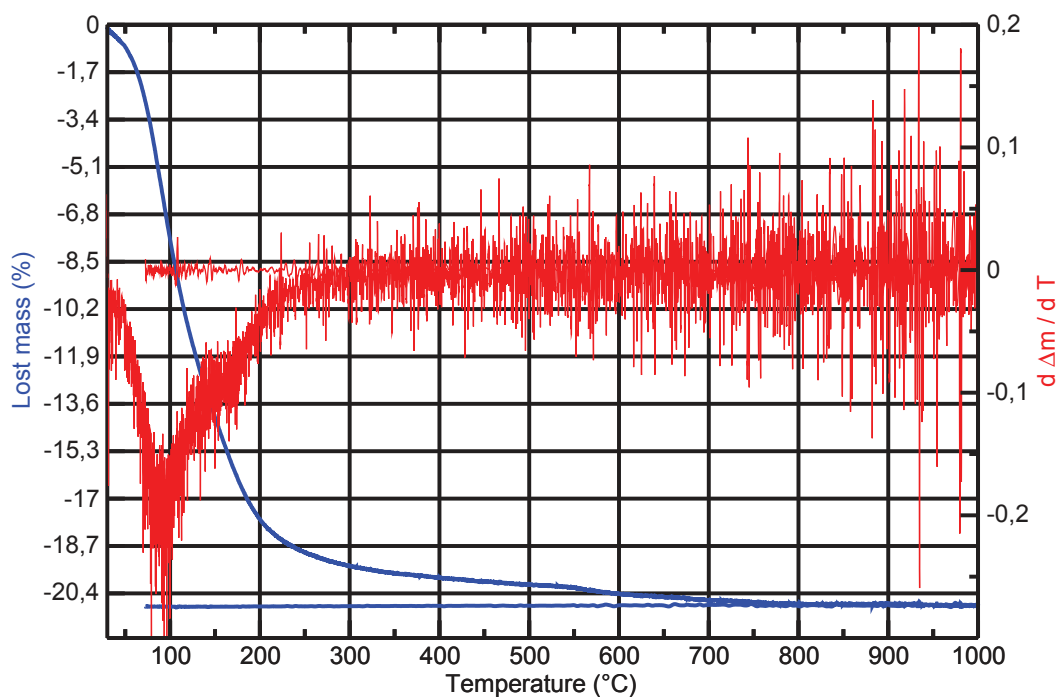


FIGURE 3.2 – Variation de masse en fonction de la température de la poudre analysée par l'ATD.

Sur la figure 3.2 la courbe bleue représente le pourcentage de masse perdue lors de l'analyse et la courbe rouge représente la dérivée du pourcentage de masse perdue en fonction de la température.

La dérivée du pourcentage de masse perdue présente un optimum à une tempé-

rature un peu inférieure à 100°C. Cet optimum correspond au point d'inflexion de la courbe du pourcentage de la perte de masse.

La courbe bleue, du pourcentage de perte de masse, présente 2 pentes correspondant à 2 types de molécules d'eau. D'environ 50°C à 200°C on peut observer une perte de masse rapide correspondant à des molécules d'eau assez faiblement liées. Puis d'environ 200°C à 750°C on observe une faible perte de masse correspondant à des molécules fortement liées.

En fixant le nombre de titane à 9 et en utilisant les différents rapports massiques et la perte de masse due à l'eau d'hydratation, on arrive à une stœchiométrie de



Ceci est compatible avec du nonatitanate de sodium. Le rapport du nombre de molécules d'eau par le nombre de sodium est environ égal à 3. La quantité d'eau présente dans le nonatitanate de sodium est légèrement supérieure à celle mesurée par A. Merceille. À partir de la formule stœchiométrique du nonatitanate de sodium on peut calculer la capacité d'échange cationique théorique, CEC, du solide qui s'élève à $3,9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$, correspondant à la teneur en sodium par gramme de solide.

L'axe des ordonnées de la figure 3.2 est subdivisé par pas de 1,7 ce qui correspond au pourcentage d'une molécule d'eau. Cette représentation permet donc de déterminer rapidement le nombre de molécules d'eau perdues en fonction de la température. Ainsi au point d'inflexion on peut observer que 4 molécules d'eau ont été perdues soit 1 molécule d'eau par sodium.

3.3.2 Structure du matériau

Diffraction des Rayons X :

Le nonatitanate de sodium présente classiquement 4 pics de diffraction aux angles 2θ égal à environ 10°, 24°, 28° et 48°. Le premier pic correspond à la distance

interfeuillelet, les deuxièmes et troisièmes correspondraient aux distances Ti-Ti alors que le dernier pic correspondrait à la distance Ti-O [124].

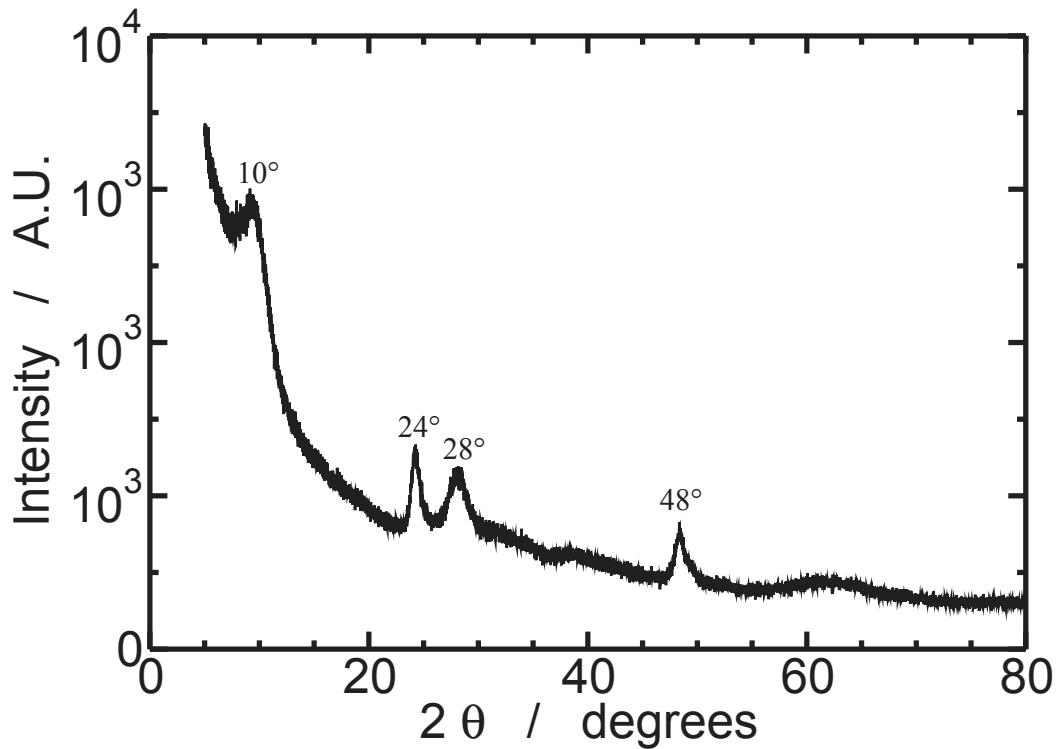


FIGURE 3.3 – Diffractogramme de la poudre de nonatitanate de sodium synthétisé à 100°C.

D'après la loi de Bragg (1.13) on peut calculer la distance associée à un pic de diffraction, ce qui permet de calculer la distance entre les feuillets d'octaèdre à 9.8 Å.

Microscopie Electronique à Balayage :

De manière à observer la morphologie de la poudre, des images ont été obtenues avec un microscope électronique à balayage. Le microscope utilisé est le Quanta 200F de la marque FEI. Sur cette figure on peut observer que la poudre de nonatitanate

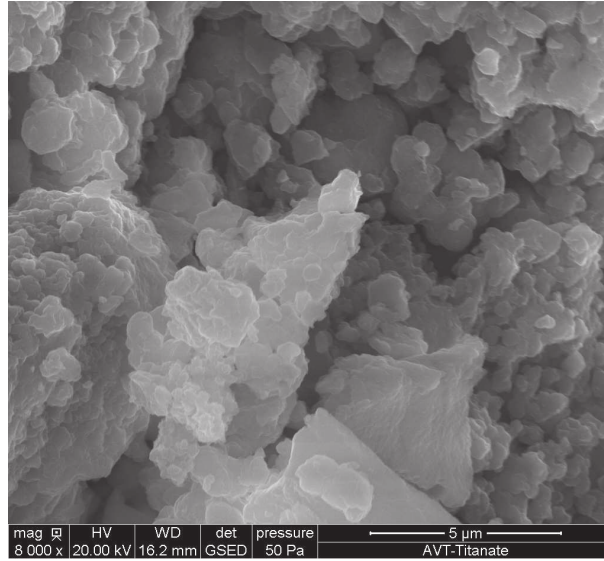


FIGURE 3.4 – Photographie de la poudre de nonatitanate de sodium obtenue avec un microscope électronique à balayage.

de sodium est constituée d'un amas de grains micrométriques de nonatitanate de sodium sans géométrie particulière.

Microscopie Electronique à Transmission :

Afin d'observer plus finement la morphologie de la poudre de nonatitanate de sodium, des images ont été réalisées par microscopie électronique à transmission (*cf.* 1.3.1). Le microscope utilisé est le JEM-200 CX de la marque Jeol. Sur cette photographie on peut observer une alternance de franges claires et sombres. Les franges sombres correspondent à la présence de suffisamment de matière pour empêcher le faisceau électronique de traverser l'échantillon. Les franges claires correspondent à l'absence ou la présence de peu de matière.

L'alternance de franges claires et sombres est caractéristique des matériaux lamellaires. Cependant cette alternance ne permet pas de faire la différence entre des feuillets ou des rubans. Les rubans présentent une largeur moins importante que pour les feuillets. Mais cela ne change rien au nombre de site présent par unité de masse.

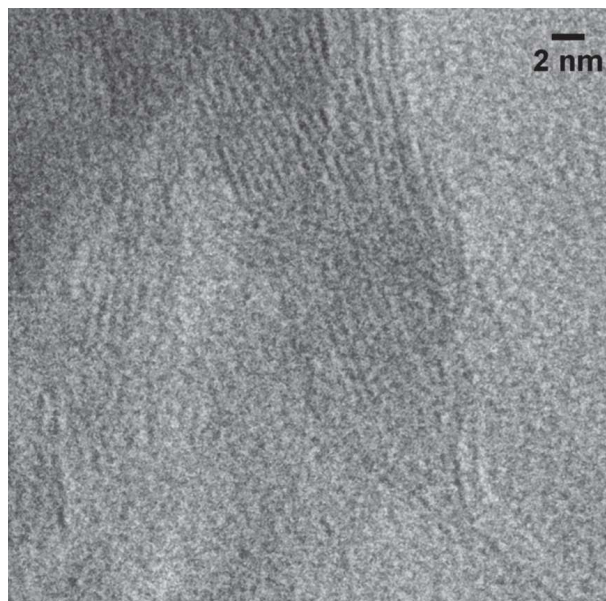


FIGURE 3.5 – Photographie de la poudre de nonatitanate de sodium obtenue avec un microscope électronique à transmission.

3.3.3 Modèle géométrique

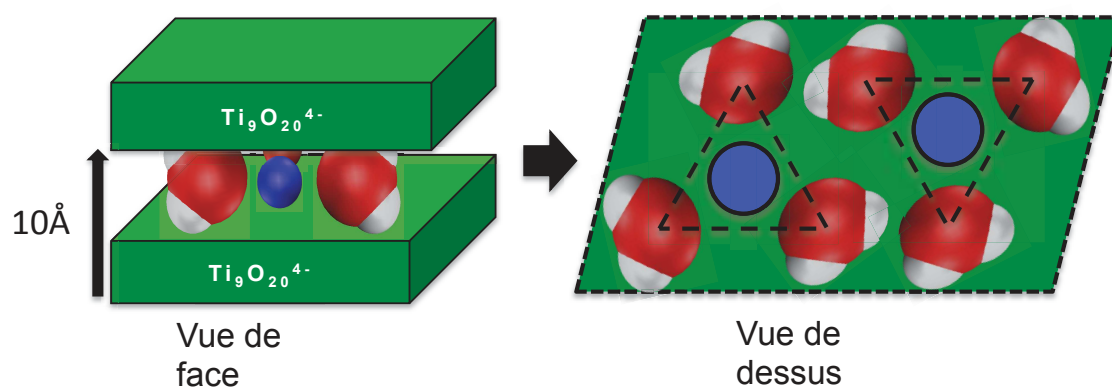


FIGURE 3.6 – Représentation géométrique du nonatitanate de sodium compte tenu des différentes analyses et caractérisations.

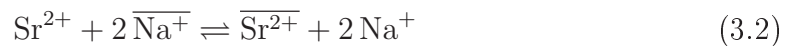
Grâce aux différentes analyses et caractérisations du nonatitanate de sodium, un modèle géométrique a pu être construit. La figure 3.6 représente le modèle géométrique suivant une vue de face, à gauche, et une vue de dessus, à droite. Les lamelles d'octaèdre de titane sont représentées par un parallélépipède homogène de couleur

vert, le sodium est représenté par une sphère bleue et les molécules d'eau par une sphère rouge, représentant l'oxygène de la molécule d'eau, déformée par deux demi-sphères blanches, représentant les hydrogènes de la molécule d'eau. Les 3 molécules d'eau sont placées en forme de triangle autour du sodium afin de minimiser la surface occupée par l'ensemble des sodiums hydratés. Une telle structure est en accord avec les données de diffraction et de l'analyse élémentaire, la formule chimique étant $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}, 12\text{H}_2\text{O}$.

Connaissant la taille d'une molécule d'eau et la taille de Pauling du sodium, une surface développée d'environ $1050 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ peut être estimée. La surface développée du nonatitanate ne peut pas être obtenue par l'analyse d'adsorption et de désorption d'azote. En effet, la molécule d'azote ne peut pas s'adsorber à l'intérieur des lamelles car l'espace est occupé par les sodiums hydratés. La surface mesurée par cette technique correspond donc uniquement à la surface extérieure des grains de nonatitanate de sodium ou à une surface mésoporeuse inter-granulaire..

3.4 Détermination de la constante d'équilibre

La réaction chimique d'échange du strontium avec deux sodiums du nonatitanate de sodium, de manière à conserver l'électroneutralité des phases, s'écrit :



où $\overline{\text{X}^{n+}}$ représente le cation X^{n+} dans la phase solide. À partir de cette réaction chimique, on peut établir la constante d'équilibre de cette réaction grâce à la loi d'action des masses comme :

$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{Na}^+}^2 \overline{a_{\text{Sr}^{2+}}}}{a_{\text{Sr}^{2+}} \overline{a_{\text{Na}^+}^2}} = \frac{[\text{Na}^+]^2 \overline{[\text{Sr}^{2+}]}}{[\text{Sr}^{2+}] \overline{[\text{Na}^+]^2}} \frac{\gamma_{\text{Na}^+}^2 \overline{\gamma_{\text{Sr}^{2+}}}}{\gamma_{\text{Sr}^{2+}} \overline{\gamma_{\text{Na}^+}^2}} \quad (3.3)$$

De manière à déterminer la constante de réaction d'échange d'un strontium, ini-

tialement présent dans la solution, avec deux sodiums, initialement présents dans le solide, des mesures avec du strontium radioactif avaient été réalisées par A. Merceille lors de sa thèse. Pour ce faire, une solution de nitrate de strontium radioactif avec une activité de $66\,600 \pm 6\,600 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ a été préparée, soit une concentration de $13.0 \pm 1.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ou encore $1.48 \pm 0.15 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'isotope utilisé est le ^{90}Sr qui possède une demie-vie de 27,89 années. À cette solution de nitrate de strontium radioactif a été rajoutée une solution d'acétate de sodium à différentes concentrations allant de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'activité de la solution a été mesurée avant et après mise en contact avec la poudre de nonatitanate de sodium avec un scintillateur Tri-Carb 2750 TR/LL.

L'emploi du strontium radioactif permet de travailler à l'échelle des traces. À cette échelle de concentration on peut faire une hypothèse simple : en considérant que le nonatitanate de sodium pur est la référence dans l'échelle d'activité du solide, on peut négliger le coefficient d'activité du solide pour le strontium et le sodium. En effet, la quantité de strontium pouvant être adsorbée par le nonatitanate de sodium est négligeable par rapport à la quantité de sodium présente dans le solide. Cela revient à supposer que le solide reste inchangé et donc que le solide reste dans sa référence donc que les coefficients d'activité du solide sont égaux à 1.

On définit le coefficient de distribution, K_D , comme étant le rapport de l'activité du strontium dans le solide par l'activité du strontium dans la solution :

$$K_D = \frac{\overline{a_{\text{Sr}^{2+}}}}{a_{\text{Sr}^{2+}}} = \frac{\overline{[\text{Sr}^{2+}]}}{[\text{Sr}^{2+}] \gamma_{\text{Sr}^{2+}}} \quad (3.4)$$

D'après les équations (3.3) et (3.4) on obtient l'équation (3.5).

$$K_{\text{eq}} = K_D \frac{[\text{Na}^+]^2 \gamma_{\text{Na}^+}^2}{[\text{Na}^+]^2} \quad (3.5)$$

À partir de l'équation (3.5), on peut déterminer la valeur de la constante d'équilibre

de la réaction suivant l'équation (3.6)

$$\log K_D = \log K_{eq} + 2 \log [\overline{\text{Na}^+}] - 2 \log a_{\text{Na}^+} \quad (3.6)$$

D'après l'hypothèse formulée ci-dessus la concentration du sodium dans le solide peut être approximée à la capacité d'échange cationique, CEC, du nonatitanate de sodium qui est une constante ($3,9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$).

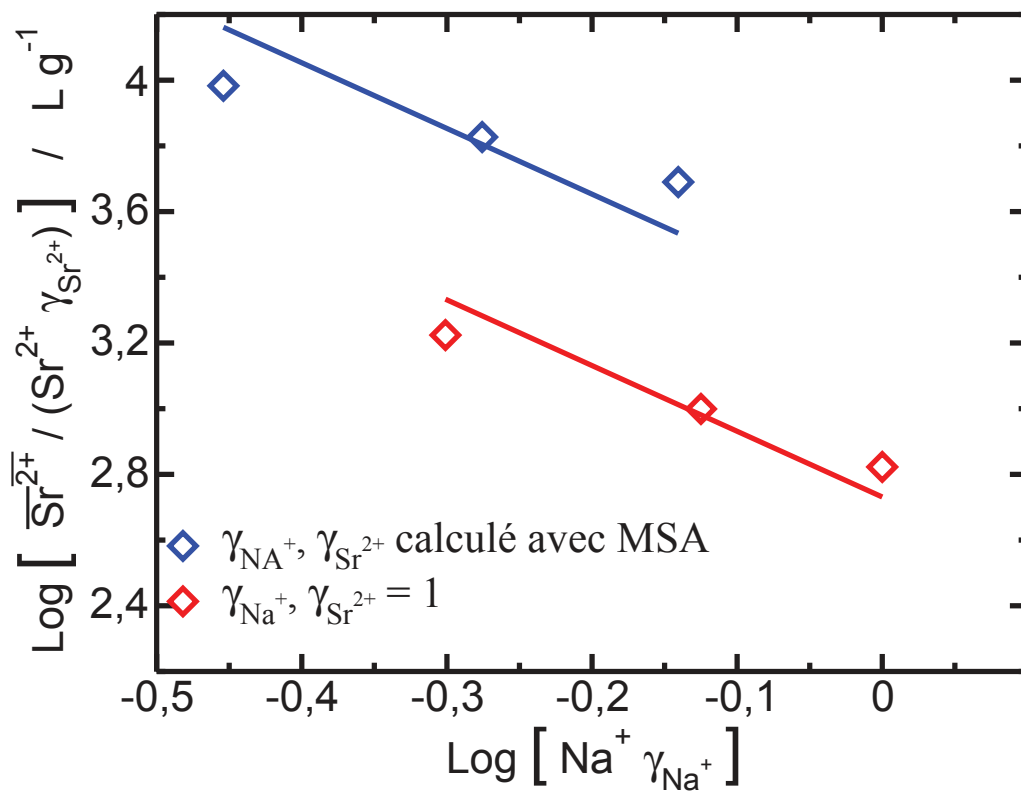


FIGURE 3.7 – le logarithme décimal de la constante de distribution du strontium en fonction du logarithme décimal de l'activité du sodium en solution.

La figure 3.7 représente le logarithme décimal de la constante de distribution du strontium en fonction du logarithme décimal de l'activité du sodium en solution. Les losanges rouges représentent les mesures réalisées aux différentes concentrations

de sodium [28] en faisant l'approximation que le coefficient d'activité du sodium et du strontium en solution sont égaux à 1 (cas idéal) alors que les losanges bleus sont calculés en tenant compte des coefficients d'activité du sodium et du strontium par la théorie AMSA. Les courbes rouges et bleues représentent les régressions linéaires, avec un coefficient linéaire égale à -2, des losanges rouges et bleus, respectivement. La régression linéaire de la courbe rouge permet de déterminer une constante d'équilibre idéale de $2,28 \times 10^7$ soit une énergie libre de Gibbs d'environ $-44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ alors que la régression linéaire de la courbe bleue nous permet de déterminer une constante d'équilibre de $2,24 \times 10^8$ soit une énergie libre de Gibbs d'environ $-47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La correction apportée par les coefficients d'activité du sodium et du strontium dans la solution permet d'avoir une valeur de la constante d'équilibre plus réaliste. Il est également fondamental de calculer ces coefficients car la concentration en acétate de sodium est trop importante pour que ces derniers soient négligés. Le coefficient d'activité du strontium doit lui aussi être calculé malgré la dilution importante du nitrate de strontium. En effet, l'activité du strontium sera imposée par celle du sodium qui est très largement présent en solution. On retrouve ce principe dans le calcul du coefficient d'activité par la théorie Debye-Hückel. Le coefficient linéaire imposé à -2 ne permet pas de passer parfaitement par l'ensemble des 3 points. En effet, il semblerait que le coefficient idéal soit légèrement inférieur à -2 ce qui pourrait être expliqué par l'adsorption d'autres cations présents en solution et qui seraient des impuretés présents dans la solution ou encore aux erreurs de manipulation. D'autres mesures ont été réalisées à des concentrations inférieures en acétate de sodium mais ces points n'ont pas été représentés car après échange avec le nonatitanate de sodium la quantité de strontium restante en solution était inférieure à la limite de détection du scintillateur.

3.5 Détermination du modèle d'activité du solide

À partir de la valeur de la constante d'équilibre de la réaction, on peut déterminer quelles sont les interactions prédominantes lors de l'adsorption sur support solide grâce aux modèles définis précédemment. Deux modèles ont été testés. Le premier est un modèle d'interaction à longue distance, modèle électrostatique, qui peut être représenté par la figure 3.8 alors que le second est un modèle d'interaction à courte distance, modèle de solution régulière, qui ne s'intéresse pas aux charges électrostatiques des ions mais à l'interaction qui se crée entre deux ions voisins. Dans ce modèle les ions sont placés sur un quadrillage et l'on regarde l'interaction d'un ion sur ces voisins [125, 123]. On peut représenter ce modèle suivant la figure 3.9.

3.5.1 Modèle Coulombien à 2D

Le coefficient d'activité dépend de la référence choisie. Une référence simple pour le nonatitanate est de considérer le nonatitanate de sodium pur comme référence. Ce qui implique que tous les autres cations, tel que H^+ ou Sr^{2+} , sont considérés comme infiniment dilués.

Le modèle Coulombien à 2D a été particulièrement étudié dans les années 70 [126, 127, 128]. Ce modèle a été développé afin de décrire les états liés des électrons au dessus de la surface libre de l'hélium liquide. Ce modèle ne s'intéresse qu'aux interactions électrostatiques entre les ions. Dans notre cas, la surface du solide est considérée comme un plan infini dont les charges du nonatitanate de sodium sont réparties de manière homogène sur l'ensemble du plan infini. Les molécules d'eau entourant les ions sont considérées comme un fond continu de constante diélectrique ϵ_r . On peut représenter ce modèle suivant la figure 3.8. En raison du théorème de Gauss, les plans n'ont pas de contribution électrostatique sur les surfaces et on peut donc négliger leur présence. Tout se passe comme si on avait des charges ponctuelles positives, se déplaçant sur un plan uniformément chargé négativement dont la charge compense celle des ions.

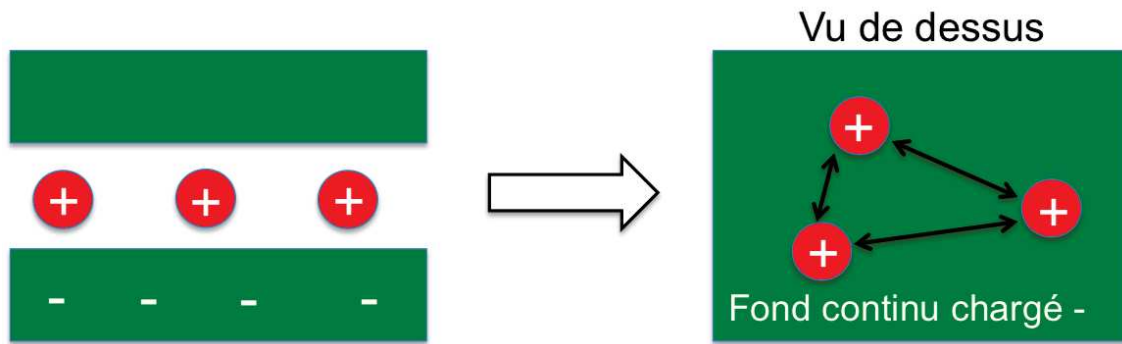


FIGURE 3.8 – Représentation schématique du modèle d'interaction électrostatique à 2 dimensions.

La figure 3.8 est une représentation schématique du modèle d'interactions électrostatiques coulombiennes à 2 dimensions appliqué au nonatitanate de sodium. Les feuillets d'oxyde de titane sont représentés par des rectangles verts chargés négativement. Les ions, sodium ou strontium, sont représentés par des sphères rouges chargées positivement. Si on change de point de vue pour observer le nonatitanate de sodium par une vue de dessus, le feuillet d'oxyde de titane est toujours représenté par un rectangle vert dont les charges négatives sont réparties de manière homogène sur l'ensemble du rectangle. Les flèches noires représentent les interactions électrostatiques entre deux ions chargés.

D'après les lois de la thermodynamique :

$$dF = -S dT - V dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.7)$$

$$\mu_i = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (3.8)$$

avec F l'expression de l'énergie libre d'Helmholtz. Dans le cas du modèle coulombien à 2D, les études [127] ont montré que F pouvait s'écrire :

$$F = -\alpha N k_B T \Gamma(N) \quad (3.9)$$

avec N le nombre de particules dans le solide, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue en kelvin. Le paramètre α vaut -1.04704. Il a été calculé numériquement à partir de [127]. Le paramètre $\Gamma(N)$ est défini comme :

$$\Gamma(N) = \nu^2 \overline{L_B} \sqrt{\frac{N\pi}{S}} \quad (3.10)$$

où ν est la charge, en unité élémentaire, du gaz Coulombien, $\overline{L_B}$ est la longueur de Bjerrum (2.3). La constante diélectrique ϵ_r décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. Cela correspond à la polarisabilité électrique des molécules ou atomes constituant le milieu. La constante diélectrique de l'eau vaut 78.4 en solution libre. Plus les molécules d'eau sont proches de la surface d'un oxyde et plus elles sont liées électrostatiquement à la surface. Donc, ces molécules d'eau sont moins sensibles à un champ électrique et par conséquent leur constante diélectrique diminue. La constante diélectrique pour l'eau peut ainsi varier d'environ 80 à 5. D'autres paramètres peuvent également modifier la valeur de la constante diélectrique.

Dans le cas du nonatitanate de sodium les molécules d'eau forment une monocouche entre 2 feuillets d'oxyde de titane. Les molécules ne peuvent pas bouger facilement car elles sont contraintes par les surfaces chargées. C'est pourquoi nous avons pris comme valeur typique de la constante diélectrique $\epsilon_r = 15$ [129]. On obtient finalement

$$\mu = \mu^0 - \frac{3}{2} \alpha k_B T \Gamma \quad (3.11)$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_i = -\frac{3}{2} \alpha \Gamma \quad (3.12)$$

L'équation (3.12) est valable pour un corps pur. Il faut donc généraliser cette équation pour un mélange.

La première méthode consiste à prendre en compte la fraction surfacique, N_i/S , de chaque espèce i .

$$\Gamma = \nu^2 \overline{L_B} \sqrt{\pi \sum_i \frac{N_i}{S}} \quad (3.13)$$

Cependant cette méthode ne vérifie pas la loi limite de Debye-Hückel et elle n'est pas physique et n'est donc pas retenue. La seconde méthode consiste à redéfinir l'énergie libre d'Helmholtz pour satisfaire celle-ci. Dans cette limite,

$$\Gamma = -\frac{\kappa^3}{24\pi\rho} \quad (3.14)$$

avec $\rho = \frac{N}{S}$ et κ est défini par l'équation (2.2)

$$\frac{F^{ex}}{N k_B T} \approx -\frac{\left(4\pi \bar{L}_B \sum_i \frac{N_i}{S} z_i^2\right)^{3/2}}{24\pi \sum_i \frac{N_i}{S}} \quad (3.15)$$

$$\frac{F^{ex}}{N k_B T} \approx \bar{L}_B^{-3/2} \sum_i \left(\frac{N_i}{S}\right)^{1/2} z_i^3 \quad (3.16)$$

$$\Gamma = \frac{\sqrt{\pi} \bar{L}_B \sum_i N_{S_i} \nu_i^2}{\sqrt{\sum_i N_{S_i}}} \quad (3.17)$$

Afin de tenir compte de la référence (état standard), il faut retirer l'expression dans le cas du nonatitanate de sodium pur puisque dans ce cas $\gamma_i = 1$ par définition de celui-ci. Nous obtenons alors l'expression suivante du coefficient d'activité du solide pour le modèle Coulombien à 2 dimensions :

$$\ln \bar{\gamma}_i = \alpha \bar{L}_B \sqrt{\pi} \left(\sqrt{\sum_j N_{S_j}} \left(\sum_k \frac{x_k z_k^2}{2} + z_i^2 \right) - \left(\frac{1}{2} + z_i^2 \right) \sqrt{\frac{N_1^\circ}{S}} \right) \quad (3.18)$$

3.5.2 Solution régulière

Le deuxième modèle étudié est un modèle principalement utilisé dans le calcul d'activité de mélange non-idéaux lorsque cette non-idéalité est due à des interactions à courte distance entre molécules. Dans ce modèle on considère que les molécules sont placées sur un réseau et l'écart à l'idéalité est dû à l'interaction entre les molécules. On peut donc représenter ce modèle suivant la figure 3.9

La figure 3.9 représente le modèle de solution régulière selon 3 cas possibles :

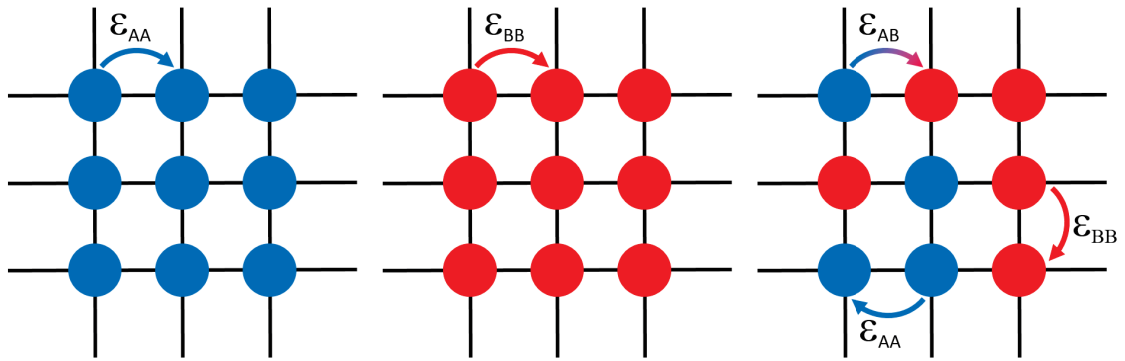


FIGURE 3.9 – Modèle de solution régulière selon 3 cas possibles : A pur, B pur et mélange AB.

A pur, B pur et mélange AB. Le premier correspond à une solution pure de A, le deuxième à une solution pure de B et le troisième à un mélange entre la solution A et B. D'après la thermodynamique statistique, on peut calculer l'énergie interne U et l'entropie S de chacun des trois cas présentés.

Pour la solution A pure :

$$U_A = \frac{1}{2} \times N_A \times q \times \varepsilon_{AA} \quad (3.19)$$

$$S_A = 0 \quad (3.20)$$

avec N_A le nombre de molécules de A, q le nombre voisin et ε_{AA} l'interaction entre deux molécules de A. De la même manière, pour la solution B pure :

$$U_B = \frac{1}{2} \times N_B \times q \times \varepsilon_{BB} \quad (3.21)$$

$$S_B = 0 \quad (3.22)$$

et pour le mélange A-B :

$$U_{AB} = \frac{1}{2} \times N_A \times q \times \varepsilon_{AA} \times \frac{N_A}{N_A + N_B} + \frac{1}{2} \times N_B \times q \times \varepsilon_{BB} \times \frac{N_B}{N_A + N_B} + \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \times q \times \varepsilon_{AB} \quad (3.23)$$

$$S_{AB} = k_B \ln C_{N_A}^{N_A + N_B} = k_B \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (3.24)$$

D'après les lois de la thermodynamique :

$$F = U - T S \quad (3.25)$$

Lorsque le nombre de particules A et B est important on peut alors employer l'approximation de Stirling qui s'écrit comme suit :

$$\ln(x!) = x \ln(x) - x \quad (3.26)$$

On obtient après simplification :

$$F^{\text{ex}} = N_{\text{tot}} \times \lambda \times x_A \times x_B + k_B T (N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) \quad (3.27)$$

avec

$$\lambda = \frac{1}{2} \times q \times (2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}) \quad (3.28)$$

D'après les équations (3.8) et (3.27) on obtient :

$$\frac{\partial F^{\text{ex}}}{\partial N_i} = \lambda \times x_j^2 + k_B T \ln x_i \quad (3.29)$$

D'où le coefficient d'activité de la molécule i dans un mélange avec la molécule j :

$$\ln \bar{\gamma}_i = \lambda x_j^2 \quad (3.30)$$

Le terme λ est un paramètre ajustable donné par l'équation (3.28) qui représente la différence d'énergie dans le mélange et les solution pures.

3.5.3 Détermination des interactions dominantes lors de la sorption sur solide

Chacun des deux modèles présentés précédemment permet de représenter un type d'interaction spécifique. Afin de déterminer lequel de ces deux modèles permet de représenter l'interaction dominante lors de la sorption du strontium sur le nonatitanate de sodium, nous avons calculé l'énergie libre de Gibbs à partir des mesures expérimentales réalisées par Aurélie Merceille lors de sa thèse. Pour ce faire nous pouvons réécrire la loi d'action des masses définie par l'équation (3.3) comme :

$$K_{\text{eq}} = K^0 \frac{\overline{\gamma_{\text{Sr}^{2+}}}}{\gamma_{\text{Na}^+}^2} \quad (3.31)$$

avec

$$K^0 = \frac{[\text{Na}^+]^2 [\overline{\text{Sr}^{2+}}] \gamma_{\text{Na}^+}^2}{[\text{Sr}^{2+}] [\overline{\text{Na}^+}]^2 \gamma_{\text{Sr}^{2+}}} \quad (3.32)$$

L'énergie d'excès d'échange du solide peut donc être facilement calculée comme étant :

$$\Delta_{\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+}^{\text{excs}} = 2 k_B T \ln \left(\overline{\gamma_{\text{Na}^+}} \right) + k_B T \ln \left(K_{\text{eq}} \right) - k_B T \ln \left(\overline{\gamma_{\text{Sr}^{2+}}} \right) \quad (3.33)$$

mais cela correspond également à :

$$\Delta_{\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+}^{\text{excs}} = k_B T \ln \left(K^0 \right) = k_B T \ln \left(\frac{[\text{Na}^+]^2 [\overline{\text{Sr}^{2+}}] \gamma_{\text{Na}^+}^2}{[\text{Sr}^{2+}] [\overline{\text{Na}^+}]^2 \gamma_{\text{Sr}^{2+}}} \right) \quad (3.34)$$

Connaissant les concentrations mesurées ainsi que les coefficients d'activité des deux ions (sodium et strontium) en solution, il devient facile de calculer l'énergie d'excès d'échange du solide lors de la sorption du strontium sur le nonatitanate de sodium.

La figure 3.10 représente l'énergie d'excès d'échange du solide, calculée à partir de l'équation (3.34), en fonction de la quantité de strontium adsorbée par le nona-

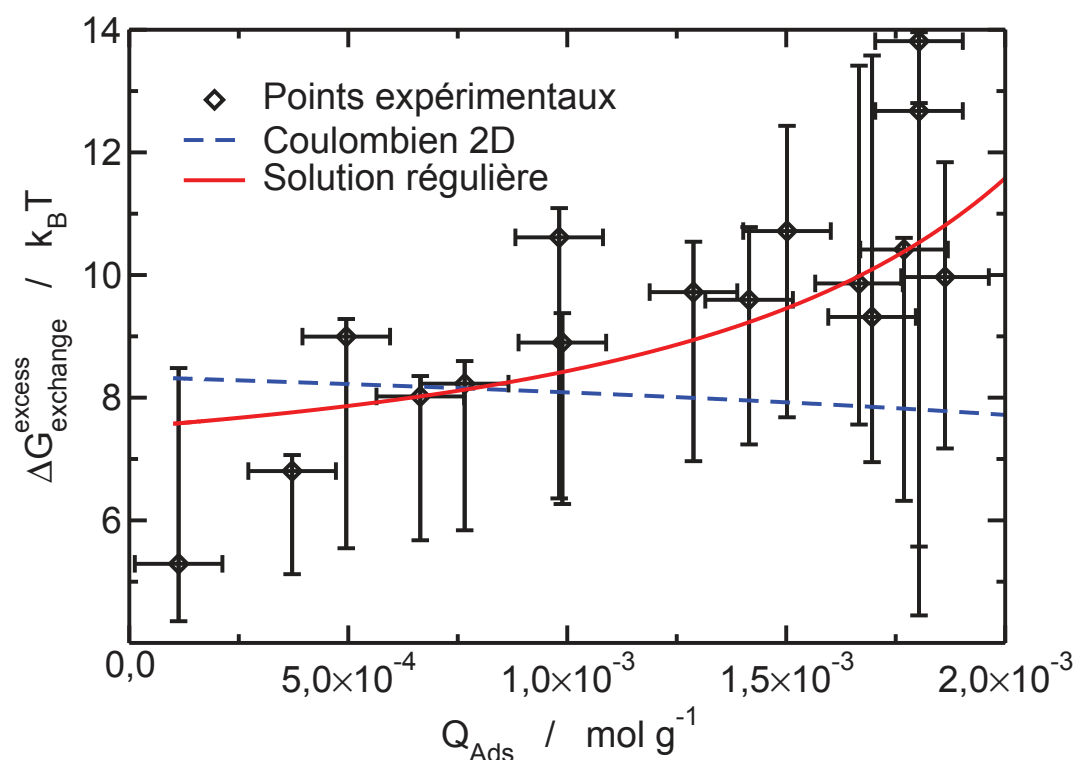


FIGURE 3.10 – Energie d'excès du solide, calculée à partir de l'équation (3.34), en fonction de la quantité de strontium adsorbée par le nonatitanate de sodium, exprimée en $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$

titanate de sodium, exprimée en $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Les points expérimentaux proviennent de la thèse d'Aurélie Merceille. L'incertitude sur l'énergie d'excès d'échange du solide a été obtenue en faisant varier de 5% chaque variable de l'équation (3.34) puis les deux extrema ont été conservés pour représenter les barres d'incertitudes. L'incertitude sur la quantité adsorbée correspond à l'incertitude évaluée par A. Merceille. La courbe rouge continue représente le modèle de solution régulière avec un coefficient λ égal à 2 alors que la courbe bleue en pointillés représente le modèle Coulombien à 2D. Les deux modèles passent globalement par l'ensemble des incertitudes des points expérimentaux, mais le modèle de solution régulière est plus proche des

points expérimentaux. De plus, le modèle Coulombien à 2D indique une diminution de l'énergie d'excès d'échange lorsque le nonatitanate de sodium adsorbe de plus en plus de strontium¹ alors que les mesures expérimentales ont tendance à augmenter cette énergie d'excès d'échange, ce que reproduit le modèle de solution régulière.

Plus la quantité de strontium adsorbé par le nonatitanate de sodium est importante et plus l'incertitude sur l'énergie d'excès d'échange du solide est importante. Cela provient du fait qu'à ces concentrations adsorbées le solide est saturé en strontium et donc qu'une faible variation des variables a un fort impact sur l'énergie d'excès d'échange du solide. Compte tenu du meilleur ajustement du modèle de solution régulière comparé au modèle Coulombien à 2D on peut en conclure que les interactions à courtes distances sont dominantes lors de l'échange d'un strontium, initialement en solution, avec deux sodium, initialement présents dans le solide et que l'interaction coulombienne est globalement négligeable. C'est pourquoi lors de la modélisation des différents isothermes, ci-après, le modèle de solution régulière sera utilisé pour calculer les coefficients d'activité des ions dans le solide.

3.6 Adsorption du strontium à charge cationique fixée

À partir de la valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'échange du strontium, initialement présent en solution, avec deux sodium, initialement présents dans le solide, des coefficients d'activité, calculés à partir de la théorie de Debye-Hückel ou de la théorie AMSA, et des coefficients d'activité des ions dans le solide, calculés à partir du modèle de solution régulière, nous pouvons modéliser les isothermes d'adsorption du strontium par le nonatitanate de sodium.

1. Ceci est dû à un effet électrostatique. On remplace des ions monovalents par des ions divalents, plus répulsif ce qui donne un tel signe.

3.6.1 Charge cationique égale à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Durant sa thèse Aurélie Merceille a effectué des mesures d'isotherme d'adsorption du strontium par le nonatitanate de sodium. Une partie de ces mesures ont été reprises ici afin de les modéliser.

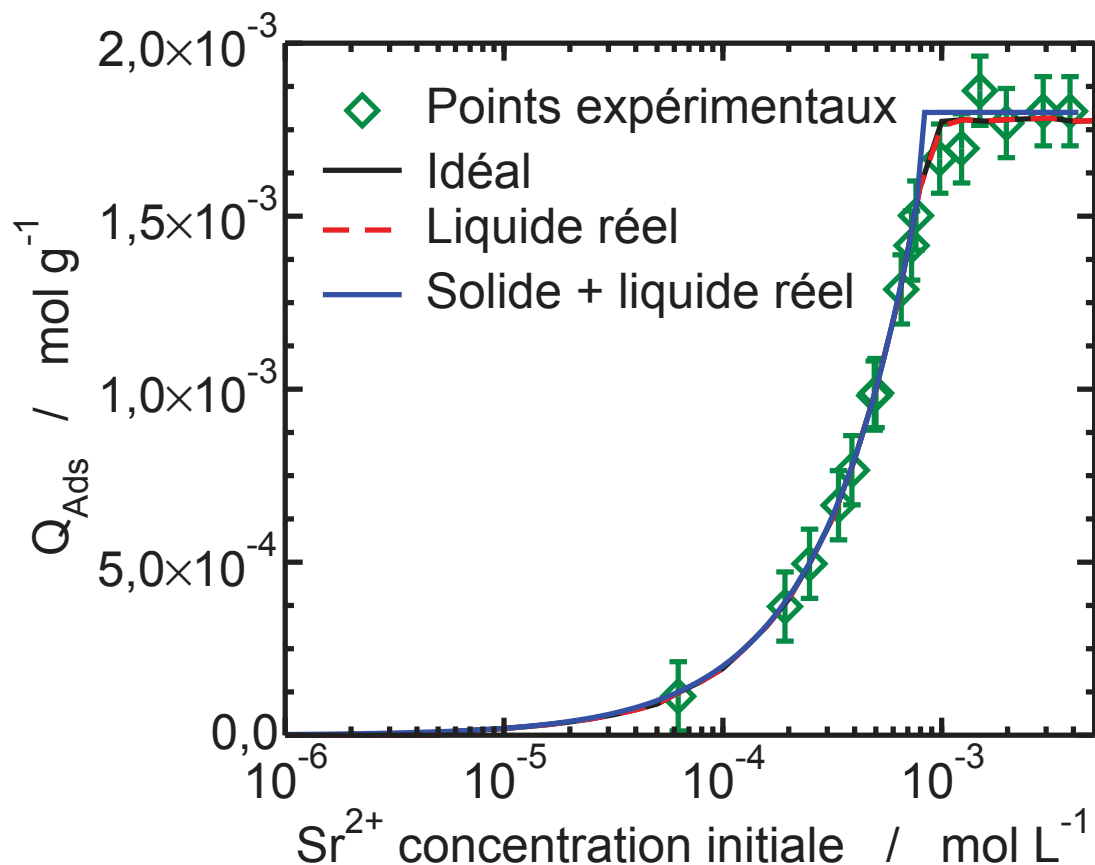


FIGURE 3.11 – Quantité de strontium adsorbée par masse de nonatitanate de sodium en fonction de la concentration molaire initiale en strontium

La figure 3.11 représente la quantité de strontium adsorbée par masse de nonatitanate de sodium en fonction de la concentration molaire initiale en strontium. Les losanges verts représentent les mesures expérimentales réalisées par Aurélie Merceille lors de sa thèse. Ces mesures ont été obtenues en mélangeant 10 mg de nonatitanate de sodium avec 20 mL de solution contenant du nitrate de strontium et de l'acétate de sodium à différentes concentrations afin de maintenir la charge cationique de la

solution constante à 10^{-2} mol·L⁻¹ suivant l'équation (3.36) pendant 24 heures. La courbe noire représente le cas idéal où les activités des ions en solution et dans le solide sont égales à leur concentration, c'est à dire que les coefficients d'activité des ions sont égaux à 1. La courbe rouge en pointillés correspond au cas où les coefficients d'activité des ions en solution sont calculés par la théorie de Debye-Hückel et les coefficients d'activité des ions dans le solide sont égaux à 1, cas semi-idéal. La courbe bleue représente le cas où les coefficients d'activité de la solution sont calculés par la théorie de Debye-Hückel, car la concentration des ions ne dépasse pas 10^{-2} mol·L⁻¹, et les coefficients d'activité du solide sont calculés par le modèle de solution régulière, cas réel.

L'ensemble des courbes modélise fidèlement l'ensemble des points expérimentaux. Les différents modèles utilisés sur-estiment la quantité de strontium adsorbé juste avant d'atteindre la saturation du solide, entre $8,0 \times 10^{-4}$ et $1,5 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹. La courbe du cas idéal et celle du cas semi-idéal sont superposées. La courbe bleue du cas réel est légèrement supérieure aux deux autres courbes. Cela nous permet d'en déduire que le nonatitanate de sodium est moteur de l'extraction. En effet, la solution préfère contenir un strontium plutôt que deux sodium tandis que le solide présente une meilleure attraction pour le strontium que la solution. Cette constatation est confirmée par la valeur des enthalpies hydratation du strontium et du sodium : ΔH_h^0 (Sr²⁺) = -1446 kJ·mol⁻¹ et $2\Delta H_h^0$ (Na⁺) = $2 \times -406 = -812$ kJ·mol⁻¹. On peut constater que l'ensemble des trois courbes passe par les mêmes points jusqu'à une concentration initiale en strontium de 7×10^{-4} M. On peut montrer que jusqu'à cette concentration de 7×10^{-4} mol·L⁻¹ l'adsorption du strontium par le nonatitanate de sodium est indépendante de la constante d'équilibre. En effet :

	$2 \overline{\text{Na}^+}$	$+$	Sr^{2+}	$=$	2Na^+	$+$	$\overline{\text{Sr}^{2+}}$
Initial	m CEC		$C_0 V_0$		$\omega - 2 C_0 V_0$		0
Final	m CEC - 2ξ		$C_0 V_0 - \xi$		$(\omega - 2 C_0 V_0) + 2\xi$		ξ

$$K = \frac{[\overline{\text{Sr}^{2+}}] [\text{Na}^+]^2}{[\text{Na}^+]^2 [\text{Sr}^{2+}]} \quad (3.35)$$

En posant :

$$\omega = [\text{Na}^+] + 2[\text{Sr}^{2+}], \text{ exprimé en mol} \quad (3.36)$$

$$\text{Sr}^{2+} = C_0 V_0 - \xi \quad \text{Na}^+ = (\omega - 2 C_0 V_0) + 2 \xi \quad (3.37)$$

$$\overline{\text{Sr}^{2+}} = \xi \quad \overline{\text{Na}^+} = m CEC - 2 \xi \quad (3.38)$$

avec V_0 le volume de solution. On obtient :

$$K = \frac{\xi(\xi + (\omega - 2 C_0 V_0))^2}{(C_0 V_0 - \xi)(m CEC - 2 \xi)^2} = \frac{A}{B} \quad (3.39)$$

$$A = 4 \xi^3 + \xi (\omega - 2 C_0 V_0)^2 + 4 \xi^2 (\omega - 2 C_0 V_0) \quad (3.40)$$

$$B = C_0 V_0 m^2 CEC^2 + 4 \xi^2 C_0 V_0 - 4 \xi m CEC C_0 V_0 - \xi m^2 CEC^2 - 4 \xi^3 - 4 \xi^2 m CEC \quad (3.41)$$

$$\begin{aligned} & 4 \xi^3 (1 + K) + 4 \xi^2 (\omega - 2 C_0 V_0 + K m CEC - K C_0 V_0) \\ & \xi ((\omega - 2 C_0 V_0)^2 + 4 K m CEC C_0 V_0 + K m^2 CEC^2) \\ & - K C_0 V_0 m^2 CEC^2 = 0 \end{aligned} \quad (3.42)$$

On peut faire l'hypothèse que si C_0 est petit alors ξ l'est également. Donc l'ordre 1 est supérieur à l'ordre 2 ainsi qu'à l'ordre 3 et ainsi de suite pour les ordres supérieurs. Il reste finalement :

$$- K C_0 V_0 m^2 CEC^2 + \omega^2 \xi + \xi K m^2 CEC^2 = 0 \quad (3.43)$$

$$K m^2 CEC^2 (\xi - C_0 V_0) + \omega^2 \xi = 0 \quad (3.44)$$

en posant $\chi = K m^2 CEC^2$ on obtient :

$$\xi(\chi + \omega^2) = \chi C_0 V_0 \quad (3.45)$$

si ω^2 est très inférieur à χ , alors

$$\xi = C_0 V_0 \quad (3.46)$$

pour cela :

$$\omega \ll \sqrt{K} m CEC \quad (3.47)$$

Compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre, de la masse de poudre de nonatitanate de sodium utilisée et de la capacité d'échange cationique, CEC, il faudrait que la charge cationique de la solution, ω , soit de l'ordre de $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour que la constante d'équilibre ait une influence sur le début de l'isotherme, ce qui n'est pas le cas dans cette étude. D'après l'équation (3.46) la quantité de strontium adsorbé est donc proportionnelle à la concentration initiale en strontium uniquement et l'adsorption est totale. On peut faire une analogie avec la loi de dilution d'Oswald où tout acide faible dilué est un acide fort et donc que la constante d'acidité de cet acide faible est négligeable. À dilution importante l'entropie, représentée par le terme d'activité en $\ln(C)$, gagne toujours. En échangeant un ion infiniment dilué (Sr^{2+}) par deux ions (Na^+), l'entropie est toujours plus important, et l'échange est donc total.

3.6.2 Charge cationique égale à $4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Un autre isotherme d'adsorption du strontium par le nonatitanate de sodium a été construit mais cette fois la concentration en charge cationique, ω , a été fixée à $4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ au lieu de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ comme précédemment. Cela revient à augmenter la concentration en sodium lorsque la solution contient peu de strontium et à augmenter la concentration en strontium lorsque la solution est peu concentrée en sodium.

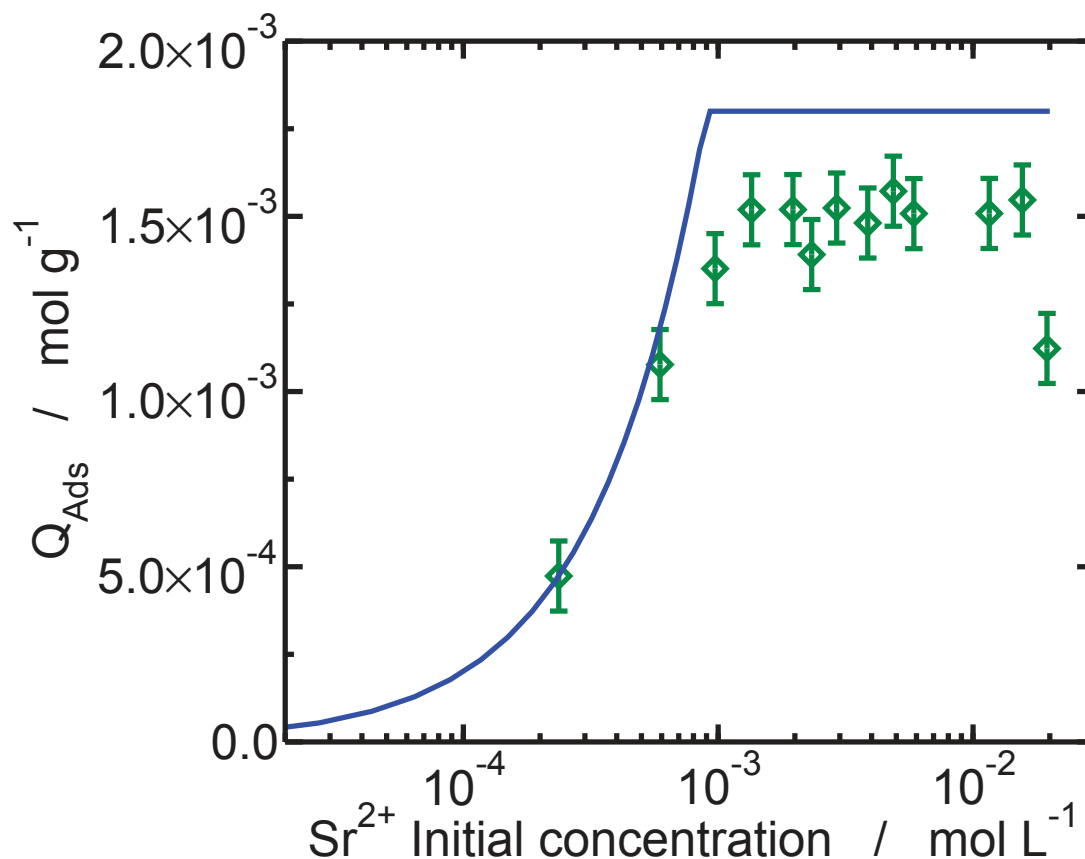


FIGURE 3.12 – Quantité de strontium adsorbée par masse de nonatitanate de sodium en fonction de la concentration molaire initiale en strontium.

La figure 3.12 représente la quantité de strontium adsorbée par masse de nonatitanate de sodium en fonction de la concentration molaire initiale en strontium. Les losanges verts représentent les mesures expérimentales réalisées par Aurélie Merceille lors de sa thèse. Ces mesures ont été obtenues en mélangeant 10 mg de nonatitanate de sodium avec 20 mL de solution contenant du nitrate de strontium et de l'acétate de sodium à différentes concentrations afin de maintenir la charge cationique de la solution constante à $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ suivant l'équation (3.36) pendant 24 heures.

Seule la courbe bleue, correspondant au cas réel où les coefficients d'activité de la solution (calculés par la théorie AMSA) et du solide (calculés avec le modèle de solution régulière) sont pris en compte, est représentée. La courbe du cas idéal où

les coefficients d'activité de la solution et du solide sont égaux à 1, et du cas semi-idéal où les coefficients d'activité de la solution sont calculés par la théorie AMSA et les coefficients d'activité du solide sont égaux à 1, ne sont pas observables car elles passent par la courbe bleue du cas réel.

On peut constater que les mesures expérimentales ne coïncident pas avec l'isotherme calculée. En effet, le plateau de saturation expérimental se situe à environ $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ alors que précédemment avec une concentration en charge cationique de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ le plateau de saturation était d'environ $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$. D'après la loi de Le Chatelier, si on augmente les réactifs alors l'équilibre se déplace vers les produits afin de conserver la valeur de la constante d'équilibre. On peut donc en conclure que notre modèle ne tient pas compte d'un phénomène thermodynamique qui diminue la quantité adsorbée et qui donne l'impression d'aller à l'encontre de la loi de Le Chatelier. Ce phénomène peut se produire soit dans la phase aqueuse soit dans la phase solide. De plus, on peut constater que le dernier point de l'isotherme est nettement plus bas que l'ensemble du plateau de saturation. Ce point correspond à une concentration initiale en strontium de $2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ce qui correspond à une concentration en charge cationique de $4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cela implique qu'il n'y a pas d'acétate de sodium (pour tamponner la solution) et donc que le pH de la solution est libre. Le pH d'une solution désionisée laissée à l'air libre est compris entre 7 et 5 à cause de la dissolution du CO_2 de l'air dans cette solution. Comme tout oxyde, le nonatitanate de sodium doit être sensible au variation de pH de la solution et doit donc être adapté.

Une autre possibilité, permettant d'expliquer la diminution de la quantité d'échange maximale est une diminution de cinétique d'échange. Cette diminution de la cinétique d'échange pourrait s'expliquer par une obstruction à l'entrée des feuillets du nonatitanate de sodium. Le strontium serait ainsi plus retenu par la solution ce qui aurait pour conséquence de réduire sa vitesse d'adsorption. Il faudrait soit plus de temps pour pouvoir échanger complètement les sodiums, soit une partie des

sodiums ne serait jamais échangeable lorsque l'on augmenterait la concentration. Ces phénomènes seraient problématiques pour le génie chimique et il convient donc de vérifier cette hypothèse.

3.7 Influence de la charge cationique sur la cinétique

Lors de sa thèse Aurélie Merceille a étudié la cinétique d'adsorption du strontium par le nonatitanate de sodium ce qui lui a permis de fixer un temps de mise en contact optimal. Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons de nonatitanate de sodium synthétisé à différentes températures ainsi qu'une zéolithe A et avec une concentration en nitrate de strontium égale à $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une concentration en acétate de sodium de $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cela correspond à une concentration en charge cationique, ω , de $1,034 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette valeur de concentration en charge cationique est très éloignée des valeurs employées pour étudier les isothermes d'adsorption. De manière à se rapprocher des isothermes étudiées, nous avons réalisés des mesures de cinétiques avec une concentration en nitrate de strontium égale au quart de la charge cationique. Cela correspond donc à la moitié de la charge cationique et implique que l'autre moitié est due à l'acétate de sodium. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.13 où deux concentrations en charge cationique ont été utilisées.

On peut constater qu'au bout de 24 heures (ligne verticale en pointillé) environ $1,85 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de strontium sont adsorbés par le nonatitanate de sodium soit environ 95% de la capacité d'échange cationique théorique maximum. Pour ce même temps avec une concentration en charge cationique de $4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on peut observer que la quantité de strontium adsorbé diminue à environ $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ soit environ 82% de la capacité d'échange maximum. Ces quantités de strontium correspondent bien à celles mesurées lors des isothermes d'adsorption du strontium

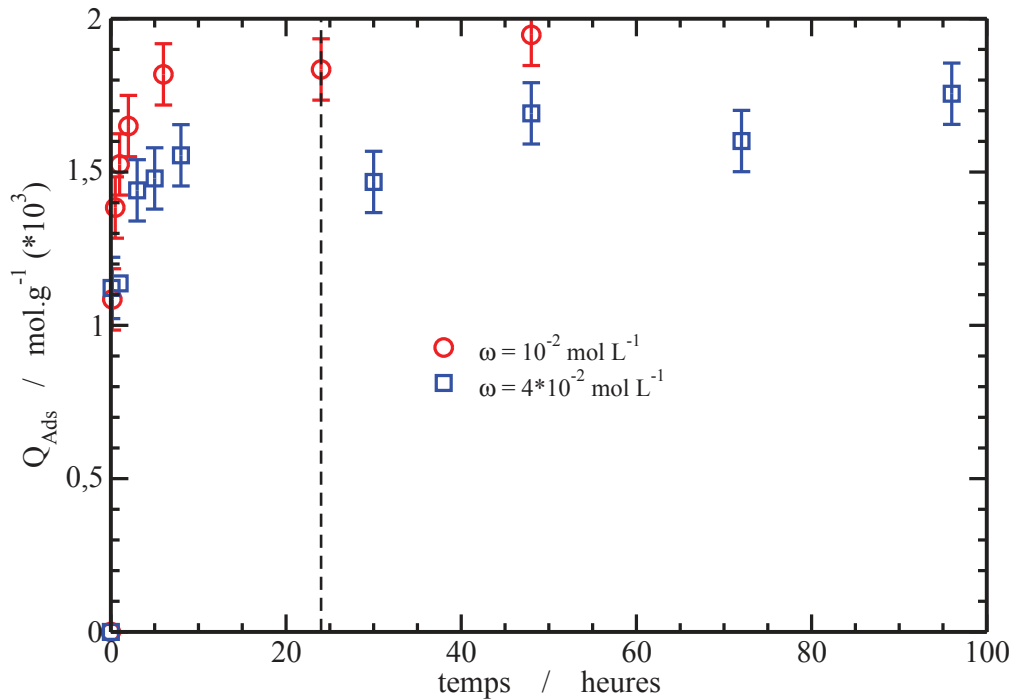


FIGURE 3.13 – Mesures cinétiques pour les deux concentrations en charge cationique utilisées lors des isothermes d'adsorption précédent. Nous avons réalisé ces mesures avec le même lot de poudre. Les cercles rouges correspondent aux mesures cinétiques pour une concentration en charge cationique de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit une concentration en strontium de $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les carrés bleus représentent les mesures cinétiques réalisés pour une concentration en nitrate de strontium de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une concentration en acétate de sodium de $2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ soit une concentration en charge cationique de $4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

par le nonatitanate de sodium. Le modèle utilisé pour représenter les isothermes ne tient pas compte de la cinétique et suppose que l'équilibre thermodynamique est atteint ce qui peut expliquer l'écart observé entre les deux isothermes. En effet, les mesures cinétique indiquent que l'équilibre thermodynamique n'est apparemment pas atteint au bout de 24 heures de mise en contact. Cependant, nous avons fait l'approximation que l'équilibre thermodynamique était atteint au bout de 24 heures

pour la première isotherme. De plus, on peut constater que pour atteindre un taux d'échange d'environ 95%, taux atteint au bout de 24 heures pour une solution de concentration en charge cationique de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, il faut attendre environ 100 heures pour une concentration en charge cationique de $4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Comme décrit par Aurélie Merveille, une cinétique lente est un inconvénient pour un procédé industriel, d'autant plus que la vitesse diminue avec la concentration.

De manière à approfondir cette étude cinétique, il convient de déterminer l'ordre de la réaction et de déterminer l'étape, ou les étapes, limitant la diffusion des ions de la solution vers le solide. D'après le modèle développé par Ho et McKay [130, 67], si $\frac{t}{Q_{\text{ads}}}$ est fonction du temps alors la réaction est du pseudo-second ordre.

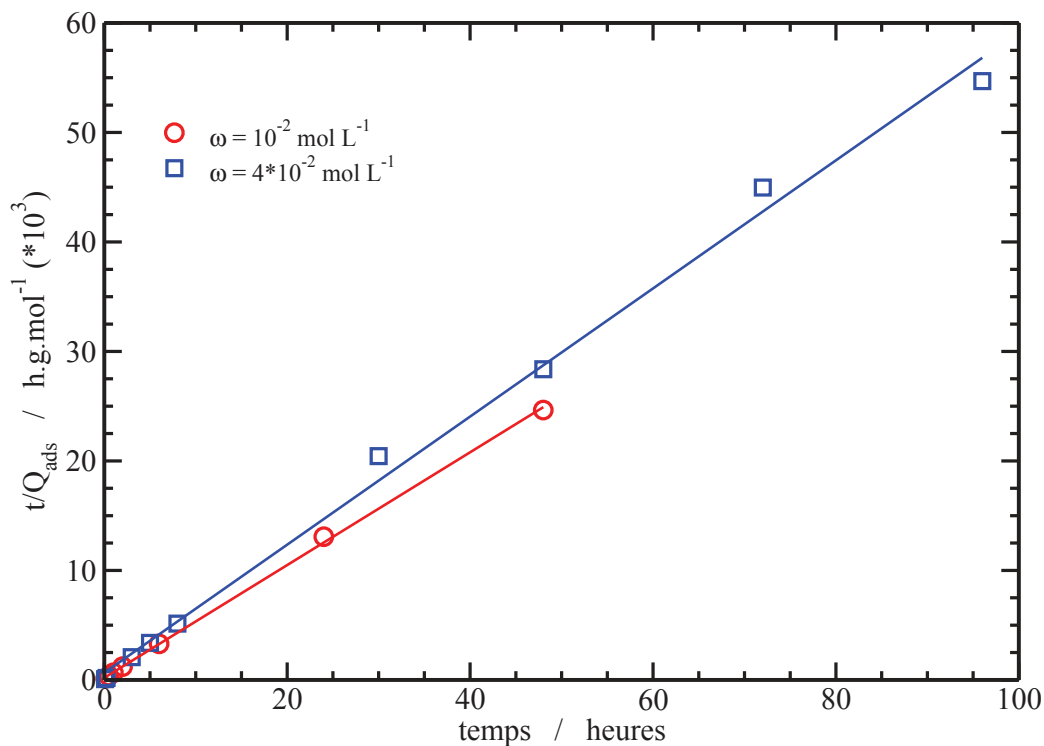


FIGURE 3.14 – Rapport du temps de mise en contact sur quantité adsorbée de strontium ($\frac{t}{Q_{\text{ads}}}$) en fonction du temps de mise entre la solution et la poudre de nonatitanate de sodium.

La figure 3.14 représente le rapport du temps de mise en contact sur quantité adsorbé de strontium ($\frac{t}{Q_{\text{ads}}}$) en fonction du temps de mise entre la solution et la poudre de nonatitanate de sodium. Les cercles rouges correspondent aux mesures cinétiques pour une concentration en charge cationique de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit une concentration en strontium de $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les carrés bleus représentent les mesures cinétiques réalisés pour une concentration en nitrate de strontium de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une concentration en acétate de sodium de $2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ soit une concentration en charge cationique de $4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On peut constater que les deux séries de mesures sont alignées sur une droite ce qui correspond bien à une réaction du pseudo-second ordre. Le coefficient directeur de chacune des droites correspond à l'inverse de la quantité maximal d'échange suivant l'équation proposé par Ho et M^cKay :

$$\frac{t}{Q_{\text{ads}}} = \frac{1}{k_{\text{diff}} Q_{\text{max}}^2} + \frac{1}{Q_{\text{max}}} \cdot t \quad (3.48)$$

Les résultats des régressions linéaires ainsi que le traitement des deux cinétiques, Q_{max} et k_{diff} , correspondant au modèle de Ho et M^cKay sont représentés dans le tableau 3.2. Sur la figure 3.14, on peut observer que le rapport t/Q_{ads} tend vers 0 lorsque le temps de mise en contact tend vers 0. D'après l'équation (3.48), lorsque le rapport t/Q_{ads} tend vers 0, la valeur de la constante de diffusion tend vers l'infini. De plus, l'incertitude sur ce rapport n'est pas connu et il convient donc de réaliser une étude sur la sensibilité en faisant plusieurs fois l'étude cinétique pour chaque concentration en charge cationique.

	$\omega = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\omega = 4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
régression linéaire	$y = 194 + 515 x$	$y = 652 + 585 x$
$Q_{\text{ads-max}} \text{ (mol}\cdot\text{g}^{-1})$	$1,95 \times 10^{-3}$	$1,71 \times 10^{-3}$
$k_{\text{diff}} \text{ (g}\cdot\text{(mol}\cdot\text{h)}^{-1})$	1355	525

TABLE 3.2 – Résumé des régressions linéaires de la figure 3.14 pour les deux concentrations de charge cationique, utilisées précédemment pour les isothermes de sorption, suivant le modèle de Ho et M^cKay suivant l'équation (3.48)

Le tableau 3.2 résume les régression linéaire de la figure 3.14 pour les deux

concentrations de charge cationique, utilisées précédemment pour les isothermes de sorption, suivant le modèle de Ho et M^cKay suivant l'équation (3.48).

D'après le tableau 3.2 on peut constater que la quantité adsorbée maximale correspond à la CEC pour une concentration en charge cationique de 10^{-2} mol·L⁻¹ alors que cette quantité maximale n'est que d'environ 88% pour la concentration en charge cationique de 4×10^{-2} mol·L⁻¹. On constate également que la constante de cinétique est meilleure pour la concentration en charge cationique de 10^{-2} mol·L⁻¹.

Afin de déterminer l'étape, ou les étapes, limitant le diffusion des ions de la solution vers le solide le modèle diffusif développé par Weber et Morris [68] a été utilisé. Ce modèle permet de mettre en évidence les étapes qui se déroulent lors de l'échange cationique. De manière générale, l'échange ionique peut être décomposé en 4 étapes :

1. Diffusion du strontium dans la solution vers le nonatitanate de sodium, en partie due à l'agitation de la solution.
2. Diffusion du strontium dans la couche externe du nonatitanate de sodium (diffusion interparticulaire). Dans cette couche il n'y a pas d'effet d'agitation comme dans la solution.
3. Diffusion du strontium dans les lamelles du nonatitanate de sodium (diffusion intra-particulaire).
4. Échange entre le strontium et le sodium. Cet échange peut être considéré comme instantané.

Pour appliquer le modèle de Weber et Morris, il faut représenter la quantité de strontium adsorbé en fonction de la racine carrée du temps de mise en contact entre la solution et la poudre de nonatitanate de sodium comme présenté sur le figure 3.15. Les cercles verts, bleus ou noirs correspondent aux mesures cinétiques pour une concentration en charge cationique de 10^{-2} mol·L⁻¹. Les carrés verts, bleus ou noirs, représentent les mesures cinétiques pour une concentration en charge cationique de 4×10^{-2} mol·L⁻¹. D'après le modèle de Weber et Morris, les mesures expérimentales

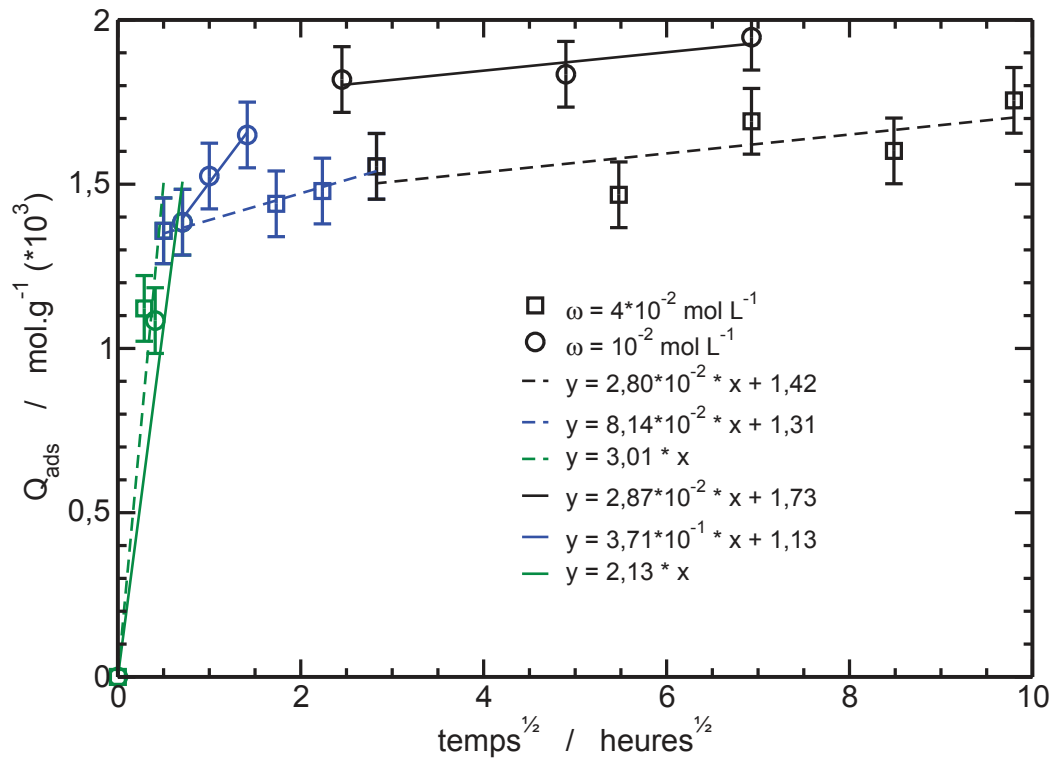


FIGURE 3.15 – Quantité de strontium adsorbée en fonction de la racine carré du temps de mise en contact entre la solution et le nonatitanate de sodium. Modélisation par le modèle de Weber et Morris (3.49)

peuvent être décomposées par différentes droites d'équation

$$Q_{\text{ads}} = k_{\text{diff-x}} \sqrt{t} + C^{\text{ste}} \quad (3.49)$$

correspondant aux différentes étapes se déroulant lors de l'échange ionique.

On peut constater que la figure 3.15 peut être divisée en 3 domaines correspondant aux 3 premières étapes de l'échange ionique. Le premier domaine, représenté par les courbes vertes, possède une régression linéaire passant par l'ordonnée à l'origine à 0. Donc la différence de pente est seulement dû à une différence d'agitation. La deuxième section, représentée en bleu, correspond à la diffusion inter-particulaire

dans la couche externe des grains de nonatitanate de sodium. On peut constater que la constante de diffusion inter-particulaire est nettement plus lente lorsque la concentration en charge cationique est de $4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Enfin, la dernière section correspond à la diffusion intra-particulaire. On peut constater que les deux constantes de diffusion intra-particulaire sont égales ce qui signifie que le strontium se déplace à la même vitesse à l'intérieur des lamelle du nonatitanate de sodium, et donc que cette diffusion est indépendant de la concentration de la solution. Les valeurs des constantes de diffusion, inter et intra-particulaire, sont résumés dans le tableau 3.3. Il semblerait aussi que la cinétique soit ralenti à haute concentration à cause de la diffusion plus lente dans les couches externes des grains. Ce phénomène qui traduit une difficulté à pénétrer dans les feuillets, traversée de la couche de Nerst, traduit probablement un encombrement des chemins d'accès aux feuillets à haute concentration pour réaliser l'entrée des Sr^{2+} simultanément à la sortie des Na^+ .

	$\omega = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\omega = 4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$k_{\text{inter}} \text{ (mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{t}^{-1/2})$	$3,71 \times 10^{-4}$	$2,87 \times 10^{-5}$
$k_{\text{intra}} \text{ (mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{t}^{-1/2})$	$8,14 \times 10^{-5}$	$2,80 \times 10^{-5}$

TABLE 3.3 – Tableau résumant les différentes constantes de diffusion pour les deux concentration en charge cationique utilisées lors des isothermes précédents.

3.8 Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre nous avons calculé la constante d'équilibre de la réaction d'échange du strontium, présent initialement dans la solution, avec deux sodium, présent initialement dans le solide, grâce à la théorie MSA afin de calculer les coefficients d'activité des deux cations. Grâce à des mesures de radioactivité avec du strontium radioactif couplées à la théorie MSA, la constante d'équilibre a été estimée à $2,24 \times 10^8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

À partir de la constante d'équilibre nous avons pu déterminer quelles sont les interactions dominantes qui régissent l'extraction sur support solide. Pour cela nous

avons étudié deux modèles de coefficient d'activité du solide, l'un décrivant des interactions électrostatiques à longue distance (modèle Coulombien à 2D) et l'autre décrivant les interactions à courte distance (modèle de solution régulière). Le modèle de solution régulière permet de mieux modéliser les mesures expérimentales que le modèle Coulombien à 2D. Les interactions coulombiennes étant négligeables, le phénomène d'adsorption est donc probablement un phénomène de site.

À partir des différents modèles permettant de calculer les coefficients d'activité, nous avons pu modéliser fidèlement l'isotherme d'adsorption du strontium par le nonatitanate de sodium avec une concentration en charge cationique constante et égale à 10^{-2} mol·L⁻¹. À partir de cette modélisation, nous avons pu mettre en évidence que le solide force l'adsorption au détriment de la solution.

Afin de vérifier que notre modèle est un modèle prédictif, nous avons modélisé une autre isotherme avec une concentration en charge cationique égale à 4×10^{-2} mol·L⁻¹. Cependant notre modèle ne permet pas de modéliser ces mesures expérimentales, la saturation n'étant pas atteinte.

Nous avons alors montré que la cinétique d'adsorption du strontium par le nonatitanate de sodium est dépendante de la concentration en charge cationique de la solution. Plus la solution est concentrée et plus la cinétique est ralentie ce qui implique qu'au bout de 24 heures de mise en contact l'équilibre thermodynamique n'est toujours pas atteint. Cependant, nous avons considéré que pour une solution de concentration en charge cationique de 10^{-2} mol·L⁻¹ et une mise en contact de 24 heures l'équilibre thermodynamique était atteint. Cela expliquerait pourquoi notre modèle ne permet pas de s'ajuster sur la deuxième isotherme.

Influence du pH sur l'adsorption du strontium par le nonatitanate de sodium

La science est une ignorance qui se
sait

Montaigne

Sommaire

4.1	Introduction	119
4.2	Équilibres chimiques	120
4.3	Influence du pH sur l'adsorption des ions oxonium	122
4.4	Influence du pH sur l'adsorption du strontium ou du calcium	129
4.5	Influence du pH acide sur le nonatitanate de sodium	135
4.6	Conclusion du chapitre 4	137

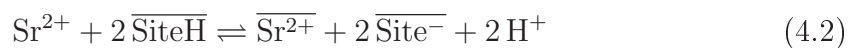
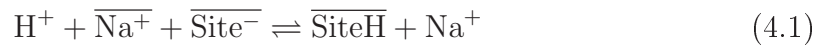
4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier la compétition des ions adsorbés sur le nonatitanate de sodium. Pour cela une étude pourtant sur la quantité de proton adsorbé sera menée dans un premier temps. La constante d'équilibre de cette réaction

sera estimée par la modélisation des équilibres chimiques. Ensuite, une seconde étude sera menée pour évaluer la compétition entre le proton et soit le strontium, soit le calcium. Enfin, un début d'étude sur le comportement du nonatitanate de sodium en milieu acide sera présenté.

4.2 Équilibres chimiques

Comme tout oxyde, le nonatitanate de sodium est sensible aux variations de pH. Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du strontium par le nonatitanate de sodium, nous avons étudié l'équilibre décrit par la réaction chimique (4.1). Cet équilibre chimique peut être une étape supplémentaire à la réaction chimique d'échange du strontium avec des sodium du nonatitanate de sodium (3.2). L'équation (3.2) peut être développée en 2 équations complémentaires, (4.1) et (4.2) où $\overline{\text{Site}}^-$ représente les oxygènes de surface qui permettent la création d'une liaison électrostatique avec le sodium et $\overline{\text{SiteH}}$ représente un titanol¹ de formule chimique TiOH. La liaison O-H du titanol n'est pas une liaison électrostatique contrairement à la liaison $\text{O}^- \text{Na}^+$ et elle possède donc un caractère covalent.



En présence de calcium comme ion en compétition dans la solution, on peut remplacer le strontium dans l'équation (4.2) pour obtenir l'équation (4.3).



Comme décrit au chapitre précédent, la constante d'équilibre des équations (4.1), (4.2) et (4.3) peut être calculée avec la loi d'action des masses grâce respectivement

1. par analogie avec le silanol

aux équations (4.4), (4.5) et (4.6). Où a_n et \overline{a}_n sont respectivement les activités des ions dans la phase aqueuse et la phase solide.

$$K_x = \frac{a_{\text{Na}^+} \overline{a}_{\text{SiteH}}}{a_{\text{H}^+} \overline{a}_{\text{Na}^+} [\text{Site}^-]} = \frac{[\text{Na}^+] [\overline{\text{SiteH}}]}{[\text{H}^+] [\overline{\text{Site}^-}] [\overline{\text{Na}^+}]} \frac{\gamma_{\text{Na}^+}}{\gamma_{\text{H}^+}} \frac{\overline{\gamma}_{\text{SiteH}}}{\overline{\gamma}_{\text{Na}^+} \overline{\gamma}_{\text{Site}^-}} \quad (4.4)$$

$$K_{\text{fSr}} = \frac{a_{\text{H}^+}^2 \overline{a}_{\text{Site}^-}^{-2} \overline{a}_{\text{Sr}^{2+}}}{a_{\text{Sr}^{2+}} \overline{a}_{\text{SiteH}}^2} = \frac{[\text{H}^+] [\overline{\text{Site}^-}] [\overline{\text{Sr}^{2+}}]}{[\text{Sr}^{2+}] [\overline{\text{SiteH}}]} \frac{\gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{Sr}^{2+}}} \frac{\overline{\gamma}_{\text{Site}^-} \overline{\gamma}_{\text{Sr}^{2+}}}{\overline{\gamma}_{\text{SiteH}}} \quad (4.5)$$

ou

$$K_{\text{fCa}} = \frac{a_{\text{H}^+}^2 \overline{a}_{\text{Site}^-}^{-2} \overline{a}_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}} \overline{a}_{\text{SiteH}}^2} = \frac{[\text{H}^+] [\overline{\text{Site}^-}] [\overline{\text{Ca}^{2+}}]}{[\text{Ca}^{2+}] [\overline{\text{SiteH}}]} \frac{\gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}} \frac{\overline{\gamma}_{\text{Site}^-} \overline{\gamma}_{\text{Ca}^{2+}}}{\overline{\gamma}_{\text{SiteH}}} \quad (4.6)$$

L'équation 3.3 se retrouve alors naturellement à partir des équations 4.4 et 4.5 suivant l'équation (4.7).

$$K_{\text{eq}} = K_{\text{f}} \times K_{\text{x}}^2 \quad (4.7)$$

où K_{eq} est la constante d'équilibre d'échange entre 2 sodiums et 1 strontium ou 1 calcium. Afin de déterminer la constante d'équilibre K_x , des mesures d'adsorption du proton/désorption du sodium en fonction du pH sont nécessaires. Pour cela 2 séries de mesures ont été menées. La première série est menée en milieu acide avec de l'acide nitrique, de pH = 1 à pH = 7, par dilution successive de l'acide afin d'obtenir des valeurs unitaires de pH. La deuxième série de mesure est menée en milieu basique. L'utilisation d'une base inorganique, comme par exemple la soude (NaOH) ou la potasse (KOH), n'est pas pertinent car l'introduction d'un nouveau cation entrerait en compétition avec le proton. Il convient donc d'utiliser une base soluble dans l'eau dont le $\text{p}K_{\text{a}}$ est proche de 11 ce qui ne perturbe pas la phase solide. Nous avons ainsi utilisé la triéthylamine dont le $\text{p}K_{\text{a}}$ est de 10,75. Cette base est en effet "neutre" du point de vue de nonatitanate de sodium car son acide conjugué $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ et cette base $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ sont *a priori* trop gros pour pénétrer dans le matériau.

On peut facilement obtenir des solutions avec un pH allant de 11 à 7 par dilution successive de la triéthylamine. Chaque mesure de pH (*cf.* 1.3.4) est réalisée

à la température ambiante avant et après mise en contact de 10 mg de poudre de nonatitanate de sodium avec 20 mL de solution aqueuse fraîchement désionisée. Le pH de chaque solution, acide ou basique, est mesuré avant l'introduction du nonatitanate de sodium puis après la mise en contact pendant 24 heures. La conductivité (*cf.* 1.3.3) est également mesurée pour chaque échantillon. Afin de déterminer la quantité de sodium désorbée, un prélèvement de chaque échantillon est réalisé avant et après la mise en contact avec la poudre de nonatitanate de sodium. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 4.1, 4.2 et 4.3.

4.3 Influence du pH sur l'adsorption des ions oxonium

La figure 4.1 représente la concentration de sodium désorbé du nonatitanate de sodium en fonction de la concentration d'ion oxonium adsorbé par le nonatitanate de sodium, par différence de pH mesuré. On peut constater que lorsque peu d'ions oxonium sont adsorbés, une partie des sodiums du nonatitanate de sodium est désorbée. De plus, on peut constater que le coefficient linéaire de la droite, passant par les points représentant un fort échange cationique, est égal à 1 ce qui correspond bien à un échange d'un sodium pour un oxonium. D'après les analyses réalisées par chromatographie capillaire d'eau désionisée pour ces essais, il semblerait que cette eau contienne malheureusement des traces, non quantifiable par cette technique mais observable par la présence d'un léger pic de conductivité, de différents cations tels que le calcium, le potassium, le magnésium ... par exemple. L'hypothèse la plus probable que nous puissions faire est de considérer l'ordonnée à l'origine comme étant la quantité adsorbée de l'ensemble des impuretés de l'eau par le nonatitanate de sodium.

La figure 4.2 représente le pH final en fonction du pH initial d'une solution de 20 mL contenant 10 mg de nonatitanate de sodium après mise à l'équilibre pendant

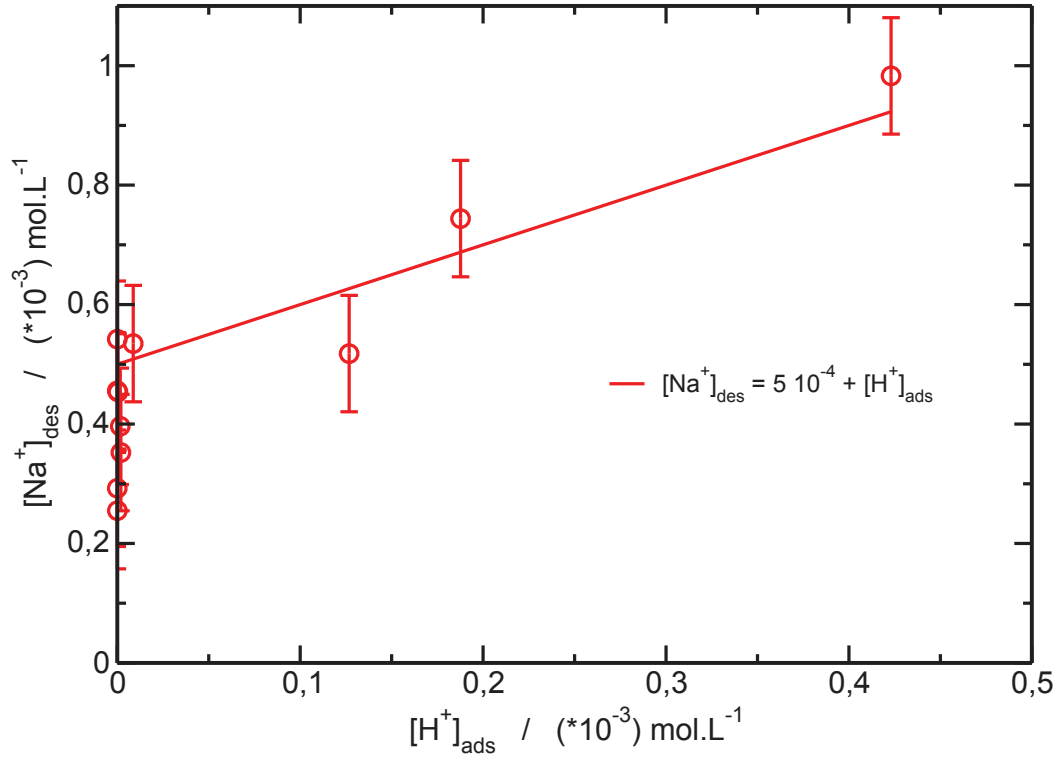


FIGURE 4.1 – La concentration de sodium désorbé du nonatitanate de sodium en fonction de la concentration d'ion oxonium adsorbé par le nonatitanate de sodium

24 heures. La courbe verte calculée, pour une valeur de K_x de 10^7 g.mol⁻¹, représente fidèlement l'ensemble des points expérimentaux. Les valeurs des conductivités ioniques molaires pour chaque espèce ont été prises dans la référence [90]. Cette représentation permet de déterminer facilement la quantité de site spontanément hydrolysée. En effet :

$$C_0 = \frac{\tau m CEC}{V} \quad (4.8)$$

	OH ⁻	+	H ⁺	+	S ⁻	+	Na ⁺	=	Na ⁺	+	SH	+	H ₂ O
État initial	$\frac{K_e}{h_0}$		h_0		C_0		C_0		0		0		/
État final	$\frac{K_e}{h_0} + h_c$		$h_0 - C + h_c$		$C_0 - C$		$C_0 - C$		C		C		/

Donc

$$K_e = \left(\frac{K_e}{h_0} + h_c \right) (h_0 - C + h_c) \quad (4.9)$$

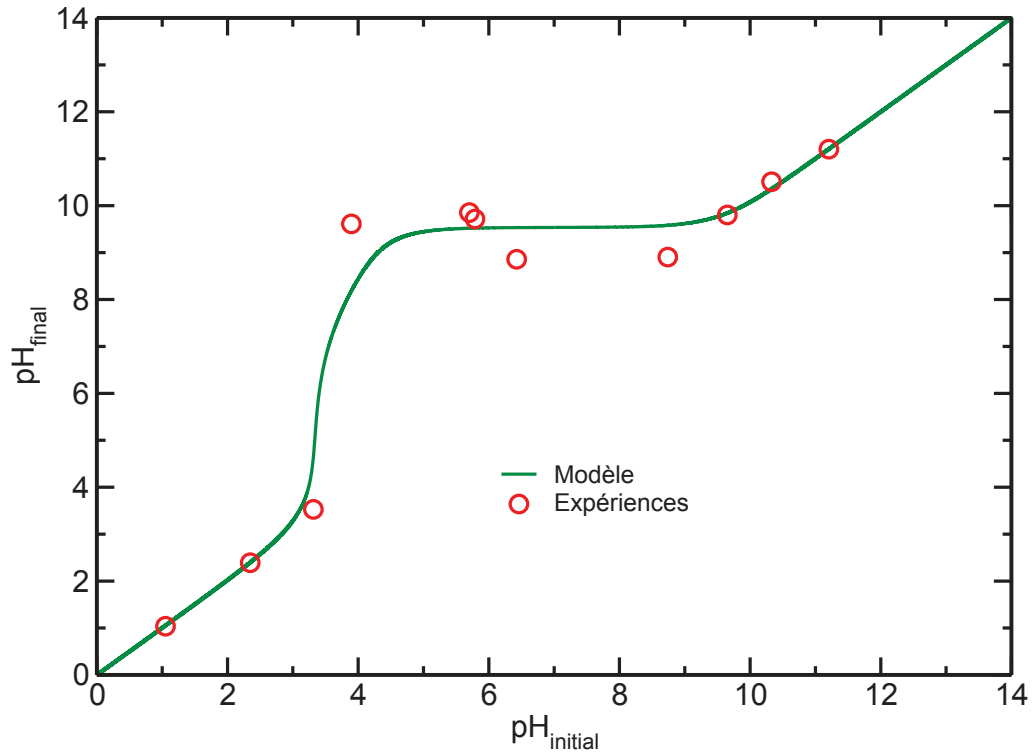


FIGURE 4.2 – pH final en fonction du pH initial d'une solution de 20 mL avec 10 mg de nonatitanate de sodium. La courbe verte représente la variation de pH calculée suivant l'équation (4.4) pour une valeur de $K_x = 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$K_x = \frac{C^2}{(C_0 - C)^2 (h_0 - C + h_c)} \quad (4.10)$$

- Si h_c est petit :

- Si $h_0 > C_0$ (milieu fortement acide) :

Alors $C \approx C_0$ d'après la loi de Le Chatelier,

$$\text{pH}_f = -\text{Log}[h_0 - C_0] \approx -\text{Log}[h_0] \approx \text{pH}_i \quad (4.11)$$

- Si $h_0 < C_0$ (milieu fortement basique) :

Alors $C \approx h_0$ d'après la loi de Le Chatelier, donc $C \rightarrow 0$

$$\text{pH}_f = -\text{Log}[h_0 - C] \approx \text{pH}_i \quad (4.12)$$

- Si h_c est grand :

$$\frac{K_e}{h_0} < h_c \quad (4.13)$$

$$\Rightarrow K_e = h_c(h_0 + h_c - C) \quad (4.14)$$

$$\Rightarrow h_c = \frac{(h_0 - C) \sqrt{(h_0 - C)^2 + 4K_e}}{2} \quad (4.15)$$

- Si $h_0 > C_0$ (milieu acide) alors $C \approx C_0$ (comme précédemment) :

$$\Rightarrow h_c \approx \frac{(h_0) \sqrt{(h_0)^2 + 4K_e}}{2} \quad (4.16)$$

$$4K_e \ll h_0 \Rightarrow h_c = 0 \text{ ou } h_c = h_0 \quad (4.17)$$

$h_c = 0$ ne peut pas être une solution acceptable compte tenu de l'hypothèse formulée : h_c est grand. On peut également poser :

$$K_x = \frac{1}{K_a} \frac{\text{Na}^+}{\overline{\text{Na}^+}} \quad (4.18)$$

Où K_a correspond à la constante de dissociation de l'acide $\overline{\text{SH}}$. D'où

$$\text{pH} = -\text{Log}[2h_0 - C] = -\text{pK}_x + 2 \text{Log}\left(\frac{C_0 - C}{C}\right) = \text{pK}_a + \text{Log}\left(\frac{C_0 - C}{C}\right) \quad (4.19)$$

- + Si $C \approx C_0$

$$\text{pH} \approx \text{pK}_a + \text{Log}\left(\frac{0}{C_0}\right) \approx -\infty \quad (4.20)$$

- + si $C = \frac{C_0}{2}$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log}\left(\frac{C_0 - \frac{C_0}{2}}{\frac{C_0}{2}}\right) = \text{pK}_a \quad (4.21)$$

- Si $h_0 < C_0$ (milieu basique ou neutre) alors $h_0 \approx C$

$$\Rightarrow h_c \approx \pm \sqrt{K_e} \quad (4.22)$$

Alors

$$\text{pH} = -\text{Log} (h_0 - C \pm \sqrt{K_e}) = \text{pK}_a + \text{Log} \left(\frac{C_0 - C}{C} \right) \quad (4.23)$$

On retrouve le même cas de figure que lorsque $h_0 > C_0$. Ainsi lorsque l'on observe l'asymptote on peut déterminer le taux d'hydrolyse. L'asymptote a lieu pour un pH de 3,315. D'après l'équation (4.8) :

$$10^{-3.315} = \frac{\tau m CEC}{V} \quad (4.24)$$

et le taux d'hydrolyse est d'environ 25%. Ne connaissant pas la structure du matériau, il nous est impossible de localiser précisément la position de ces sites hydrolysables. Deux possibilités sont donc imaginables. La première est de considérer que les sites hydrolysés sont présents sur les bords extérieurs des grains et la deuxième est de supposer qu'1 site sur 4 est hydrolysable. Cette deuxième hypothèse semble la plus probable compte tenu que Clearfield *et al.*[39] ont montré que le nonatitanate de sodium présentait deux sites différents.

La figure 4.2 présente un palier à pH environ 9,5 pour des solutions dont le pH initial est compris entre environ pH 4 à 9. Cela signifie que dans ces conditions presque tous les protons de la solution sont adsorbés par le solide malgré la dissociation de l'eau. De plus on peut observer une variation linéaire du pH lorsque la solution est soit très acide (pH = 1 et 2) soit très basique (pH = 11 à 14) comme démontré plus haut. En effet, en milieu très acide, les protons adsorbés sur le nonatitanate de sodium sont négligeables par rapport à ceux présents en solution. Cette faible variation de concentration de proton ne permet pas de faire varier significativement le pH de la solution. De la même manière, en milieu très basique, il y a trop peu de protons en solution et le peu qui sont formés par la dissociation de l'eau sont négligeables. En effet, la quantité d'hydroxyde formée par la dissociation de l'eau est négligeable comparée à la quantité d'hydroxyde contenue initialement dans la

solution. Comme indiqué précédemment, lorsque la solution est très basique, le pH final est équivalent au pH initial.

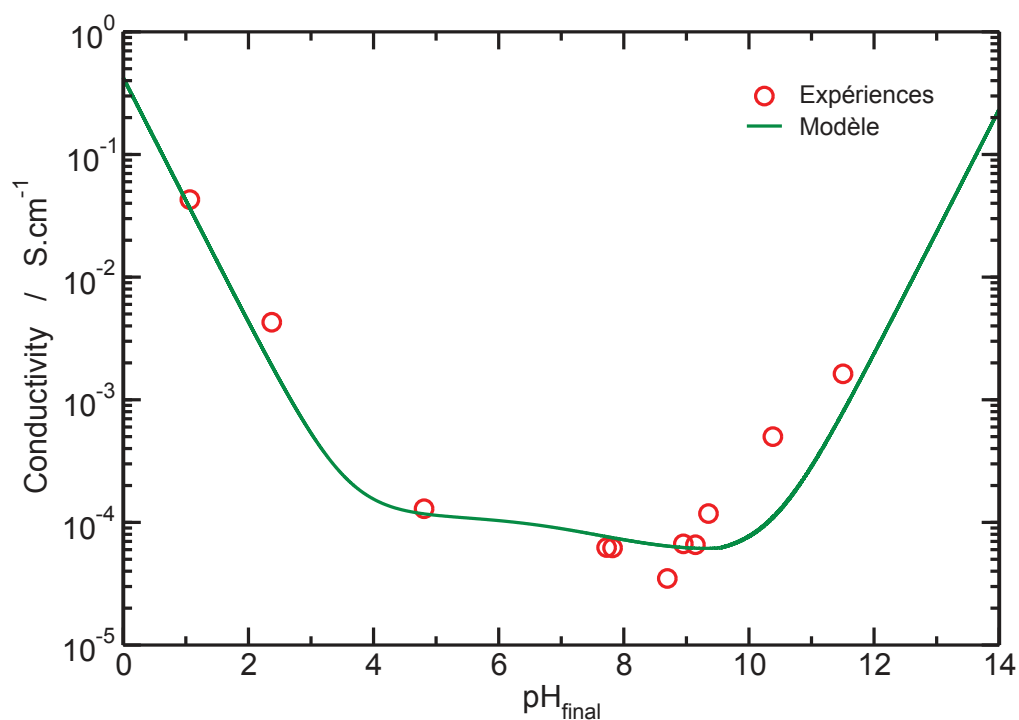


FIGURE 4.3 – La conductivité de la solution, exprimée en $S \cdot cm^{-1}$ après une mise en contact de 24 heures avec le nonatitanate de sodium en fonction du pH final

La figure 4.3 représente la conductivité de la solution, exprimée en $S \cdot cm^{-1}$, après une mise en contact de 24 heures avec le nonatitanate de sodium en fonction du pH final. La courbe en vert est calculée avec une valeur de $K_x = 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ mais en ajoutant une constante de conductivité égale à $5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ afin de tenir compte des impuretés de la solution telles que les carbonates, le calcium ... La concentration des impuretés a été estimée par une mesure conductimétrique de la chromatographie capillaire et de la figure 4.1. En effet, la chromatographie capillaire possède un cellule de conductimétrie pour détecter les ions en solution. La conductivité des impuretés

contenues dans l'eau distillée est négligeable sauf lorsque la solution tend vers un pH neutre. De plus, pour la modélisation, la conductivité ionique molaire du triéthylammonium a été prise égale à celle du triméthylammonium. En effet, nous n'avons pas trouvé dans les tables la valeurs de la conductivité ionique molaire du triéthylammonium. Cependant la conductivité ionique molaire du triéthylammonium doit être un petit peu plus petite que celle du triméthylammonium car ce dernier est plus petit donc plus mobile.

En milieu très acide, de pH 0 à 4, la conductivité décroît linéairement car la concentration en protons décroît également linéairement. Dans cette gamme de pH, la conductivité est principalement due aux protons donc si la quantité de protons diminue, alors la conductivité va diminuer proportionnellement. En milieu très basique, de pH 10 à 14, la conductivité croit linéairement. En effet, dans cette gamme de pH l'ion présent majoritairement est l'hydroxyde. La conductivité de l'ion hydroxyde est légèrement inférieure à celle de l'ion oxonium. Lorsque la solution finale a un pH compris entre 4 et 10, la conductivité de la solution varie très peu et est sensible à la conductivité des impuretés de l'eau. En effet, il ne reste que très peu d'ions oxonium ou hydroxyde qui jusqu'à présent représentent principalement la conductivité de la solution. Dans cette gamme de pH, la conductivité est en partie maintenue constante grâce aux impuretés contenues dans la solution comme décrit ci-dessus mais également aux sodium libérés par le solide lors de l'adsorption des ions oxoniums et des impuretés.

Le modèle idéal utilisé permet de reproduire fidèlement l'évolution mesurée. Cette double confirmation permet de s'assurer de la validité du modèle. La valeur de la constante K_x peut être affinée en tenant compte des différentes activités de la solution et du solide. De plus cette valeur de constante a été déterminée à partir d'une abaque calculé par unité de pK_x .

4.4 Influence du pH sur l'adsorption du strontium ou du calcium

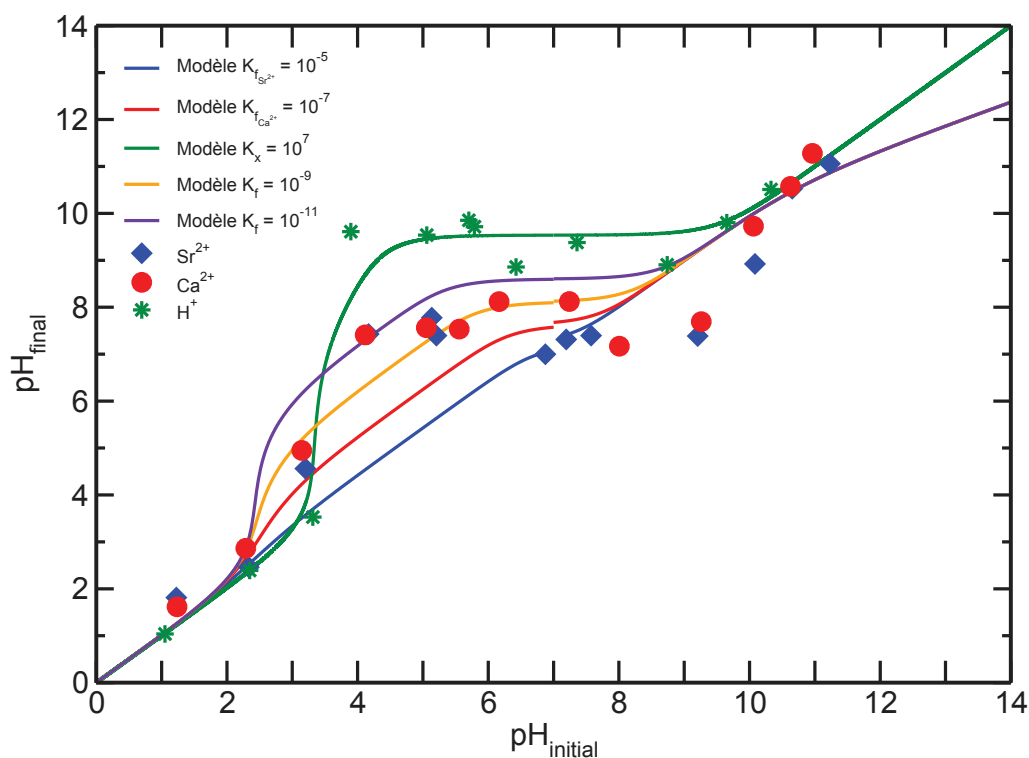


FIGURE 4.4 – pH final des différentes solutions, après agitation pendant 24 heures, en fonction du pH initial, avant ajout de la poudre de nonatitanate de sodium. Les cercles rouges représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de calcium, les losanges bleus représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de strontium et les étoiles vertes représentent les mesures réalisées en présence uniquement d'acide nitrique. Les courbes en trait plein correspondent aux différents calculs.

De la même façon que précédemment, des expériences d'adsorption de strontium ou de calcium par le nonatitanate de sodium en fonction du pH ont été menées en préparant une solution de 20 mL de nitrate de strontium ou de calcium à une concentration de $3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à différent pH, ajusté avec de l'acide nitrique

ou de la triéthylamine. Le pH, la conductivité et la concentration en calcium ou en strontium de chaque solution sont mesurés avant de rajouter 10 mg de nonatitanate de sodium puis après un temps de contact de 24 heures. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 4.4, 4.5 et 4.6.

La figure 4.4 représente le pH final des différentes solutions, après agitation pendant 24 heures, en fonction du pH initial, avant l'ajout de la poudre de nonatitanate de sodium. Les cercles rouges représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de calcium, les losanges bleus représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de strontium et les étoiles vertes représentent les mesures réalisées en présence uniquement d'acide nitrique (ce sont les même points que la figure 4.2).

On observe que les points expérimentaux relatifs au calcium ou au strontium sont similaires. Comme précédemment, on observe en milieu acide, de pH 0 à 3, et en milieu basique, de pH 9 à 11, une variation linéaire du pH final en fonction du pH initial. On observe également, comme sur la figure 4.2, un palier pour la valeur du pH final lorsque le pH initial de la solution est compris entre 4 et 9. Cependant la valeur de ce palier est différente lorsque la solution contient du nitrate de calcium ou de strontium que lorsqu'il n'y a que de l'acide nitrique ou du triéthylamonium. Cette différence indique que le calcium ou le strontium prend la place du proton sur les sites chargés, suivant l'équation (4.2) ou (4.3). La valeur du palier est à un pH final d'environ 7,5. De plus l'asymptote se situe à la même valeur de pH que précédemment mais elle est moins marquée car le saut de pH est moins important. Cependant cela confirme l'hypothèse qu'il y a 25% des sites du nonatitanate de sodium qui sont hydrolysables.

Les courbes bleue, rouge, orange et violette représente le modèle idéal calculé à partir de l'équation (4.5) ou (4.6) pour des valeurs de constante K_f respectives de 10^{-5} , 10^{-7} , 10^{-9} et 10^{-11} . Compte tenu de la difficulté de calcul seul le modèle idéal a été calculé pour représenter les équations (4.5) et (4.6). En effet, certains pas de calcul ne sont pas résolvable numériquement. On peut constater que les courbes rouge et orange semblent reproduire au mieux les données expérimentales. La valeur

de la constante de la courbe rouge permet d'obtenir une valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'échange du strontium avec deux sodiums équivalente à celle obtenu par Aurélie Merceille.

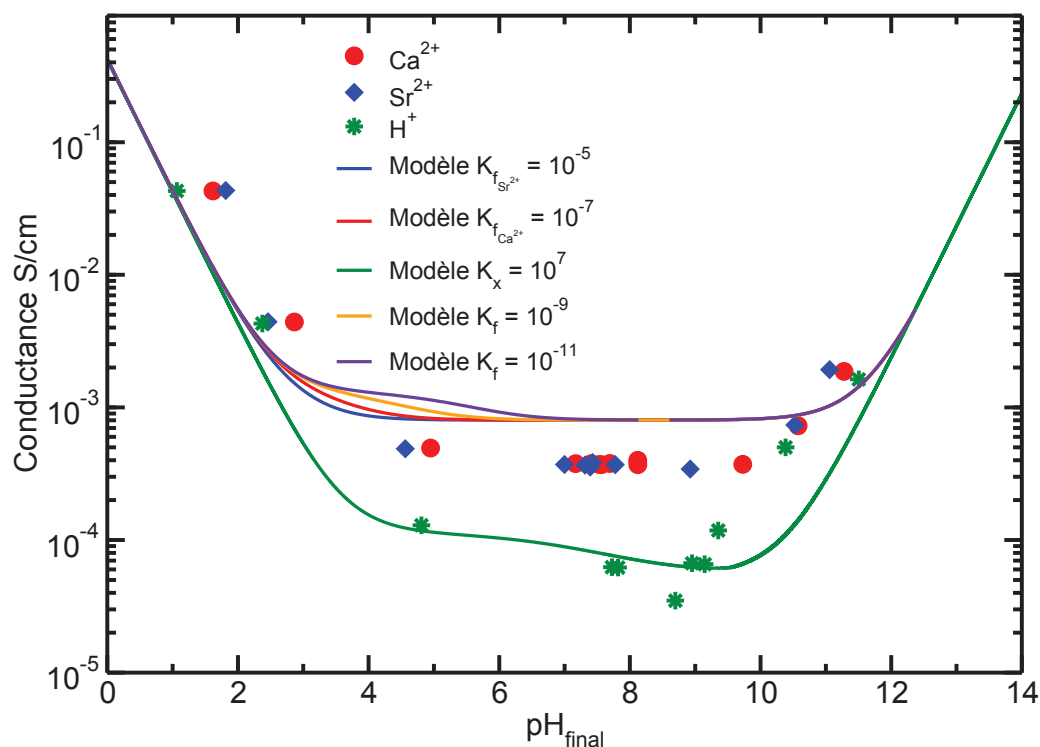


FIGURE 4.5 – Conductivité des solutions en fonction du pH final. Les cercles rouges représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de calcium, les losanges bleus représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de strontium et les étoiles vertes représentent les mesures réalisées en présence uniquement d'acide nitrique, ce sont les mêmes points que sur la figure 4.2. Les courbes en trait plein correspondent aux différents calculs. 4.3.

La figure 4.5 représente la conductivité des solutions en fonction du pH final. Les cercles rouges représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de calcium, les losanges bleus représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de strontium et les étoiles vertes représentent les mesures réalisées en présence uniquement d'acide nitrique, ce sont les mêmes points de la figure 4.3.

Comme précédemment, on peut observer que pour un milieu acide la conductivité décroît linéairement avec la concentration en ion oxonium. La conductivité est donc principalement due à la présence d'ion oxonium. On peut également observer qu'elle est légèrement supérieure en présence de strontium ou de calcium. En effet il y a une concentration de $3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions alcalinoterreux. En milieu basique, comme pour la figure 4.3, on observe que la conductivité augmente avec la concentration en ions hydroxyde qui sont majoritaires. En revanche, pour un pH allant environ de 5 à 10, la conductivité reste constante quelque soit le pH contrairement aux mesures réalisées en l'absence de strontium ou de calcium. Ce palier est donc dû à la présence de nitrate de strontium ou de calcium. En effet, le nitrate de strontium ou de calcium est en excès par rapport à la capacité d'échange cationique du solide ce qui implique qu'il reste toujours du nitrate de strontium ou de calcium dans la solution après échange. On peut observer que la valeur de la conductivité calculée est deux fois plus grande que celle mesurée. Une partie de l'écart provient de la valeur de conductivité ionique molaire. En effet, les valeurs des tables sont données pour une température de 25°C alors que la température ambiante du laboratoire est plus proche de 20°C . Nous pouvons estimer l'écart à 10% compte tenu des valeurs de conductivité à différentes températures tabulées dans les références[91, 92]. Une partie de l'écart provient du fait que nous avons utilisé un modèle idéal qui ne tient pas compte de l'association des ions. Nous pouvons, également, évaluer cet écart à 10%. La contribution de ces deux approximations ne nous permet pas de justifier l'écart entre la valeur calculée et celle mesurée. De plus, les différents modèles développés précédemment ne permettent pas de sélectionner une valeur de constante K_f pour le strontium ou le calcium.

La figure 4.6 représente la quantité de strontium ou de calcium adsorbé par le nonatitanate de sodium en fonction du pH initial des solutions contenant $3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrate de strontium ou de nitrate de calcium. Les losanges bleus représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de strontium alors que les cercles rouges représentent celles menées avec du nitrate de calcium. Comme pour les deux

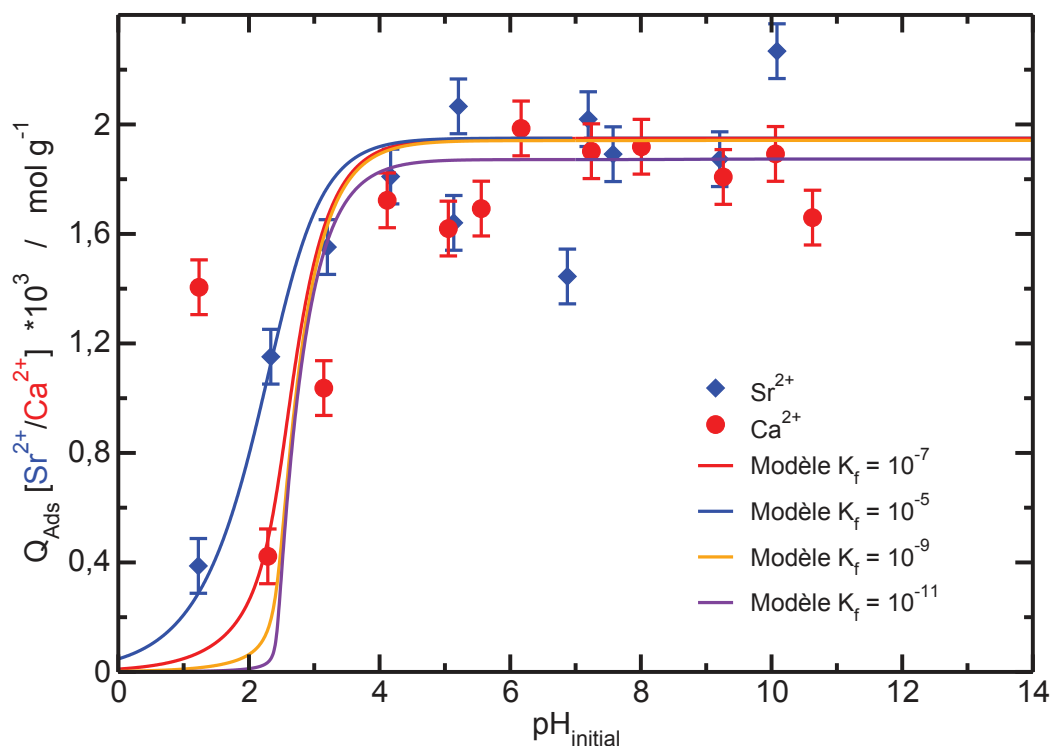


FIGURE 4.6 – La quantité de strontium ou de calcium adsorbé par le nonatitanate de sodium en fonction du pH initial des solutions contenant $3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrate de strontium ou de calcium. Les losanges bleus représentent les mesures réalisées en présence de nitrate de strontium alors que les cercles rouges représentent celles menées avec du nitrate de calcium.

courbes précédentes, les différentes courbes représentent les différentes valeurs de constante utilisées dans le modèle idéal calculé. Les mesures ont été réalisées en mélangeant 10 mg de nonatitanate de sodium avec 20 mL de solution contenant $3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à différents pH. Le pH a été ajusté avec l'acide nitrique jusqu'à un pH d'environ 7 puis avec de la triéthylamine jusqu'à un pH d'environ 11. L'explication de l'utilisation de la triéthylamine a été développée précédemment. À partir d'un pH = 4 jusqu'à pH = 11, la quantité de strontium ou de calcium adsorbée est maximale ce qui correspond à la saturation du nonatitanate de sodium. Ces mesures sont un

peu dispersées autour de la valeur d'environ $1,9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ce qui correspond à un échange d'environ 97%.

En milieu acide, de pH environ 1 à 3, on observe une différence entre le strontium et le calcium adsorbé. À $\text{pH} = 1$, une grande quantité de calcium est adsorbée, environ 70% de la capacité maximale du nonatitanate de sodium, alors que le strontium n'est pratiquement pas adsorbé, environ 20%. À $\text{pH} = 2$, environ 50% des sites échangeables ont adsorbé du strontium alors que seulement 20% ont adsorbé du calcium. À $\text{pH} = 3$, environ 80% des sites ont adsorbé du strontium alors que seulement 50% ont adsorbé du calcium.

L'ensemble des courbes calculées permettent de reproduire la quantité de strontium ou de calcium adsorbé en milieu basique. Les courbes bleue et rouge permettent de reproduire les mesures expérimentales d'adsorption du strontium et du calcium respectivement. Cependant les calculs ne permettent pas de reproduire l'inversion de la sélectivité du nonatitanate de sodium pour un pH de 1. Des mesures complémentaires sont donc nécessaires pour comprendre ce qui se passe à $\text{pH} = 1$ afin de l'intégrer au modèle. Ces mesures n'ont cependant été réalisées qu'une seule fois mais ont été analysées plusieurs fois.

D'après l'équation (4.7), on peut donc estimer la valeur de la constante de réaction d'échange entre un strontium ou un calcium, initialement présent dans la solution, avec deux sodium, initialement présents dans le solide. Pour le calcium, la valeur de la constante d'équilibre est estimée entre 10^7 et 10^5 . Alors que pour le strontium cette valeur est estimée entre 10^7 et 10^9 . On peut comparer cette dernière avec la valeur obtenue par Merceille *et al.* [28]. La valeur estimée par notre modèle idéal est du même ordre de grandeur à celle estimée à partir des mesures expérimentales avec la radioactivité.

4.5 Influence du pH acide sur le nonatitanate de sodium

Après analyse des différents échantillons obtenus à $\text{pH} = 1$ et 2 , nous avons pu constater que le matériau obtenu était différent du nonatitanate de sodium. En fonction du pH nous avons pu observer la présence d'une structure rutile à $\text{pH} = 1$ et d'une structure anatase à $\text{pH} = 2$. L'hypothèse qui semble la plus probable est que le nonatitanate de sodium se dissous et précipite à nouveau sous différentes structures d'oxyde de titane.

Le modèle que nous avons étudié ne permet pas de tenir compte d'un changement de structure et un changement de chimie. On peut donc pas utiliser le modèle pour ces valeurs de pH. La poudre de nonatitanate de sodium qui a été mise en contact avec une solution d'acide nitrique à $\text{pH} = 3$ a également été analysée

La figure 4.7 représente le diffractogramme de cette dernière poudre. On peut constater que les deux diffractogrammes sont similaires. On retrouve la présence des quatre pics caractéristiques. Le doublet situé à environ 24° et 28° est légèrement moins intense. La poudre analysée est donc bien du nonatitanate de sodium. À partir de $\text{pH} = 3$ le nonatitanate de sodium n'est donc pas dissous par la solution.

La figure 4.8 représente, à gauche, la photographie d'un grain de nonatitanate de sodium après la mise en contact avec une solution à $\text{pH} = 3$ obtenue par microscopie électronique à transmission et à droite un agrandissement de ce même grain. Sur l'image de gauche, on peut observer différentes nuances de gris correspondant à différentes épaisseurs de matériaux. On peut également distinguer différentes formes géométriques correspondant à des grains plus petits.

Sur l'image de droite, on peut distinguer des alternances de franges claires et sombres correspondant à une distance moyenne d'environ $0,8 \text{ nm}$ ce qui correspond à la distance interfeuille observée sur la diffraction des rayons X par le premier pic de diffraction. Ces franges ne sont pas rectilignes ce qui permet de s'assurer qu'il ne s'agit pas de haute résolution. On peut également observer de la haute résolution,

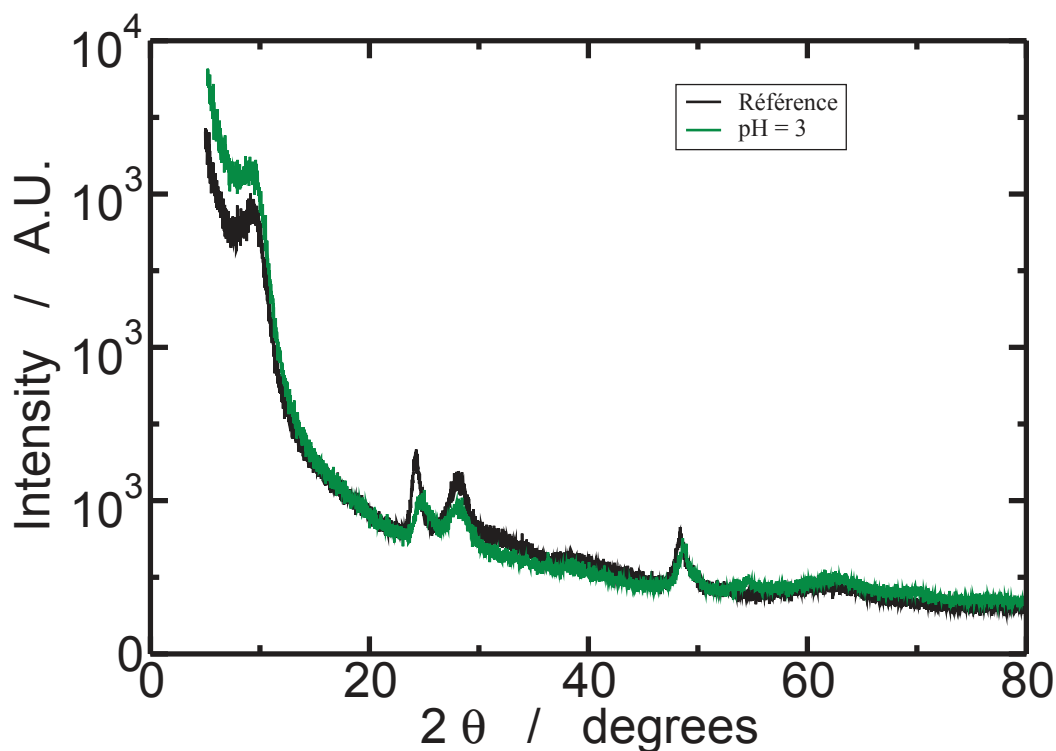


FIGURE 4.7 – Diffractogramme du nonatitanate de sodium synthétisé à 100°C, avant mise en contact avec la solution à pH 3.

non visible à cause de la qualité de l'image imprimée, qui correspond à une distance moyenne de 3,2 Å. Cette distance observée par la haute résolution correspond à la distance Ti-Ti représentée par le troisième pic de diffraction présent à environ 28°.

La figure 4.9 représente le spectre EDS de la poudre de nonatitanate de sodium après mise en contact avec une solution de nitrate de strontium à pH = 3 pendant 24 heures. On peut observer la présence de titane, d'oxygène, de sodium et de strontium. Cela permet de déduire que le strontium a été adsorbé par le nonatitanate de sodium mais qu'il reste toujours un peu de sodium à échanger à l'intérieur du solide. Cela permet d'expliquer le pourcentage de strontium adsorbé sur le figure 4.6.

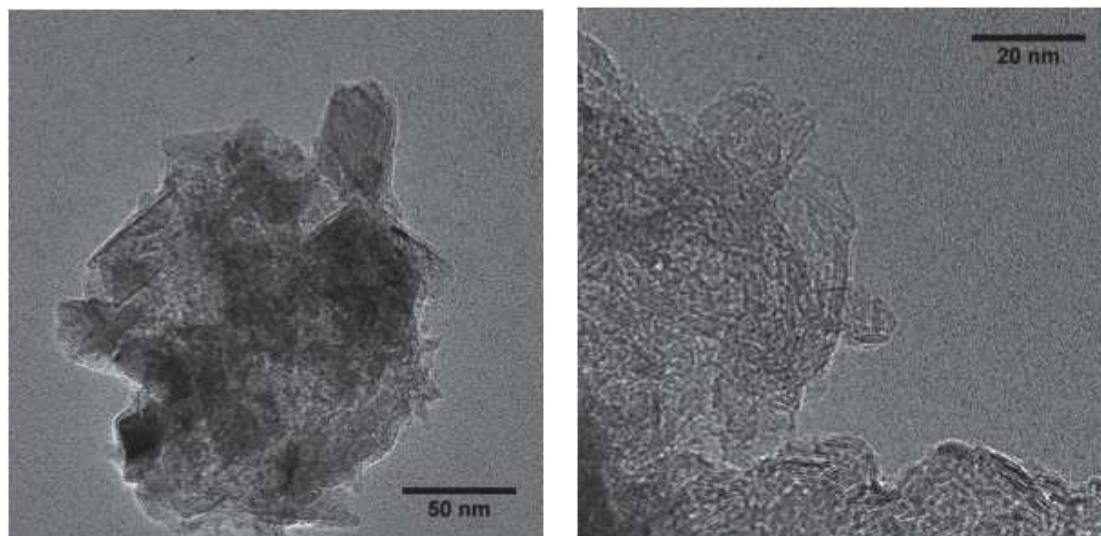


FIGURE 4.8 – Images obtenues par microscopie électronique à transmission du nonatitanate de sodium après la mise en contact avec une solution à pH 3.

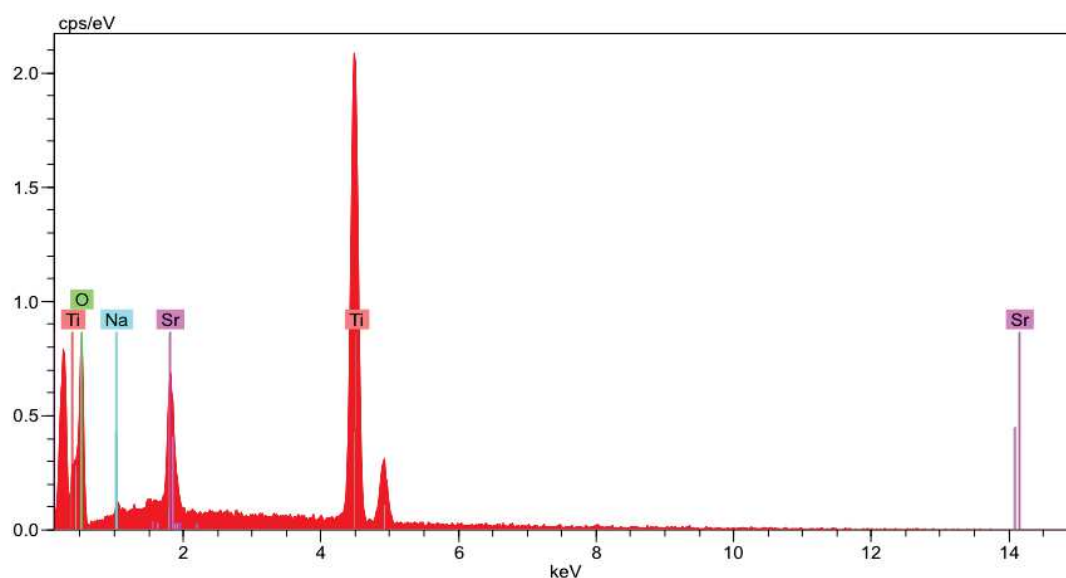


FIGURE 4.9 – Spectre EDS de la poudre de nonatitanate de sodium après mise en contact avec une solution de nitrate de strontium à pH 3 pendant 24 heures.

4.6 Conclusion du chapitre 4

Le nonatitanate de sodium est sensible au pH de la solution comme tout oxyde. Pour un pH de 1 et 2 le nonatitanate de sodium se dissout puis précipite sous

différente forme cristalline du titanate ce qui ne nous permet pas de conclure à ces valeur de pH. Le modèle idéal employé pour modéliser la quantité de strontium ou de calcium adsorbée sur le nonatitanate de sodium est donc valable pour des pH allant de 3 à 10 compte tenu de la transformation du solide avant $\text{pH} = 3$ qui n'est pas prise en compte par ce modèle. Grâce au cas idéal nous pouvons également avoir une première idée de la valeur de la constante de réaction d'échange d'un strontium ou d'un calcium, présent en solution, avec deux sodiums, présent dans le solide, sans avoir besoin d'utiliser des isotopes radioactifs.

Conclusions

Ce travail de thèse a débuté avec l'objectif de modéliser des mesures expérimentales réalisées lors de la thèse d'Aurélie Merveille, afin de comprendre les mécanismes qui gouvernent l'extraction du strontium par le nonatitanate de sodium. Pour cela, il a été nécessaire de modéliser la solution suivant différentes théories. La première théorie a été de considérer que les concentrations sont égales à leur activité, ce qui implique que les coefficients d'activité des ions présents en solutions sont égaux à 1. La deuxième théorie étudiée fut celle décrite par Debye et Hückel en 1923. Dans cette théorie les ions sont considérés comme des particules chargées dans un milieu continu décrit par sa constante diélectrique. Cette théorie ne peut être utilisée pour des concentrations supérieures à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Afin de continuer à décrire les solutions au-delà de cette concentration limite, nous avons étudié la théorie MSA (Mean Spherical Approximation). Cette théorie permet de calculer les coefficients d'activité des ions pour des solutions dont la concentration est supérieure à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour cela, cette théorie nécessite de connaître la taille des ions présents en solution. Afin de déterminer les diamètres ioniques, nous avons fixé la taille de l'anion égale au diamètre de Pauling, puis nous avons ajusté la taille du cation pour que le coefficient d'activité calculé corresponde à celui mesuré.

Nous avons appliqué cette méthodologie pour l'ensemble des halogénures d'alcalins et d'alcalinoterreux ainsi que pour les nitrates et les perchlorates. Cependant, il est apparu que certains cations présentaient des diamètres non physiques. Pour remédier à ce problème, nous avons décidé d'ajouter un nouveau paramètre : la constante d'association. Ce nouveau paramètre permet de réduire artificiellement la

taille de l'électrolyte. De manière à n'avoir qu'un diamètre cationique dans les mélanges d'électrolyte en solution, nous avons choisi de ne conserver qu'une taille par cation correspondant au diamètre le plus grand de l'ensemble des sels de ce cation.

Une fois que les deux paramètres ont été fixés pour l'ensemble des électrolytes, nous avons vérifié que la théorie AMSA (Associating Mean Spherical Approximation) pouvait s'appliquer à des mélanges d'électrolytes en solution. Nous avons pu modéliser avec succès les coefficients d'activité de deux mélanges ternaires : HCl-NH₄Cl et LiCl-NaCl.

Après avoir vérifié que la théorie AMSA permettait bien de calculer les coefficients d'activité des mélanges d'électrolyte en solution, nous avons examiné la validité de la relation empirique décrite par Zdanovskii, Stokes et Robinson (ZSR) était vraie quelque soit la concentration du mélange d'électrolyte en solution. Il est apparu que cette relation n'était valide que lorsque les électrolytes sont peu associés et peu concentrés.

La relation ZSR a servi de base à M^cKay et Perring pour développer une relation donnant les coefficients d'activité des électrolytes dans un mélange connaissant les coefficients d'activité de ces mêmes électrolytes purs, c'est à dire dans une solution ne contenant qu'un seul électrolyte. Cependant, cette nouvelle relation ne permet pas de déterminer les coefficients d'activité des électrolytes dans un mélange concentré pour tous les électrolytes. En effet, si le mélange est constitué d'un cation monovalent et d'un autre divalent, alors cette relation est toujours fautive. Cependant, l'écart à la théorie ne dépend pas de la valeur de la relation ZSR comme décrit par M^cKay et Perring.

Après avoir réalisé cette étude sur les coefficients d'activité des ions en solution, nous avons déterminé la valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'échange entre un strontium, présent en solution, avec deux sodiums, présent dans le nonatitanate de sodium. La valeur de la constante d'équilibre a été déterminée à partir des résultats expérimentaux disponible dans la thèse d'Aurélien Merceille réalisés avec du strontium radioactives afin de négliger les coefficients d'activité des ions dans le

solide.

À partir de la constante d'équilibre, nous avons déterminé qu'elles étaient les interactions dominantes dans le solide grâce à deux modèles : un modèle d'interactions à longues distances et un modèle d'interactions à courtes distances. Il est apparu que le modèle d'interactions à courtes distances permet de mieux représenter les mesures expérimentales.

Grâce aux différents modèles d'activité des ions, dans la solution et dans le solide, nous avons modélisé un isotherme d'adsorption avec une concentration en charge cationique constante et égale à 10^{-2} mol·L⁻¹. **Nous avons pu mettre en évidence que le solide gouverne l'extraction du strontium. Cependant, comme la solution est peu chargée le modèle idéal peut suffire en première approche.**

Afin de vérifier que notre modèle peut être prédictif, nous avons essayé de modéliser une autre isotherme d'adsorption expérimental de la littérature avec une concentration en charge cationique supérieure. Nous avons pu mettre en évidence que notre modèle ne permet pas de modéliser ces mesures expérimentales.

En effet, notre modèle ne tient pas compte de la cinétique. Une étude cinétique a permis de mettre en évidence que la cinétique d'adsorption est dépendante de la concentration en charge cationique ce qui implique que pour un même temps de mise en contact entre la solution et le solide l'équilibre thermodynamique n'est pas forcément atteint. Or notre modèle suppose que l'équilibre thermodynamique est atteint.

Comme tout oxyde, le nonatitanate de sodium doit être sensible au pH de la solution. Pour s'assurer et connaître sa sensibilité au pH, une étude sur l'hydrolyse du solide a été menée. Nous avons ainsi pu mettre en évidence qu'un quart des sites du nonatitanate de sodium peuvent s'hydrolyser spontanément. De plus nous avons pu mettre en évidence que grâce au pH on peut effectuer une spéciation entre le calcium et le strontium.

Cependant, le solide peut être dissous en milieu acide (pH = 1 et pH = 2). De

plus, les oxydes de titane peuvent se recristalliser sous différentes formes cristallographiques suivant le pH. **En modélisant l'influence du pH sur le nonatitanate de sodium nous avons pu retrouver l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre de la réaction d'échange du strontium par les sodiums du nonatitanate de sodium.**

Perspectives

Différentes perspectives peuvent être envisagées afin de poursuivre ce travail. Il pourra être envisagé de mener des simulations par dynamique moléculaire de l'adsorption des ions par les feuillets du nonatitanate de sodium. Pour cela il est nécessaire de connaître la structure cristalline du solide et des expériences de diffusion seront nécessaires. On pourra ainsi préciser les mécanismes d'adsorption, quels sont les sites d'adsorption, la cinétique du système et en particulier les coefficients de diffusion des ions.

La modélisation des coefficients d'activité des ions est également un point important pour caractériser les solutions aqueuses. Dans ce but, d'autres modèles d'activité prenant en compte d'autres paramètres des ions peuvent être utilisés afin de décrire le comportement des ions pour des concentrations plus importantes, notre modèle ne dépassant pas 1 à 2 mol·L⁻¹. De plus, notre modèle pourrait être étendu pour des mélange contenant plus de 3 sels afin de se rapprocher des solutions industrielles. Un modèle de coefficient d'activité des ions dans le solide pourra être développé afin de mieux décrire les interactions se produisant à la surface des feuillets.

La connaissance de la structure cristalline pourrait apporter des informations pour comprendre comment le solide se dissout et précipite à nouveau en milieu fortement acide (pH = 1 et 2). La modélisation de l'étude pH métrique a été menée pour un cas idéal. On peut donc envisager de tenir compte des différents coefficients d'activité de la solution et du solide pour améliorer le modèle utilisé. Pour cela, il faudra probablement optimiser mathématiquement le programme de calcul.

Lorsque toutes ces perspectives auront été atteintes, on pourrait développer un

modèle prédictif tenant compte de l'ensemble des programmes développés. Ce programme pourra donc prendre en compte à la fois la concentration en ions de la solution et le pH de la solution.

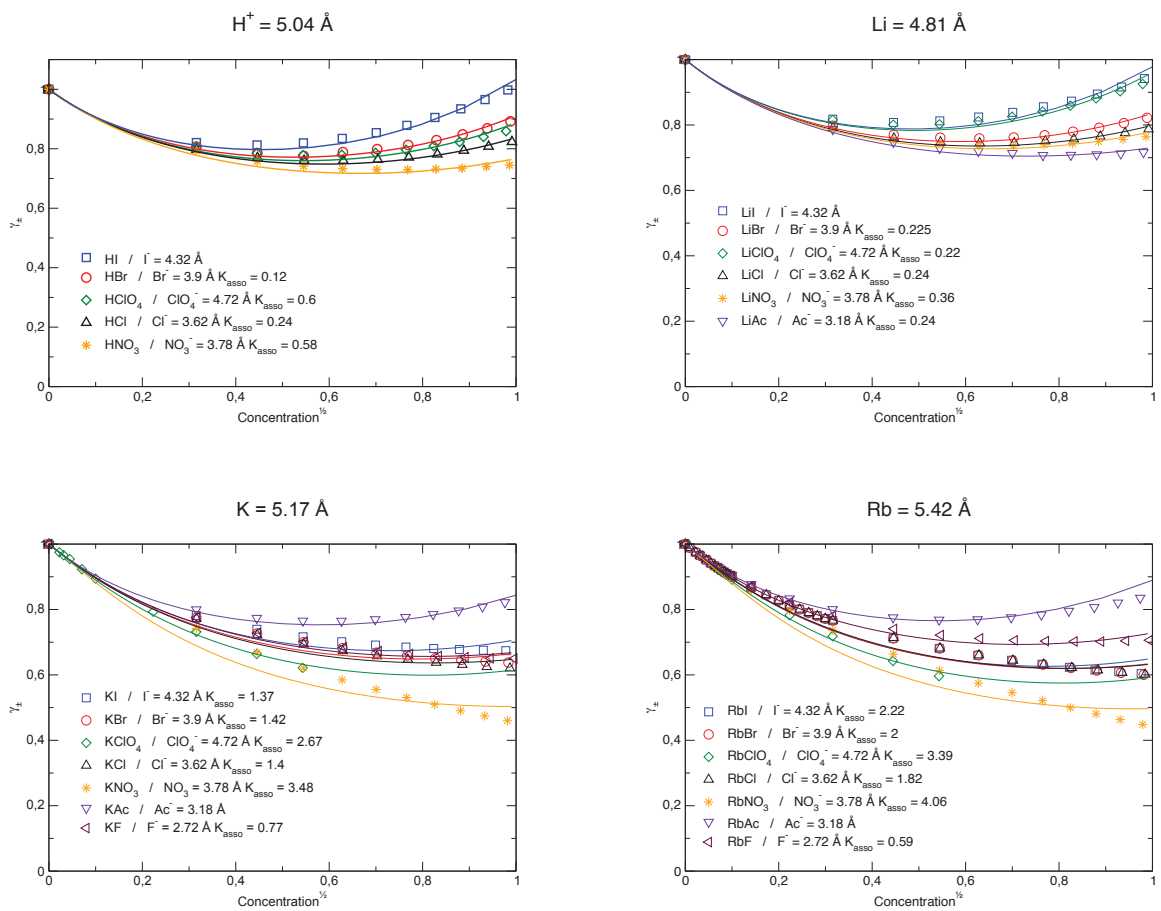
En complément de la connaissance de la structure du solide et des simulation par dynamique moléculaire, on peut envisager une étude cinétique en fonction de la concentration en strontium de la solution afin de comprendre les mécanismes limitants l'adsorption du strontium.

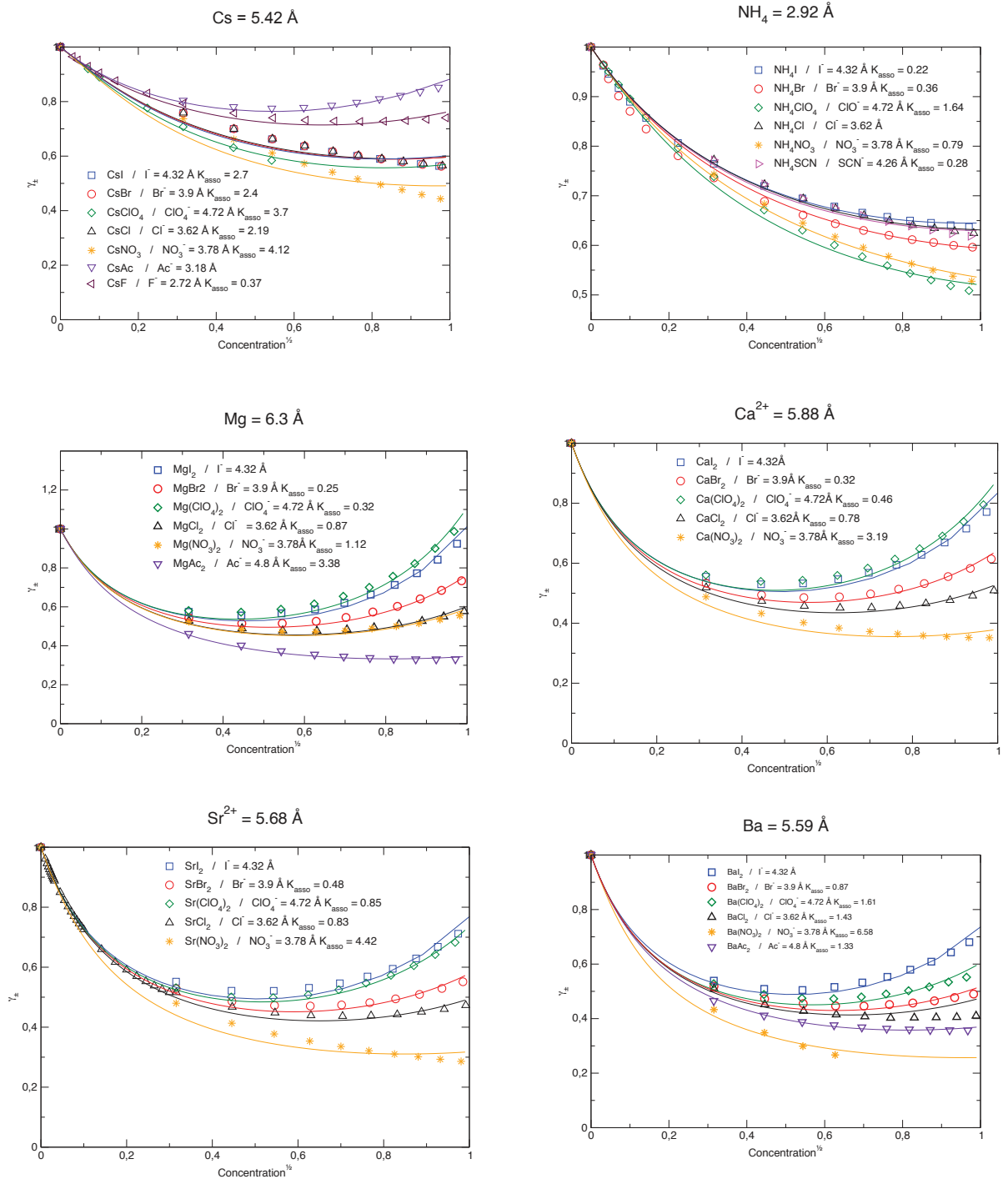
Lorsque l'ensemble de ces mécanismes seront connus et compris on pourra les intégrer au modèle déjà utilisé pour développer un modèle prédictif qui pourra ensuite être appliqué à l'adsorption de n'importe quel cation par le nonatitanate de sodium. Ce programme prédictif pourra calculer les isothermes d'adsorption en tenant compte de la cinétique, du pH et de la composition de la solution.

mais également le temps de mise en contact pour calculer la quantité de strontium adsorbé. Ce programme prédictif . pour modéliser les isothermes d'adsorption.

Annexe 1

TABLE A.1: Coefficient d'activité moyen des différents sels en fonction de la racine carrée de leur concentration. Les symboles représentent les mesures expérimentales et les traits pleins représentent les calculs AMSA





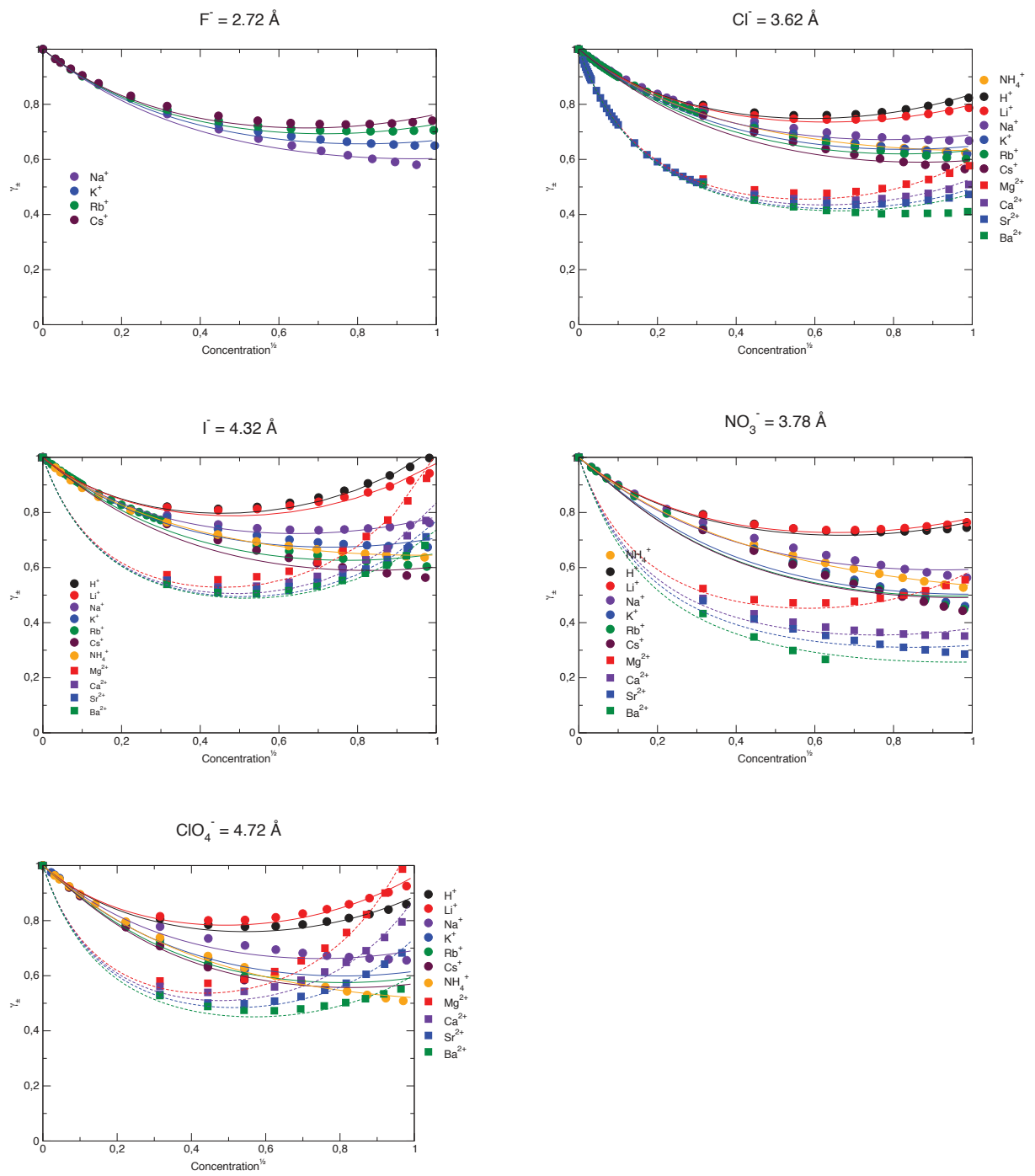


TABLE A.2 – Tableau des écart quadratique moyen pour les différents diamètre cationique sans association ($*10^{-3}$)

	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	SCN ⁻
H ⁺			0.29	0.37	1.38	0.45	0.51	
Li ⁺	0.33		0.22	0.23	2.36	0.23	1.27	
Na ⁺	0.39	0.23	0.34	0.24	0.25	0.42	0.58	
K ⁺	0.57	0.20	0.26	0.26	0.38	0.33	0.03	
Rb ⁺	0.81	0.33	0.11	0.13	0.14	0.22	0.08	
Cs ⁺	0.71	0.74	.05	.08	0.05	0.22	0.21	
NH ₄ ⁺			0.21	0.11	0.11	0.06	0.01	0.41
Mg ²⁺	0.06		1.3	1.52	3.5	12	6.72	
Ca ²⁺			1.03	1.01	2.45	1.13	3.94	
Sr ²⁺			1.2	1.35	2.53	1.85	0.97	
Ba ²⁺	0.08		1.35	1.28	1.59	2.22	12.2	

TABLE A.3 – Tableau des écart quadratique moyen pour les différents diamètre cationique avec association ($*10^{-3}$)

	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	ClO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	SCN ⁻
H ⁺			0.46	0.43		1.19	1.13	
Li ⁺	0.53		0.36	0.35		0.48	1.38	
Na ⁺		1.6	1.58	1.06	0.91	3.28	3.39	
K ⁺		1.29	2.53	2.51	2.71	7.1	0.28	
Rb ⁺		1.31	3.15	3.59	5.19	8.49	0.47	
Cs ⁺		1.47	3.3	3.92	4.34	8.4	0.41	
NH ₄ ⁺				0.05	0.16	0.33	0.81	0.53
Mg ²⁺	0.39		1.72	1.5		1.67	5.87	
Ca ²⁺			1.28	1.02		2.33	3.46	
Sr ²⁺			1.47	1.41		3.56	0.79	
Ba ²⁺	0.19		1.86	1.46		1.08	2.20	

Publications

Ce travail a donné lieu à plusieurs publications, certaines étant encore en cours d'écriture. Le travail non présenté dans ce manuscrit correspond à plusieurs publications parues ou sont en cours de rédaction.

1. J. Hazard. *Materials*, 283 (2015), 432-438. Correspondant à peu près au chapitre 3 de cette thèse.
2. *Non-additivity of ionic radii in electrolyte solutions : Hofmeister effect on mixtures modelled by Associated MSA model*. En préparation. Modélisation du coefficient d'activité des ions par la théorie MSA. Cet article correspondra à une partie du chapitre 2 de cette thèse.
3. *Mixing rules of electrolyte theory : from Zdanovskii-Stokes-Robinson to M^cKay-Perring approximation*, actuellement en préparation, un autre article aura pour objet la vérification des lois de mélange par la théorie MSA et correspondra à la fin du chapitre 2 de cette thèse .
4. *Sorption of strontium or calcium by sodium nonatitanate : The role of the pH*, en préparation, un autre article aura pour objet l'influence du pH de la solution sur l'adsorption du strontium et du calcium.

Outre le travail présenté ici, j'ai participé aux travaux de deux articles, reproduits ici. Mon travail, qui est ici en tant que second auteur constitue la partie MSA de ces articles. Nous avons pu faire le lien entre le modèle MSA avec association et les simulations.

5. *J. Chem. Phys.*, 142 (2015), 024501. J'ai ici personnellement réalisé la modélisation du coefficient osmotique par le modèle MSA pour l' UO_2Cl_2 .

6. J. Phys. Chem. B, (2015). J'ai ici personnellement réalisé la modélisation du coefficient d'activité du sulfate d'uranyle (UO_2SO_4) pour déterminer la constante d'association de cet électrolyte à différentes concentrations.

Multi-scale modelling of uranyl chloride solutions

Thanh-Nghi Nguyen,¹ Magali Duvail,^{1,a)} Arnaud Villard,¹ John Jairo Molina,² Philippe Guilbaud,³ and Jean-François Dufreche^{1,b)}

¹*Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), UMR 5257, CEA-CNRS-Université Montpellier 2-ENSCM, Site de Marcoule, Bâtiment 426, BP 17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France*

²*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Takano-Nishihiraki-cho 34-4, Sakyo-ku, Kyoto 606-8103, Japan*

³*CEA/DEN/DRCP/SMCS/LILA, Marcoule, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France*

(Received 10 July 2014; accepted 14 December 2014; published online 9 January 2015)

Classical molecular dynamics simulations with explicit polarization have been successfully used to determine the structural and thermodynamic properties of binary aqueous solutions of uranyl chloride (UO_2Cl_2). Concentrated aqueous solutions of uranyl chloride have been studied to determine the hydration properties and the ion-ion interactions. The bond distances and the coordination number of the hydrated uranyl are in good agreement with available experimental data. Two stable positions of chloride in the second hydration shell of uranyl have been identified. The $\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-$ association constants have also been calculated using a multi-scale approach. First, the ion-ion potential averaged over the solvent configurations at infinite dilution (McMillan-Mayer potential) was calculated to establish the dissociation/association processes of $\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-$ ion pairs in aqueous solution. Then, the association constant was calculated from this potential. The value we obtained for the association constant is in good agreement with the experimental result ($K_{\text{UO}_2\text{Cl}^+} = 1.48 \text{ l mol}^{-1}$), but the resulting activity coefficient appears to be too low at molar concentration. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4905008>]

I. INTRODUCTION

Understanding the structural and thermodynamic properties of salts in aqueous solutions is the first step in optimizing many important industrial processes. This is the case for separation processes based on liquid-liquid extraction, which are widely used in the reprocessing of spent nuclear fuels. For these procedures, a detailed knowledge of the actinoid (An^{3+}) and lanthanoid (Ln^{3+}) properties in solution is required. However, their radioactivity and the difficulty of performing controlled experiments at high concentrations make experimental determination of these properties very difficult and time-consuming. Therefore, a theoretical approach, coupled with existing experimental observations, is well suited to describe these systems. Recent studies on actinides and lanthanides,^{1–5} combining both theory and experiments, have succeeded in clearly explaining the structural properties and the nature of the ion-solvent and ion-ion interactions in these solutions, in good agreement with previous experimental^{6–17} and theoretical works.^{12,18–31} The purpose of the current research is to perform the same type of analysis on the uranyl salts, which are among the most prominent species when dealing with the recycling of nuclear fuel with currently used processes, such as the PUREX process.³² Despite its importance, there are still, to the best of our knowledge, no molecular studies on the activity of uranyl solutions, even though this electrolyte quantity is the direct consequence of ion-ion interactions.

The hydration structure of the uranyl ion is reasonably well established and some experimental studies have been devoted to understanding its hydration properties.^{9–15} Allen *et al.*⁹ investigated the coordination number of different chloro-complexes of actinides in solutions. They measured the formation of chloro complexes with Pu^{3+} , Np^{4+} , NpO_2^+ , and UO_2^{2+} and characterized the structural properties associated with the O and Cl^- ligands using extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). They also calculated the association constant corresponding to the first association between the chloride anion and the cation for UO_2^{2+} , Np^{4+} , and NpO_2^+ ($\log \beta_1 = -0.48, -0.78$, and -0.85). UV-visible-near-infrared and EXAFS methods, combined with computational simulations, have been used to determine the structure of U(IV) and U(VI) in perchloric and nitric acid solutions by Ikeda-Ohno *et al.*¹⁰ This work has shown that U(IV) exists as a spherical cation of U^{4+} having 9–10 water molecules in the primary coordination sphere, and U(VI) exists as a transdioxo uranyl cation, UO_2^{2+} , which is surrounded by 5 water molecules. Jiang *et al.*⁶ studied the solution chemistry of uranyl salts in organic systems (imino- and oxy-diacetate), and determined three types of metal:ligand complexes (1:1 and 1:2 monomers, and a 2:2 dimer) in solution, using a number of different methods including nuclear magnetic resonance (NMR) and EXAFS. The stability constants and the thermodynamic constants for the complexes were determined by potentiometric and calorimetric titrations. The actinyls form strongly bound complexes, with the most stable one containing five water molecules. Spencer *et al.*²⁵ reported from quantum chemical calculations, that the most stable UO_2^{2+} and PuO_2^{2+} hydrated complexes have five water molecules

^{a)}Electronic mail: magali.duvail@icsm.fr

^{b)}Electronic mail: jean-francois.dufreche@univ-montp2.fr

surrounding the cation. Using quantum chemistry and EXAFS, Vallet *et al.*¹² pointed out that $\text{UO}_2\text{F}_n(\text{H}_2\text{O})_{5-n}^{2-n}$ ($n = 3-5$) complexes have pentagonal bipyramid geometry with $\text{U}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ distances equal to 2.26 and 2.48 Å. Some studies, using density functional theory (DFT), calculated the structure of the uranyl ion to parametrize a molecular force field that can be used in molecular dynamics (MD) simulations.^{26–28} Geometry and coordination calculations have been performed on a polarizable model by *ab initio* methods^{29,30} to reproduce the geometry with five water molecules coordinated in the equatorial plane and to understand the uranyl hydration shell.

While the structure of uranyl salts is well understood, their thermodynamic properties, and more specifically, the activity coefficients, which are the crucial parameter in the liquid-liquid extraction procedures, are not. Many experimental studies^{33–35} have reported the osmotic and activity coefficients on uranyl salt solutions, and a great deal of thermodynamic data can also be found in the OECD³⁶ reports, but no molecular studies have yet been proposed to interpret these data. The closest we have is the work of Ruas *et al.*⁷ who represented the experimental osmotic coefficients of dysprosium perchlorate, chloride, and nitrate, using the binding mean spherical approximation (BiMSA),^{37,38} by fitting the parameter values to the literature data.

We report, for the first time, a molecular dynamics study of uranyl chloride aqueous solutions which includes explicit polarization. The structural properties of the solution are characterized using the radial distribution function, from which we obtain information on the hydration properties of the solution as well as the strength of the ion-ion interactions. This allows us to define the average distance between ions, as well as the average number of water molecules in the first and second hydration shells, and the coordination number. Our MD results are compared against experimental studies to check the validity of our model.

We also present the ion-ion potentials of mean force at infinite dilution, obtained from umbrella sampling molecular dynamics simulations in pure water (McMillan-Mayer potential), including explicit polarization. These ion-ion potential of mean force calculations have been performed to understand clearly the dissociation/association pathways of uranyl chloride in the aqueous phase and to calculate the activity of the electrolyte in solution. From these effective ion-ion potentials, the association constants have been calculated and compared with experiment results. Our work is an attempt to bridge the gap between the theoretical and experimental studies.

II. METHODS

A. Molecular dynamics simulations

MD simulations of uranyl chloride aqueous solutions have been performed at different concentrations using explicit polarization. The simulations have been carried out in the NPT ensemble with SANDER 10, a module of AMBER 10.³⁹ Periodic boundary conditions were applied to the simulation box. Long-range interactions were calculated using the particle-mesh Ewald method.⁴⁰ The equations of motion

TABLE I. Parameters used for the molecular dynamics simulations.^a

Atom	ϵ_{ii}	σ_{ii}	α^b	q^c
U_R^d	1.356	2.815	0.720	2.500
O_R^d	0.653	3.164	0.434	−0.250
O_W^e	0.625	3.204	0.528	−0.730
H_W^e	0.170	0.365
Cl^-	0.418	4.401	3.235	−1.00

^aEnergies are in kJ mol^{-1} and distances in Å.

^bAtomic polarizabilities (in Å^3).

^cPartial atomic charge (in e).

^dSubscript R for uranyl.

^eSubscript W for water.

were numerically integrated using a 1 fs time step. Our systems were previously equilibrated at $T = 300$ K and $P = 1$ atm during at least 100 ps, and production runs were subsequently collected for 3 ns for all the simulations. The uranyl chloride salts have been initialized as first shell dissociated.

The van der Waals energy is here described by a 12-6 Lennard-Jones (LJ) potential. The LJ parameters (Table I) have been optimized to reproduce experimental structural properties of ions in aqueous solutions. The polarizable model of UO_2^{2+} has been extended from the original non polarizable model of UO_2^{2+} developed by Greathouse *et al.*⁴¹ Here, the UO_2^{2+} cation is considered as rigid with a U_R-O_R distance of 1.75 Å, corresponding to the experimental distance.⁴² Partial atomic charges on U_R and O_R remain the same as the ones proposed for the non polarizable model of UO_2^{2+} . Finally, the atomic polarizability of U_R has been calculated *via* DFT calculations.⁴³ The LJ parameters of U_R and O_R have been modified in order to take into account the polarization using the same approach as in Ref. 44. This force field allows us to calculate a distance between UO_2^{2+} and H_2O of 2.54 Å and a coordination number of 5, which is in a very good agreement with the experimental structural properties of UO_2^{2+} in water.^{10–12,15,42} The LJ parameters and the polarizability defined by Smith and Dang⁴⁵ were used for the Cl^- anion, and the water molecules were described by the rigid POL3 model,^{46,47} which takes into account the explicit polarization.

We simulated uranyl chloride aqueous solutions at five different molalities, i.e., infinite dilution, 0.5, 1.0, 2.0, and 3.0 mol/kg of solvent (Table II). We focused our attention on the radial distribution functions (RDFs) computed from the MD

TABLE II. Characteristics of the simulation boxes of uranyl chloride solutions.

	$\text{N}(\text{UO}_2^{2+})^a$	$\text{N}(\text{Cl}^-)^b$	$\text{N}(\text{H}_2\text{O})^c$	V_{box}^d
Sim(Cl^-)	0	1	2118	64 000
Sim(UO_2^{2+})	1	0	1524	43 928
Sim(0.5 m)	8	16	888	27 000
Sim(1.0 m)	27	54	1499	46 656
Sim(2.0 m)	27	54	749	59 319
Sim(3.0 m)	64	128	1184	42 875

^aNumber of UO_2^{2+} ions in the simulation box.

^bNumber of Cl^- ions in the simulation box.

^cNumber of water molecules in the simulation box.

^dAverage volume of the simulation box (in Å^3).

simulation to understand the ionic hydration and characterize the particle interactions in solution.

B. Ion-ion potential averaged over solvent configurations

Ion-ion potential (IIP) of mean force of $\text{UO}_2^{2+}-\text{Cl}^-$ at infinite dilution (McMillan-Mayer potential) in aqueous solution has been calculated using umbrella sampling MD simulations.⁴⁸ The umbrella sampling method introduces a biasing potential in the force field to sample some regions or windows around an equilibrium reaction coordinate, here, the distance between two atoms, that is, the $\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}-\text{Cl}^-$, Cl^--Cl^- and $\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}-\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}$. For the $\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}-\text{Cl}^-$ PMF calculations, harmonic restraint potentials with a force constant of $29.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ were used. Umbrella-sampling MD simulations for Cl^--Cl^- and $\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}-\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}$ have been performed with a force constant of $41.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$. All samplings were carried out every 0.5 \AA along the equilibrium distances from 2.0 to 12.0 \AA . The simulations have been performed with SANDER10 in the NVT ensemble at 300 K . For each window, an equilibration simulation of 100 ps was followed by a 5.0 ns ($\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}-\text{Cl}^-$) or a 1.0 ns (Cl^--Cl^- and $\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}-\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}$) production simulation. Then, unbiased distance probability distributions $P(r)$ have been analyzed using the weighted histogram analysis method (WHAM) developed by Kumar *et al.*⁴⁹ The IIPs $\omega(r)$ were finally obtained as

$$\omega(r) = -k_B T \ln g(r) = -k_B T (\ln P(r) - 2 \ln r), \quad (1)$$

where $g(r)$ is the radial distribution function, k_B is the Boltzmann constant, and $2 \ln r$ is the entropic correction.

Then, IIPs being calculated at very high dilution, they correspond to the McMillan-Mayer (MM) potentials V_{ij}^{MM} .^{50,51} The MM potential corresponds to the sum of the effective pair potentials at both short range (SR) and long range (LR)-Coulombic terms⁵²⁻⁵⁵

$$V_{ij}^{\text{MM}} = V_{ij}^{\text{SR}} + V_{ij}^{\text{LR}} = V_{ij}^{\text{SR}} + \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r r}, \quad (2)$$

where z_i and z_j are the charge of ions i and j ; e is the elementary unit of charge, ϵ_o the permittivity of vacuum, and ϵ_r the relative permittivity of the solution. The association constant is determined following the generalized Bjerrum equation:⁵⁶

$$K = 4\pi \int_0^{r_{\text{max}}} r^2 e^{-\beta V_{ij}^{\text{MM}}} dr, \quad (3)$$

where $\beta = 1/k_B T$, and i and j stand for the cation and anion. The cutoff distance r_{max} is here chosen as the distance to the uranyl second coordination shell, i.e., the distance to the first minimum after the second peak in the uranyl-water radial distribution function.

C. Continuous solvent Monte Carlo simulations

The McMillan-Mayer potentials V_{ij}^{MM} obtained by umbrella sampling MD simulations were used in implicit solvent NVT Monte Carlo (MC) simulations to calculate the solute thermodynamic properties. We focused on the osmotic coefficients

Φ^{MM} . Simulations were performed over a concentration range from 0.01 to 1.00 mol l^{-1} using explicit polarization. The dielectric constant of water is $\epsilon_r = 126$, corresponding to the POL3 model⁵⁷ used in the original MD simulations. Simulations with $\epsilon_r = 106$ ⁴⁵ and $\epsilon_r = 78.4$ ⁵⁷ were additionally performed in order to evaluate the water model dependence, as already done in the case of lanthanide chloride aqueous solutions.⁵³ All systems were composed of 72 uranyl chloride molecules. For each simulation, equilibration runs of 5×10^5 MC steps were followed by production runs of 10^4 blocks, of 10^2 MC steps each. The method for calculating the osmotic coefficients is presented in Ref. 53. We calculated the McMillan-Mayer osmotic coefficients using the pressure-energy relation for ionic systems

$$\Phi^{\text{MM}} = \frac{\beta P}{\rho N} = 1 - \frac{1}{3N} \left\langle \sum_i \frac{\partial V_{ij}^{\text{SR}}}{\partial r_i} r_i \right\rangle + \frac{\langle V_{ij}^{\text{LR}} \rangle}{3N}, \quad (4)$$

where $\langle \dots \rangle$ is an ensemble average. The method is nothing but a rigorous coarse-graining procedure to calculate the activity (osmotic coefficient or ion activity coefficient) of the solution from the molecular model.⁵² Only three bodies and higher order effects and coupling between translation and rotation, which are important for concentrated solutions, are neglected.

D. Associated mean spherical approximation (AMSA) and osmotic coefficient conversion

As already mentioned, the McMillan-Mayer and the short-range potentials have been used to determine the association constant (Eq. (3)) and the ion pair size

$$V_{ij}^{\text{SR}} = V_{ij}^{\text{MM}} - \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r r}. \quad (5)$$

We calculated the ion pair size from the second virial coefficient, by integrating over the Mayer function for our short-range potential $V_{ij}^{\text{SR}}(r)$,

$$B_2^{\text{SR}} = -2\pi \int_0^\infty (e^{-\beta V_{ij}^{\text{SR}}(r)} - 1) r^2 dr. \quad (6)$$

Comparing this with the corresponding virial coefficient for a hard-sphere system,

$$B_2^{\text{HS}} = -2\pi \int_0^\infty (e^{-\beta V_{ij}^{\text{HS}}(r)} - 1) r^2 dr = 2\pi \frac{\sigma^3}{3}, \quad (7)$$

$$V_{ij}^{\text{HS}} = \begin{cases} +\infty & \text{if } (r < \sigma) \\ 0 & \text{if } (r \geq \sigma), \end{cases}$$

we define the effective ion pair size σ_{ij} , such that $B_2^{\text{SR}} = B_2^{\text{HS}}$, so that

$$\sigma_{ij}^3 = -3 \int_0^\infty (e^{-\beta V_{ij}^{\text{SR}}(r)} - 1) r^2 dr. \quad (8)$$

From the values of K_{UCl} and σ_{UCl} , the osmotic coefficients have been calculated using the AMSA approach. The McMillan-Mayer osmotic coefficients were calculated using this classical MSA formula given in Ref. 58.

In order to compare with experiments, we converted the Lewis-Randall osmotic coefficients (Φ^{LR}) to the McMillan-

Mayer osmotic coefficients (Φ^{MM})

$$\Phi^{LR} = \Phi^{MM}(1 - C_s V_s), \quad (9)$$

where C_s is the salt molarity concentration and V_s is the partial molar volume, which can be computed as follows. First, we use the definition of the mass density

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{n_o M_o + n_s M_s}{\rho} \quad (10)$$

and we further define \bar{V} as

$$\bar{V} = \frac{V}{n_o M_o} = \frac{1 + m M_s}{\rho}, \quad (11)$$

the density can then be defined as

$$\rho = \frac{m}{\bar{V}} = \frac{1 + m M_s}{\bar{V}}. \quad (12)$$

Finally, from the definition of the partial molar volume,

$$V_s = \frac{\partial V}{\partial n_s} = \frac{\partial \frac{V}{n_o M_o}}{\partial \frac{n_s}{n_o M_o}} = \frac{\partial \bar{V}}{\partial m} \quad (13)$$

one obtains the following:

$$V_s = \frac{\partial \bar{V}}{\partial m} = \frac{(1 + m M_s)' \rho - (1 + m M_s) \rho'}{\rho^2} \quad (14)$$

$$= \frac{M_s}{\rho} - \frac{1 + m M_s}{\rho^2} \rho'. \quad (15)$$

The uranyl chloride density data were taken from the experimental results^{34,59}

$$\rho = \rho_o + 0.313m - 0.039m^{1.5}, \quad (16)$$

where $\rho_o = 0.997047 \text{ kg dm}^{-3}$ and m (mol kg⁻¹) is the salt molality concentration.

III. MICROSCOPIC STRUCTURAL PROPERTIES OF SOLUTIONS

We present here the structural properties calculated for aqueous solutions of uranyl chloride salts at different concentrations (Fig. 1). Characteristics of the simulation boxes are given in Table II. From these simulations, the structure around ions is determined in terms of the ion-water and ion-ion RDFs.

A. Ion-solvent correlation: Hydration

First, we report the hydration structures determined for UO_2^{2+} at infinite dilution. In Figure 2(a), we present the

RDFs calculated between UO_2^{2+} and the water molecules at different concentrations of uranyl chloride salt, i.e., from infinite dilution to 3 mol kg⁻¹. The U–O_W RDF calculated at infinite dilution presents two peaks, corresponding to the first and the second hydration shells, respectively. The average number of water molecules in the UO_2^{2+} hydration shells (Table III) was calculated to be 5.0 for the first shell ($r = 2.45 \text{ \AA}$) and 22.3 for the second shell ($r = 4.64 \text{ \AA}$). These structural properties calculated for the UO_2^{2+} first hydration shell are in good agreement with the experimental ones.^{10–12,15,42} Indeed, EXAFS experiments pointed out that the stable configuration of the UO_2^{2+} first hydration shell is composed of five water molecules at 2.40–2.42 \AA . Our results are also in good agreement with theoretical data.^{12,41,60} Indeed, the most stable geometry of the first shell is the surrounding of the uranyl ion by 5 water molecules on the equatorial plane. Concerning the structural properties of the UO_2^{2+} second hydration shell, it is far from obvious to determine them experimentally. Aaberg *et al.* reported that the UO_2^{2+} second hydration shell was composed of 14 water molecules at 4.4 \AA by XRD.¹⁵ This was also confirmed by Soderholm *et al.* by High-energy X-ray scattering (HEXS).^{14,17} These experimental structural properties are in agreement with the ones we calculated, nevertheless, a light overestimation of the U–O_W distance (and therefore, an increase of the number of the water molecules in this shell) is apparent. However, it is well known that most experimental techniques can only determine the first coordination shell properties accurately, not the second (or higher-order) coordination shells.⁶¹ In the other theoretical studies,^{10,25,26,41,60,62} the same number of water molecules surrounding the uranyl at 2.41–2.55 \AA is found. Table IV shows the different results of experimental and theoretical studies. The uranyl oxygen atoms can interact with water molecules forming what is called an apical interaction. These interactions have been observed in the solid-state molecular structures of $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,⁷⁵ but the existence of this interaction in solution is a long-standing open question in the study of uranyl hydration. Some computational studies reported that the hydrogen bond between the oxygens of uranyl and the water molecules does not occur,^{30,76} or is rather weak.^{63–65,77,78} In our simulations, and for all salt concentrations, the first O_R–H_W radial distribution function peaks are located at about 3.6 \AA , i.e., at a too large distance for an apical bond between the UO_2^{2+} cation and one water molecule (Fig. 3). This peak characterizes the hydrogen atoms of (i) the water molecules bonded to U in the uranyl cation

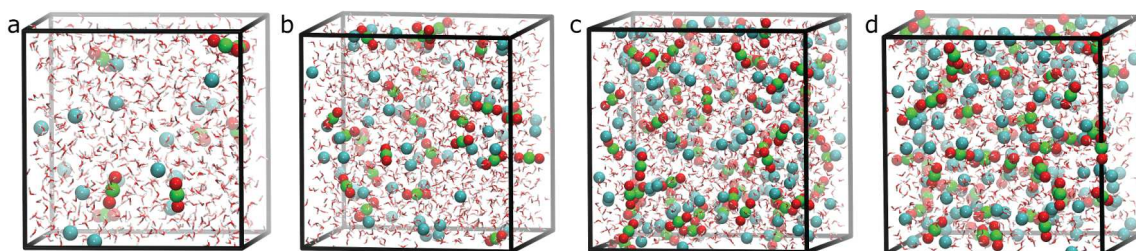


FIG. 1. Snapshots of UO_2^{2+} (red and green)- Cl^- (cyan) simulation boxes at the different concentrations: (a) 0.5 mol kg⁻¹, (b) 1.0 mol kg⁻¹, (c) 2.0 mol kg⁻¹, and (d) 3.0 mol kg⁻¹.

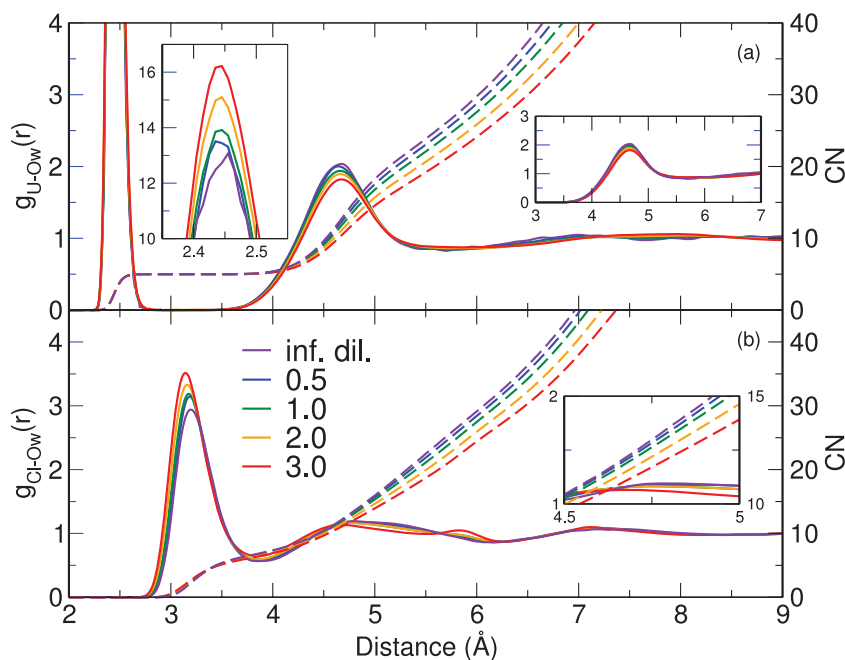


FIG. 2. (a) UO_2^{2+} -Ow and (b) Cl^- -Ow radial distribution functions (solid line) with corresponding to coordination number (dashed line) at the different concentrations: infinite dilution (purple), 0.5 mol kg^{-1} (blue), 1.0 mol kg^{-1} (green), 2.0 mol kg^{-1} (orange), and 3.0 mol kg^{-1} (red).

equatorial plane and (ii) the water molecules located in the UO_2^{2+} second coordination sphere. This result is coherent with those obtained by Guilbaud *et al.* in the first UO_2^{2+} molecular dynamic simulations published:⁷⁷ apical bonds were observed only for unreasonable charge distributions on UO_2^{2+} (i.e., with $q_{\text{UR}} \geq +4$).

Now, looking at the influence of the salt concentration on the UO_2^{2+} hydration properties, we observe that there is no influence of Cl^- on its first hydration shell. Indeed, the U-O_W distance calculated in the UO_2^{2+} first hydration shell remains constant (2.45 Å), whatever the concentration, as well as the number of water molecules (Table III). This is also observed in the U-Cl RDFs, since no peak corresponding to a Contact Ion Pair (CIP) is calculated (Fig. 4(a)). Although some differences with experiments are observed at high concentrations of uranyl salts, our results are in good agreement with them. Indeed, Allen *et al.*⁹ have shown by EXAFS that some UO_2^{2+} - Cl^- CIP begin to be formed starting at a concentration of 1.06 mol kg^{-1} , and only above 5.15 mol kg^{-1} do all the UO_2^{2+} - Cl^- salts form CIP. This was confirmed later by Hennig *et al.* by EXAFS and Soderholm *et al.* by HEXS who claim that 1:1 first-shell complexes were observed above 3.60 mol kg^{-1} and

TABLE III. Hydration properties of UO_2^{2+} in aqueous solution at different concentrations from infinite dilution (Sim(UO_2^{2+})) to a concentration of 3 mol kg^{-1} (Sim(3.0 m)).

	$r_{\text{U-O}_W}^{(1)}$ ^a	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ^b	$r_{\text{U-O}_W}^{(2)}$ ^a	$N_{\text{WAT}}^{(2)}$ ^b
Sim(UO_2^{2+})	2.45	5.0	4.64	22.3
Sim(0.5 m)	2.45	5.0	4.65	21.4
Sim(1.0 m)	2.45	5.0	4.65	20.3
Sim(2.0 m)	2.45	5.0	4.65	18.7
Sim(3.0 m)	2.45	5.0	4.66	17.1

^aFirst ($r_{\text{U-O}_W}^{(1)}$) and second ($r_{\text{U-O}_W}^{(2)}$) maximum peaks of U-O_W RDFs (in Å).

^bNumber of water molecules in the first ($N_{\text{WAT}}^{(1)}$) and the second ($N_{\text{WAT}}^{(2)}$) uranyl hydration shell.

2.5 mol kg^{-1} , respectively.^{13,14} The differences we observe can be due to a long kinetic exchange equilibrium between the water molecules and the chloride anions in the UO_2^{2+} first coordination shell, which is not accessible by molecular dynamics simulations.

Despite the fact that no Cl^- are found in the UO_2^{2+} first hydration shell (whatever the concentration), Cl^- are located in its second hydration shell. Indeed, increasing the concentration of the uranyl chloride salts tends to decrease the number of water molecules in this shell, since we calculated 22.3 water molecules at infinite dilution *vs.* about 17.1 at 3 mol kg^{-1} (Table III). This decrease was already observed for binary aqueous solutions of lanthanide chloride salts and was interpreted in

TABLE IV. The structural properties of the experimental and theoretical studies.

	$r_{\text{U-O}_W}^{(1)}$ ^a	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ^a
EXAFS ^{6,9,10,12,13}	2.39-2.48	5.0
XANES ⁴²	2.42	5.0
XRD,NMR ^{11,15}	2.42	5.0
HEXS ^{14,17}	2.42	4.7
MD ^{41,60,62}	2.42-2.49	5.0
DFT ^{10,25,26,30,63-65}	2.40-2.55	5.0
This work	2.45	5.0
	$r_{\text{Cl-O}_W}^{(1)}$ ^b	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ^b
ND ⁶⁶⁻⁶⁸	3.20-3.34	6-7
IR ⁶⁹	3.23	6
EPSR ⁷⁰	3.2	6-7
XRD ⁷¹⁻⁷³	3.15-3.25	4-7
MD ^{71,74}	3.22-3.27	7-10
This work	3.23	6-7

^aFirst maximum peaks of U-O_W ($r_{\text{U-O}_W}^{(1)}$) and Cl-O_W ($r_{\text{Cl-O}_W}^{(1)}$) RDFs (in Å).

^bNumber of water molecules in the first ($N_{\text{WAT}}^{(1)}$) uranyl and chloride hydration shell.

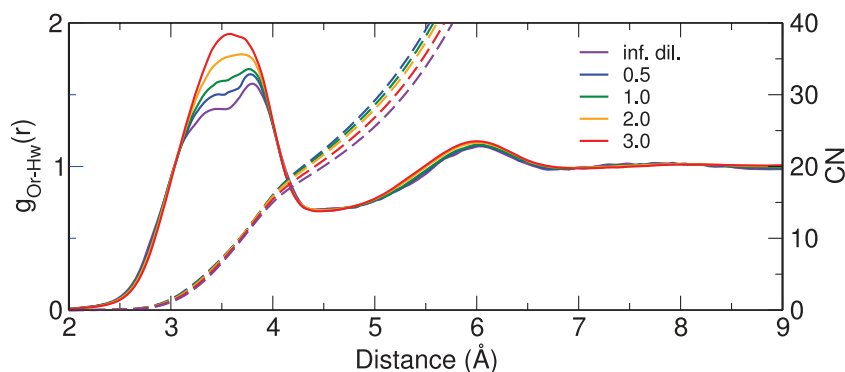


FIG. 3. $O_{UO_2^{2+}}-H_2O$ radial distribution functions (solid line) with corresponding to coordination number (dashed line) at the different concentrations: infinite dilution (purple), 0.5 mol kg^{-1} (blue), 1.0 mol kg^{-1} (green), 2.0 mol kg^{-1} (orange), and 3.0 mol kg^{-1} (red).

terms of a decrease of the hydration for both the cation and the anion as a function of the concentration.³

Concerning the hydration properties of Cl^- as a function of the concentration of the uranyl chloride salts, differences are observed compared to the hydration properties of UO_2^{2+} . First, the Cl^- hydration properties at infinite dilution (our reference for evaluating any concentration dependence) are in good agreement with the experimental data, i.e., about 6-7 water molecules in the Cl^- first coordination shell (3.20 - 3.23 Å).^{66,67,69} Indeed, for the first and the second hydration shells of Cl^- , we calculated 6.8 and 15.7 water molecules at 3.23 Å and 4.69 Å, respectively (Table V). Contrary to what was observed for the UO_2^{2+} hydration properties as a function of the concentration of salt, the hydration properties of Cl^- depend on the concentration, since changes are observed on both the $Cl-O_W$ distances and the coordination numbers (CNs) (Fig. 2(b)). A slight shift of the RDF first peak is observed corresponding to a decrease of the $Cl-O_W$ distance (from 3.23 to 3.17 Å). This leads therefore to a decrease in the number of water molecules in its first shell from 6.8 to 6.2. This decreasing of the number of water molecules in the Cl^- first coordination shell has already been observed for other chloride salts.^{66,68,70} Indeed, Mancinelli *et al.* reported a decrease of the number of water molecules from 6.9 to 6.3 in

TABLE V. Hydration properties of Cl^- in aqueous solution at different concentrations of uranyl chloride salts from infinite dilution (Sim(Cl^-)) to 3 mol kg^{-1} (Sim(3.0 m)).

	$r_{Cl-O_W}^{(1)}$ ^a	$N_{WAT}^{(1)}$ ^b	$r_{Cl-O_W}^{(2)}$ ^a	$N_{WAT}^{(2)}$ ^b
Sim(Cl^-)	3.23	6.8	4.69	15.7
Sim(0.5 m)	3.22	6.7	4.68	15.3
Sim(1.0 m)	3.20	6.6	4.67	14.6
Sim(2.0 m)	3.19	6.5	4.67	13.5
Sim(3.0 m)	3.17	6.2	4.65	12.5

^aFirst ($r_{Cl-O_W}^{(1)}$) and second ($r_{Cl-O_W}^{(2)}$) maximum peaks of $Cl-O_W$ RDFs (in Å).

^bNumber of water molecules in the first ($N_{WAT}^{(1)}$) and the second ($N_{WAT}^{(2)}$) chloride hydration shell.

sodium chloride solutions using empirical potential structure refinement (EPSR).⁷⁰ Concerning the second coordination shell, a small decrease in the number of water molecules and the $Cl-O_W$ distance is observed when increasing the concentration of salt. As already mentioned for UO_2^{2+} , this is interpreted in terms of a diminishing of the hydration for both the cation and the anion as a function of the concentration. The experimental and theoretical results are presented in Table IV.

B. Ion-ion interaction

From our MD simulations, the ion-ion RDFs have been calculated to understand their interaction in aqueous solution. First, we report the interaction properties (Fig. 4) presenting the $UO_2^{2+}-Cl^-$, $UO_2^{2+}-UO_2^{2+}$, and Cl^-Cl^- RDFs at different concentrations. The peak positions and the coordination numbers are determined from our simulations (Table VI). Furthermore, the snapshots issued from molecular dynamics simulations give us a view of the interaction configuration in solution.

Although the $U-Cl$ distances remain unchanged in the UO_2^{2+} second and third coordination shells as a function of the concentration, an increase in the number of chloride is observed for both coordination shells. For all the concentrations studied, we observed in the RDFs $U_{UO_2^{2+}}-Cl^-$ a double peak at 4.72 and 5.27 Å, both corresponding to the second coordination shell of uranyl (Fig. 4(a)), i.e., the Solvent Shared Ion Pair (SIP). This double peak corresponds to two preferred positions of Cl^- in the second hydration shell, and thus two modes of coordination of Cl^- ions, as already observed in

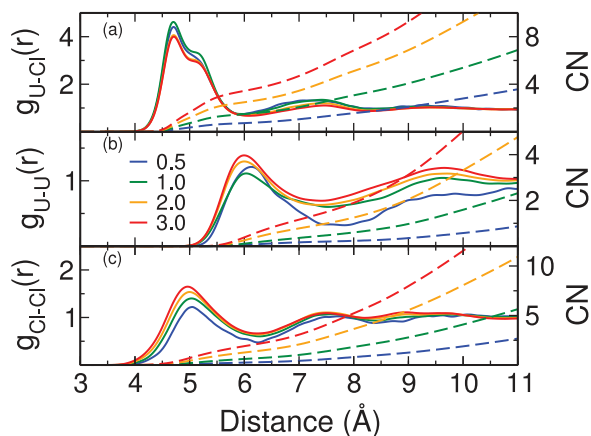


FIG. 4. (a) $U_{UO_2^{2+}}-U_{UO_2^{2+}}$, (b) $U_{UO_2^{2+}}-Cl^-$, and (c) Cl^-Cl^- radial distribution functions (solid line) with corresponding to coordination numbers (dashed lines) at the different concentrations: 0.5 mol kg^{-1} (blue), 1.0 mol kg^{-1} (green), 2.0 mol kg^{-1} (orange), and 3.0 mol kg^{-1} (red).

TABLE VI. Interaction properties of ions in aqueous solution at different concentrations of uranyl chloride salts.

	$r_{U-Cl}^{(SIP)a}$	$N_{Cl}^{(SIP)b}$	$r_{U-Cl}^{(SSIP)a}$	$N_{Cl}^{(SSIP)b}$
Sim(0.5 m)	4.72-5.27	0.9	7.3	1.0
Sim(1.0 m)	4.72-5.27	1.5	7.3	2.1
Sim(2.0 m)	4.72-5.27	2.5	7.3	3.4
Sim(3.0 m)	4.72-5.27	3.5	7.3	4.5
	$r_{U-U}^{(SIP)c}$	$N_U^{(SIP)d}$	$r_{U-U}^{(SSIP)c}$	$N_U^{(SSIP)d}$
Sim(0.5 m)	6.12	0.2
Sim(1.0 m)	6.12	0.4	9.8	2.3
Sim(2.0 m)	6.08	0.8	9.8	4.0
Sim(3.0 m)	6.07	1.2	9.8	6.0
	$r_{Cl-Cl}^{(SIP)e}$	$N_{Cl}^{(SIP)f}$	$r_{Cl-Cl}^{(SSIP)e}$	$N_{Cl}^{(SSIP)f}$
Sim(0.5 m)	5.11	0.3	7.5	0.7
Sim(1.0 m)	5.09	0.6	7.5	1.7
Sim(2.0 m)	5.05	1.3	7.5	3.2
Sim(3.0 m)	5.03	1.9	7.5	4.6

^aFirst ($r_{U-Cl}^{(SIP)}$) and second ($r_{U-Cl}^{(SSIP)}$) maximum peaks of U-Cl RDFs (in Å).

^bNumber of chlorides corresponding to the first ($N_{Cl}^{(SIP)}$) and the second ($N_{Cl}^{(SSIP)}$) peak of U-Cl RDFs.

^cFirst ($r_{U-U}^{(SIP)}$) and second ($r_{U-U}^{(SSIP)}$) maximum peaks of U-U RDFs (in Å).

^dNumber of uranils corresponding to the first ($N_U^{(SIP)}$) and the second ($N_U^{(SSIP)}$) peak of U-U RDFs.

^eFirst ($r_{Cl-Cl}^{(SIP)}$) and second ($r_{Cl-Cl}^{(SSIP)}$) maximum peaks of Cl-Cl RDFs (in Å).

^fNumber of chlorides corresponding to the first ($N_{Cl}^{(SIP)}$) and the second ($N_{Cl}^{(SSIP)}$) peak of Cl-Cl RDFs.

the case of lanthanide and actinide salts^{3,5,31} (Fig. 5). The first coordination mode corresponds to two hydrogen bonds between Cl^- and two water molecules in the UO_2^{2+} first coordination shell (Fig. 5(a)). For the second coordination mode, we observed only one hydrogen bond between one water molecule of the first hydration shell and Cl^- (Fig. 5(b)). Concerning the structural properties of the UO_2Cl^+ Solvent Separated Ion Pair (SSIP), corresponding to the UO_2^{2+} third coordination shell, no significant influence of the concentration is observed on the U-Cl peak positions (since it is not well defined). For the SSIP configuration ($r \approx 7.3$ Å), both the UO_2^{2+} and Cl^- ions are surrounded by their own coordination shells, which contain a different number of water molecules compared to the CIP or SIP configurations (Fig. 5(c)).

The $U_{UO_2^{2+}}-U_{UO_2^{2+}}$ RDFs show two peaks at all the concentrations studied, corresponding to two different structures of

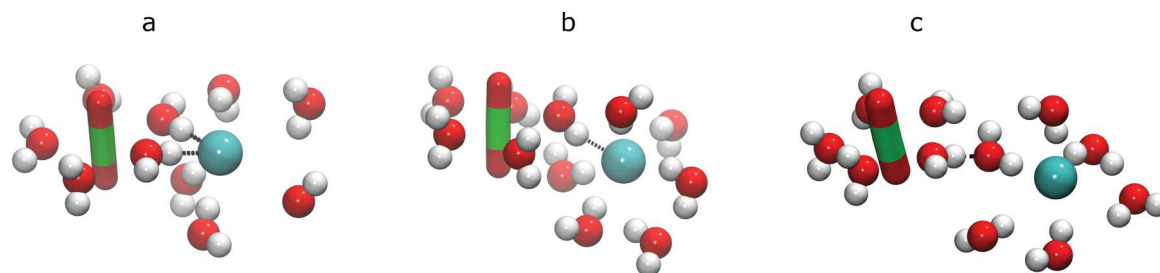


FIG. 5. Characteristic snapshots of first-shell dissociated $UO_2^{2+}-Cl^-$ (cyan) complexes in aqueous solution: ((a) and (b)) SIP (4.72 and 5.27 Å, respectively) and (c) SSIP (7.3 Å) UO_2Cl^+ . For clarity, we used different representations to distinguish each molecule: stick for uranyl (uranium in green and oxygens in red), sphere with different sizes for water (oxygen in red and hydrogens in white), and chloride (cyan).

uranyl. Their configurations are presented in Figure 6. In the RDF first peak, we observed that there is a slight influence of the concentration on the U-U interaction. Indeed, the calculated U-U distance changes from 6.12 Å at 0.5 mol kg⁻¹ to 6.07 Å at 3 mol kg⁻¹. However, this decrease is not significant enough to attribute it to the increased concentration. When increasing the concentration, we observed an increase in the average number of uranyl molecules surrounding another uranyl from 0.2 to 1.2. In Figure 6(a), we show a characteristic configuration for two uranyl molecules within their first neighbor shell; each uranyl is seen to possess a hydration shell composed of five water molecules, and the two hydration shells are liaised by an additional water molecule. From 1.0 mol kg⁻¹ to 3 mol kg⁻¹, the second peak has been found at 9.8 Å. This decrease of the U-U distance shows an influence of the concentration on the uranyl interaction. Indeed, the uranyl-uranyl coordination number increases as a function of the concentration. Figure 6(b) shows the characteristic structure corresponding to the second peak in the U-U RDFs.

For all the concentrations of uranyl chloride studied, the Cl-Cl RDFs present two peaks, each corresponding to the second and the third hydration shell. The interaction properties of Cl^- depend on the concentration, since changes are observed for both the Cl-Cl distance and the CNs (Table VI). A small shift of the RDFs first peak (Fig. 4) is observed, corresponding to a decrease in the Cl-Cl distance (from 5.11 to 5.03 Å). Although the Cl-Cl distance decreases with the concentration, an increase in the number of Cl^- in the second coordination shell (from 0.3 to 1.9) is observed. The structural configuration corresponding to the first peak can be interpreted in terms of SIP (Fig. 7(a)). Concerning the second peak of the Cl-Cl RDFs, no influence of the concentration is observed on the Cl-Cl distance, whereas an increase of the coordination number in the third hydration shell of chloride is observed when increasing the concentration of salt (Table VI). In this case, the configuration corresponds to a SSIP as already observed for UO_2Cl^+ (Fig. 5(c)) and $UO_2^{2+}-UO_2^{2+}$ (Fig. 6(b)), i.e., each Cl^- possesses its own hydration coordination shell.

IV. TOWARDS A MACROSCOPIC MODEL

Based on MD simulation results, thermodynamic properties of UO_2Cl_2 solutions have been investigated. Umbrella sampling molecular dynamics simulations have been per-

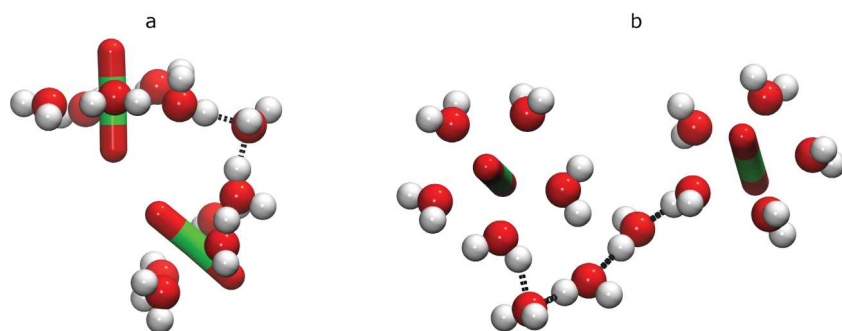


FIG. 6. Characteristic snapshots of $\text{UO}_2^{2+}\text{-UO}_2^{2+}$ complexes in aqueous solution at different $\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}\text{-U}_{\text{UO}_2^{2+}}$ distances: (a) 6.09 Å and (b) 9.3 Å. The same representation as the one defined in Fig. 5 is used.

formed for a $\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-$ ion pair, in order to better understand the dissociation/association processes of this salt. The ion-ion potentials have been calculated for these ion pairs in water, i.e., $\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-$, $\text{UO}_2^{2+}\text{-UO}_2^{2+}$, and $\text{Cl}^-\text{-Cl}^-$. We can clearly see the correlation between the IIPs and the structure: for each minimum in the potential, we can identify a maximum in the RDF, which corresponds to the geometric configurations mentioned previously (CIP, SIP, SSIP). The effective potentials have been calculated to determine the ionic interactions at infinite dilution, since it would be difficult to determine them with pairing at a high concentration. Figure 8 clearly shows the different behaviors of the ion-ion interaction in the aqueous phase. These IIPs are used to evaluate the ion pair association constant.

The U-Cl potential calculated at infinite dilution presents three minima, each corresponding to the structural configurations already shown in Figure 5. Indeed, the double peak of the U-Cl RDFs (Fig. 4(a)) located at 4.72 and 5.27 Å corresponds to the first and the second minimum in the IIPs (Fig. 8(a)), that is, the SIP configuration. The second peak corresponds to the third minimum of this potential (7.3 Å), which defines the SSIP region. Now, looking at the U-Cl potential (Fig. 8(a)), for a chloride anion to move from the second to the third coordination shell of UO_2^{2+} requires crossing a 1.8 $k_B T$ (1 → 3) and 1.4 $k_B T$ (2 → 3) potential barrier. On the other hand, the reverse transition (from the third to its second coordination shell) shows that the chloride anion only needs 0.5 $k_B T$ (3 → 2 or 1) to enter the UO_2^{2+} second coordination shell. The potential barrier from 1 → 3 is higher, by a factor of about 3, than the one from 3 → 2 or 1, so it is easier for a Cl^- anion to enter the second coordination of UO_2^{2+} than it is to leave it.

The $\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}\text{-U}_{\text{UO}_2^{2+}}$ IIP, presenting the behavior of the cations in aqueous solution at infinite dilution, is presented in

Fig. 8(b). The profile shows two minima, corresponding to the two peaks in the $\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}\text{-U}_{\text{UO}_2^{2+}}$ RDFs, centered at 5 and 9 Å in (Fig. 4(b)). However, another minimum around 7.5 Å is observed, and another configuration that was not observed in the U-U RDFs, except maybe for 0.5 mol kg^{-1} . Again, these two main minima correspond to the configuration already described (Fig. 6). However, contrary to what was observed in the $\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}\text{-Cl}^-$ IIP, the energy changes are quite low, typically less than 1 $k_B T$.

The interaction of chloride anions in solution is presented in Figure 8(c). The first and second minimum correspond to the SIP and the SSIP configuration already described (Fig. 7). It can be noticed here that the energy cost needed to leave or enter the Cl^- second coordination shell is almost the same (about 0.77 $k_B T$).

As already mentioned, the McMillan-Mayer potentials are used to determine the thermodynamic properties of aqueous solutions of uranyl chloride. The same approach as the one used in Ref. 53 for the lanthanoid salt solutions is used. Therefore, we also calculated the UO_2Cl^+ association constant from the U-Cl potential. The value of the integrand is calculated using Eq. (3) (Fig. 9). Our results present the dependence of association constant as a function of the dielectric constant. Indeed, increasing the dielectric constant tends to decrease the UO_2Cl^+ association constant. Our dielectric constants have been taken from many studies of polarizable water models. The first dielectric constant is that of real water 78.4, the same constant of the Molina *et al.* studies.⁵³ The second is 106, corresponding to the RPOL water model developed by Dang.⁷⁹ In the Wang *et al.* study,⁵⁷ it is shown that the POL3-LT ($\epsilon_r = 126$) model is among the best in reproducing the experimental data. Figure 9 presents the association constant as a function of the dielectric constant. The distance at 5.8 Å

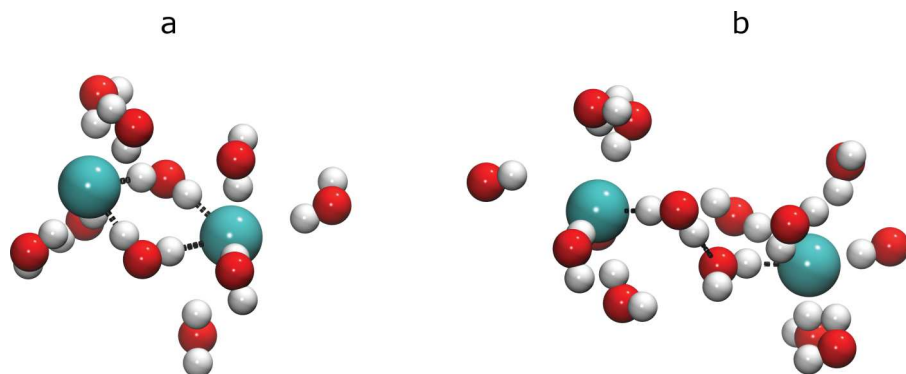


FIG. 7. Characteristic snapshots of $\text{Cl}^-\text{-Cl}^-$ complexes in aqueous solution at different Cl-Cl distances: (a) solvent-shared ion pair (5.09 Å) and (b) solvent-separated ion pair (7.5 Å). The same representation as the one defined in Fig. 5 is used.

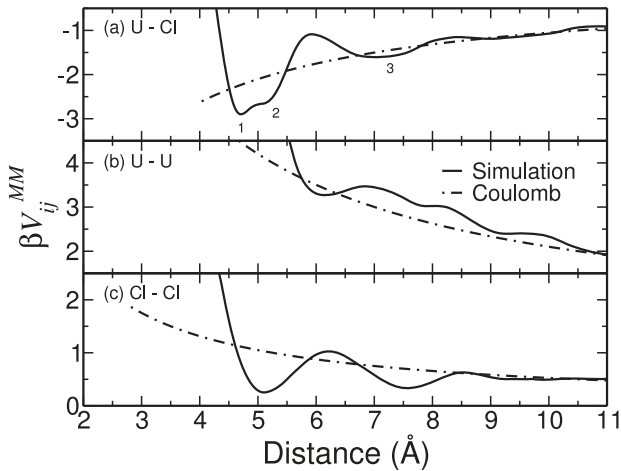


FIG. 8. Ion-ion potential of mean force at infinite dilution (McMillan-Mayer potential) for (a) $\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-$, (b) $\text{UO}_2^{2+}\text{-UO}_2^{2+}$, and (c) $\text{Cl}^-\text{-Cl}^-$. For each profile, the Coulomb potential is also calculated (dashed line).

(r_{max} in Eq. (3)) is here chosen as the cutoff distance to determine this constant since it corresponds to the end of the UO_2^{2+} second coordination shell (Table VII). The $K_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}$ constants calculated using different dielectric constant are the same order of magnitude as the experimental result ($K_{\text{UO}_2\text{Cl}^+} = 1.48 \text{ l mol}^{-1}$).³⁶ Ruas *et al.*⁸ used the experimental result of OECD reports as an input data to calculate the osmotic coefficients within a BiMSA model and enlightened the interesting predictive capability of this theory. As already observed by Molina *et al.*⁵³ on lanthanide chloride salts, a factor of 2 between the theoretical and experimental constants is found with dielectric constant 106.

Then, we calculated the osmotic coefficients from implicit solvent MC simulations using the effective McMillan-Mayer ion-ion potentials described above. The osmotic coefficients obtained from the MC simulations are compared to the experimental values, with the appropriate Lewis Randall to McMillan-Mayer reference scale conversion (Fig. 10). The ion sizes have been calculated using Eq. (8). However, we note that the value of the paired chloride ion size is negative, so we modified the ion-ion potentials to obtain an anion size near the experimental value. The value of the potential has been set to infinity from 0 to a chosen distance and the rest of potential has not been modified. The U-U paired size has been calculated from its potential beginning at 7.11 Å. The chosen distances have been used for the Cl-Cl potential at 6.16 Å to determine the chloride paired size. The U-Cl potential is calculated from 4.85 Å. The ion sizes have been calculated from this equation (Eq. (17))

$$\begin{cases} \sigma_+ + \sigma_- = 2\sigma_{+-}, \\ \sigma_+ - \sigma_- = \sigma_{++} - \sigma_{--}. \end{cases} \quad (17)$$

Table VII presents the ion sizes and the paired ion size as a function of the dielectric constant. Indeed, the ion size and the $\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-$ paired ion size decreases when the value of the dielectric constant increases, but the paired ion size of $\text{UO}_2^{2+}\text{-UO}_2^{2+}$ and $\text{Cl}^-\text{-Cl}^-$ increases. The ion sizes and the

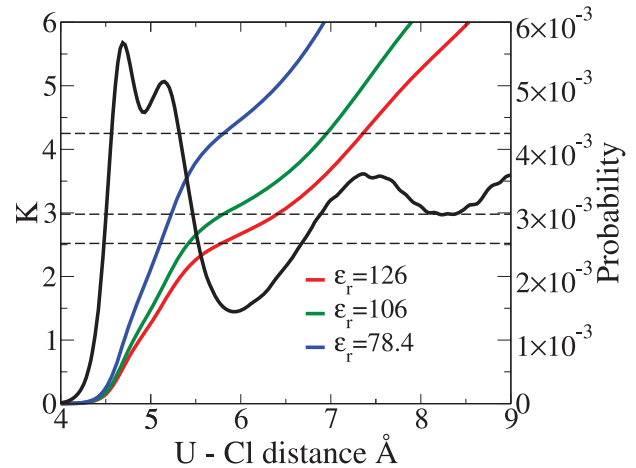


FIG. 9. Association constant integrand obtained from the $\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-$ PMF (Eq. (3)). The color line shows the values of K as a function of the cutoff distance r , the black line shows the value of the probability of simulations, and the dashed line shows the association constant value at the cutoff distance 5.8 Å.

association constant are the input to calculate the osmotic coefficients using the AMSA model.

At infinite dilution, where the Debye-Huckel limiting law becomes exact, a good agreement between the theoretical approaches (AMSA and MC at $\epsilon_r = 78.4$) and the experimental results is found (Fig. 10). However, the results obtained using MC simulations with $\epsilon_r = 106$ and 126 (these dielectric constants correspond to the RPOL and POL3 model of water) exhibit an overestimation of the repulsion. The attraction of ions in our model ($\epsilon_r = 106$ and 126) is stronger than in real water ($\epsilon_r = 78.4$).

At higher concentration, we observed that the osmotic coefficients calculated by our model are closer to the experimental results than the ones corresponding to the real water model. This enlightens the strong association of salts in aqueous solution and the dehydration phenomenon as a consequence of the salt concentration increases, as mentioned by Robinson and Stokes.⁸⁰ Concerning the line position, the green line corresponding to MC simulations for $\epsilon_r = 78.4$ has shown the lowest salt association in aqueous solution, but the highest salt association in the case of AMSA. In the case of the molecular theory using MC simulations, using the dielectric constant corresponding to our model of water ($\epsilon_r = 106$ and 126) allows for a best fit of the experimental coefficients, but it is not sufficient. Generally, the increase of dielectric constant decreases the electrostatic attraction, so the osmotic coefficient value increases such as in the AMSA mode (at infinite dilution) and in the MC simulation (at all concentrations). In the AMSA

TABLE VII. Calculation of ion sizes and association constants at different dielectric constants.

ϵ_r	$\sigma_{\text{UO}_2^{2+}\text{-UO}_2^{2+}}$	$\sigma_{\text{Cl}^-\text{-Cl}^-}$	$\sigma_{\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-}$	K	$\sigma_{\text{UO}_2^{2+}}$	σ_{Cl^-}
78.4	7.29	5.25	6.11	4.25	7.13	5.09
106	7.85	5.64	5.27	2.98	6.38	4.17
126	8.03	6.16	4.73	2.52	5.83	3.63

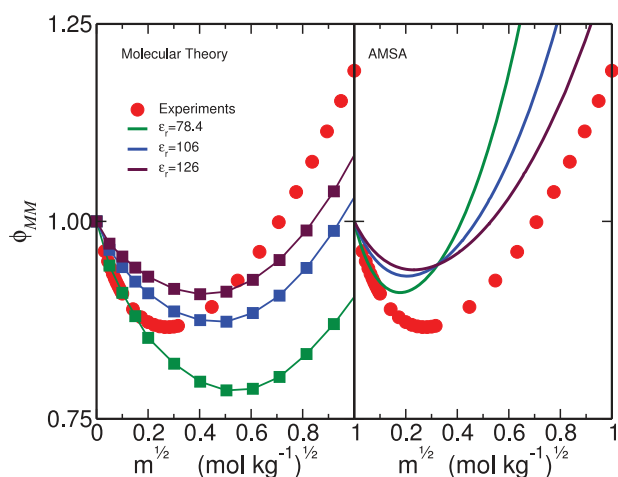


FIG. 10. Comparison between experimental (red) and computed (AMSA (right) and molecular theory (left)—green $\epsilon_r = 78.4$, blue $\epsilon_r = 106$, and maroon $\epsilon_r = 126$) osmotic coefficients Φ_{MM} as function of the square root of the molality.

model, the osmotic coefficient depends on the ion size and the association constant. When these input parameters decrease, the osmotic coefficient value decreases. The most interesting of our results is the reverse order in MC and AMSA calculations at different values of the dielectric constant. For these concentrations, the value of osmotic coefficient is increased by the increase of the dielectric constant value and is decreased by the influence of the decrease of the ion sizes and the association constant at the same time. But the decrease of the ionic size and the association constant, in case of AMSA model, is stronger than the increase of the dielectric constant. Then, we found the decrease of the osmotic coefficient value at higher concentration. Note, that only the results obtained with the dielectric constant of the POL3 model ($\epsilon_r = 126$) allow us to adequately recover the experimental osmotic coefficients.

In the AMSA model, we observed the dependence of osmotic coefficients on the dielectric constant and on the ion sizes. The osmotic coefficients calculated using the dielectric constant of real water only show good agreement with the available experimental data at infinite dilution, and our results using the

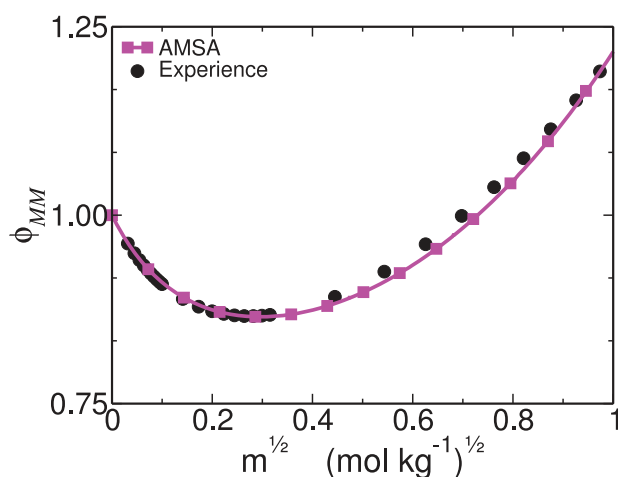


FIG. 11. Comparison between experimental (black) and AMSA (magenta) osmotic coefficients Φ_{MM} as function of the square root of the molality.

dielectric constant of the POL3 model are in agreement with it at higher concentration. So, we propose a combination to decrease the difference between the experimental and the calculated osmotic coefficients. We used the association constant and the ion sizes of the POL3 model ($\epsilon_r = 126$) to calculate the osmotic coefficients with the dielectric constant of real water ($\epsilon_r = 78.4$). Then, the results obtained are in fair agreement with the experimental data (Fig. 11).

V. CONCLUSION

The structural and thermodynamic properties of aqueous uranyl chloride solutions have been studied by molecular dynamics and Monte Carlo simulations. The structural properties of uranyl chloride salts we have calculated are in good agreement with the experimental ones. The LJ parameters reproduce these similar experimental properties. The number of coordinated water molecules of uranyl is five with a U–O_W distance of 2.45 Å. The coordination number of chloride is six to seven with a Cl–O_W distance of 3.23 Å. At the different concentrations studied, MD simulations pointed out that there is no influence of Cl[−] on the UO₂²⁺ first hydration shell. On the other hand, the hydration properties of Cl[−] depend on the concentration, and a slight influence of the concentration is observed on the UO₂²⁺–UO₂²⁺ interaction.

In addition, we also investigated the association/dissociation pathways of the uranyl chloride salt in aqueous solution. These calculations give a clear microscopic description of the solvent influence on the chloride ions coordination towards the uranyl cation. A clear distinction between ions separated by one or more water molecules has been made with the McMillan-Mayer effective potentials. Directly from the UO₂²⁺–Cl[−] potential, we calculated the ion association constant. This result is in agreement with that given by the Guillaumont *et al.*³⁶ studies, i.e., $K_{cal} = 2.52$ and $K_{exp} = 1.48$. The osmotic coefficients computed using our model show acceptable agreement with the experimental data because of the selection of ion sizes and the dielectric constant.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Dr. Dominique Guillaumont for the DFT calculations of atomic polarizabilities on the uranyl cation. The authors thank the referees for their relevant and fruitful remarks.

¹P. D'Angelo, A. Zitolo, V. Migliorati, G. Chillemi, M. Duvail, P. Vitorge, S. Abadie, and R. Spezia, *Inorg. Chem.* **50**, 4572 (2011).

²C. Marie, M. Miguiritchian, D. Guillaumont, A. Tosseng, C. Berthon, P. Guilbaud, M. Duvail, J. Bisson, D. Guillaneux, M. Pipelier, and D. Dubreuil, *Inorg. Chem.* **50**, 6557 (2011).

³M. Duvail, A. Ruas, L. Venault, P. Moisy, and P. Guilbaud, *Inorg. Chem.* **49**, 519 (2010).

⁴R. Spezia, M. Duvail, P. Vitorge, and P. D'Angelo, *J. Phys.: Conf. Ser.* **190**, 012056 (2009).

⁵R. Spezia, C. Beuchat, R. Vuilleumier, P. D'Angelo, and L. Gagliardi, *J. Phys. Chem. B* **116**, 6465 (2012).

⁶J. Jiang, J. C. Renshaw, M. J. Sarsfield, F. R. Livens, D. Collison, J. M. Charnock, and H. Eccles, *Inorg. Chem.* **42**, 1233 (2003).

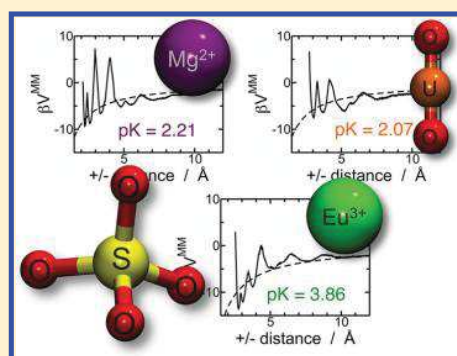
- ⁷A. Ruas, P. Guilbaud, C. den Auwer, C. Moulin, J.-P. Simonin, P. Turq, and P. Moisy, *J. Phys. Chem. A* **110**, 11770 (2006).
- ⁸A. Ruas, O. Bernard, B. Caniffi, J.-P. Simonin, P. Turq, L. Blum, and P. Moisy, *J. Phys. Chem. B* **110**, 3435 (2006).
- ⁹P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein, and T. Reich, *Inorg. Chem.* **36**, 4676 (1997).
- ¹⁰A. Ikeda-Ohno, C. Hennig, S. Tsushima, A. C. Scheinost, G. Bernhard, and T. Yaita, *Inorg. Chem.* **48**, 7201 (2009).
- ¹¹S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry, IC: A Textbook Series* (Wiley, 2007).
- ¹²V. Vallet, U. Wahlgren, B. Schimmelpfennig, H. Moll, Z. Szab, and I. Grenthe, *Inorg. Chem.* **40**, 3516 (2001).
- ¹³C. Hennig, J. Tutschku, A. Rossberg, G. Bernhard, and A. C. Scheinost, *Inorg. Chem.* **44**, 6655 (2005).
- ¹⁴L. Soderholm, S. Skanthakumar, and R. E. Wilson, *J. Phys. Chem. A* **115**, 4959 (2011).
- ¹⁵M. Aaberg, D. Ferri, J. Glaser, and I. Grenthe, *Inorg. Chem.* **22**, 3986 (1983).
- ¹⁶J. Neufeind, L. Soderholm, and S. Skanthakumar, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2733 (2004).
- ¹⁷L. Soderholm, S. Skanthakumar, and J. Neufeind, *Anal. Bioanal. Chem.* **383**, 48 (2005).
- ¹⁸Tianxiao and B. E. Bursten, *Inorg. Chem.* **45**, 5291 (2006).
- ¹⁹D. Hagberg, E. Bednarz, N. M. Edelstein, and L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14136 (2007).
- ²⁰M. Duvail and P. Guilbaud, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 5840 (2011).
- ²¹A. Ruas, P. Moisy, J.-P. Simonin, O. Bernard, J.-F. Dufrêche, and P. Turq, *J. Phys. Chem. B* **109**, 5243 (2005).
- ²²S. O. Odoh and G. Schreckenbach, *J. Phys. Chem. A* **115**, 14110 (2011).
- ²³M. Duvail, F. Martelli, P. Vitorge, and R. Spezia, *J. Chem. Phys.* **135**, 044503 (2011).
- ²⁴M. Hirata, P. Guilbaud, M. Dobler, and S. Tachimori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 691 (2003).
- ²⁵S. Spencer, L. Gagliardi, N. C. Handy, A. G. Ioannou, C.-K. Skylaris, A. Willetts, and A. M. Simper, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1831 (1999).
- ²⁶P. J. Hay, R. L. Martin, and G. Schreckenbach, *J. Phys. Chem. A* **104**, 6259 (2000).
- ²⁷L. Hemmingsen, P. Amara, E. Ansoborlo, and M. J. Field, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4095 (2000).
- ²⁸S. Tsushima, T. Yang, and A. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **334**, 365 (2001).
- ²⁹C. Clavagura-Sarrio, V. Brenner, S. Hoyau, C. J. Marsden, P. Milli, and J.-P. Dognon, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3051 (2003).
- ³⁰D. Hagberg, G. Karlström, B. O. Roos, and L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14250 (2005).
- ³¹C. Beuchat, D. Hagberg, R. Spezia, and L. Gagliardi, *J. Phys. Chem. B* **114**, 15590 (2010).
- ³²J. M. McKibben, *Radiochim. Acta* **36**, 316 (1984).
- ³³R. A. Robinson, J. M. Wilson, and H. S. Ayling, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1469 (1942).
- ³⁴R. A. Robinson and C. K. Lim, *J. Chem. Soc.* 1840 (1951).
- ³⁵R. N. Goldberg, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 1005 (1979).
- ³⁶R. Guillaumont, T. Fanghanel, J. Fuger, I. Grentheand, V. Neck, D. A. Palmer, and M. H. Rand, *Update on the Chemical Thermodynamics of U, Np, Pu, Am and Tc*, edited by Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Co-operation and Development (Chemical Thermodynamics, North Holland Elsevier, Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, Mineola, New York, USA, 2003), Vol. 5.
- ³⁷O. Bernard and L. Blum, *J. Chem. Phys.* **104**, 4746 (1996).
- ³⁸L. Blum and O. Bernard, *J. Stat. Phys.* **79**, 569 (1995).
- ³⁹D. A. Case, T. A. Darden, T. E. Cheatham III, C. L. Simmerling, J. Wang, R. E. Duke, R. Luo, M. Crowley, R. C. Walker, W. Zhang, K. M. Merz, B. Wang, S. Hayik, A. Roitberg, G. Seabra, I. Kolossváry, K. F. Wong, F. Paesani, J. Vanicek, X. Wu, S. R. Brozell, T. Steinbrecher, H. Gohlke, L. Yang, C. Tan, J. Mongan, V. Hornak, G. Cui, D. H. Mathews, M. G. Seetin, C. Sagui, V. Babin, and P. A. Kollman, *AMBER 10*, University of California, San Francisco, CA, 2008.
- ⁴⁰T. Darden, D. York, and L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **98**, 10089 (1993).
- ⁴¹J. A. Greathouse, R. J. O'Brien, G. Bemis, and R. T. Pabalan, *J. Phys. Chem. B* **106**, 1646 (2002).
- ⁴²C. Den Auwer, D. Guillaumont, P. Guilbaud, S. D. Conradson, J. J. Rehr, A. Ankudinov, and E. Simoni, *New J. Chem.* **28**, 929 (2004).
- ⁴³D. Guillaumont, DFT calculations have been performed using Gaussian 03, unpublished data (2008).
- ⁴⁴M. Duvail, M. Souaille, R. Spezia, T. Cartailier, and P. Vitorge, *J. Chem. Phys.* **127**, 034503 (2007).
- ⁴⁵D. E. Smith and L. X. Dang, *J. Chem. Phys.* **100**, 3757 (1994).
- ⁴⁶J. W. Caldwell and P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.* **99**, 6208 (1995).
- ⁴⁷E. C. Meng and P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.* **100**, 11460 (1996).
- ⁴⁸G. M. Torrie and J. P. Valleau, *J. Comput. Phys.* **23**, 187 (1977).
- ⁴⁹S. Kumar, J. M. Rosenberg, D. Bouzida, R. H. Swendsen, and P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.* **13**, 1011 (1992); **16**, 1339 (1995).
- ⁵⁰H. L. Friedman, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **64**, 7 (1977).
- ⁵¹L. L. Lee, *J. Mol. Liq.* **87**, 129 (2000).
- ⁵²J. J. Molina, J.-F. Dufrêche, M. Salanne, O. Bernard, M. Jardat, and P. Turq, *Phys. Rev. E* **80**, 065103 (2009).
- ⁵³J. J. Molina, M. Duvail, J.-F. Dufrêche, and P. Guilbaud, *J. Phys. Chem. B* **115**, 4329 (2011).
- ⁵⁴J. J. Molina, M. Duvail, P. Guilbaud, and J.-F. Dufrêche, *J. Mol. Liq.* **153**, 107 (2010).
- ⁵⁵J. J. Molina, J.-F. Dufrêche, M. Salanne, O. Bernard, and P. Turq, *J. Phys. Chem.* **135**, 234509 (2011).
- ⁵⁶Y. Marcus and G. Hefter, *Chem. Rev.* **106**, 4585 (2006).
- ⁵⁷J. Wang, P. Cieplak, Q. Cai, M.-J. Hsieh, J. Wang, Y. Duan, and R. Luo, *J. Phys. Chem. B* **116**, 7999 (2012).
- ⁵⁸T. Cartailier, P. Turq, L. Blum, and N. Condamine, *J. Phys. Chem.* **96**, 6766 (1992).
- ⁵⁹E. Manzurola and A. Apelblat, *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 575 (1985).
- ⁶⁰P. Guilbaud and G. Wipff, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **366**, 55 (1996).
- ⁶¹R. Spezia, M. Duvail, P. Vitorge, T. Cartailier, J. Tortajada, G. Chillemi, P. D'Angelo, and M.-P. Gaigeot, *J. Phys. Chem. A* **110**, 13081 (2006).
- ⁶²X. Ye, S. Cui, V. F. de Almeida, B. P. Hay, and B. Khomami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15406 (2010).
- ⁶³M. Buhl, H. Kabrede, R. Diss, and G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6357 (2006).
- ⁶⁴P. Nichols, E. J. Bylaska, G. K. Schenter, and W. de Jong, *J. Chem. Phys.* **128**, 124507 (2008).
- ⁶⁵R. Spezia, B. Siboulet, S. Abadie, R. Vuilleumier, and P. Vitorge, *J. Phys. Chem. B* **115**, 3560 (2011).
- ⁶⁶P. S. Salmon, *J. Phys. Chem.* **93**, 1182 (1989).
- ⁶⁷P. E. Mason, S. Ansell, G. W. Neilson, and J. W. Brady, *J. Phys. Chem. B* **112**, 1935 (2008).
- ⁶⁸S. Cummings, J. E. Enderby, G. W. Neilson, J. R. Newsome, R. A. Howe, W. S. Howells, and A. K. Soper, *Nature* **287**, 714 (1980).
- ⁶⁹P. A. Bergstroem, J. Lindgren, and O. Kristiansson, *J. Phys. Chem.* **95**, 8575 (1991).
- ⁷⁰R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M. A. Ricci, and A. K. Soper, *J. Phys. Chem. B* **111**, 13570 (2007).
- ⁷¹T. Megyes, I. Bak, S. Blint, T. Grsz, and T. Radnai, *J. Mol. Liq.* **129**, 63 (2006).
- ⁷²T. Megyes, T. Grsz, T. Radnai, I. Bak, and G. Plinks, *J. Phys. Chem. A* **108**, 7261 (2004).
- ⁷³V.-T. Pham and J. L. Fulton, *J. Chem. Phys.* **138**, 044201 (2013).
- ⁷⁴A. A. Chialvo and J. M. Simonson, *J. Chem. Phys.* **119**, 8052 (2003).
- ⁷⁵J. C. Taylor and P. W. Wilson, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 169 (1974).
- ⁷⁶V. Vallet, T. Privalov, U. Wahlgren, and I. Grenthe, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7766 (2004).
- ⁷⁷P. Guilbaud and G. Wipff, *J. Phys. Chem.* **97**, 5685 (1993).
- ⁷⁸S. Tsushima, *Inorg. Chem.* **48**, 4856 (2009).
- ⁷⁹L. X. Dang, *J. Chem. Phys.* **97**, 2659 (1992).
- ⁸⁰R. Robinson and R. Stokes, *Electrolyte Solutions* (Dover Publications, Inc., Mineola, New York, USA, 2002).

Thermodynamics of Associated Electrolytes in Water: Molecular Dynamics Simulations of Sulfate Solutions

Magali Duvail,* Arnaud Villard, Thanh-Nghi Nguyen, and Jean-François Dufrêche

Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), UMR 5257, CEA-CNRS-Université Montpellier-ENSCM, Site de Marcoule, Bâtiment 426, BP 17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

ABSTRACT: A polarizable force field for the sulfate anion SO_4^{2-} has been developed and extended from nonpolarizable force fields in order to reproduce its structural and thermodynamics properties in aqueous solution. Two force fields with different atomic partial charges on S and O have been tested and used with molecular dynamics with explicit polarization. The results obtained with our developed force field are in good agreement with the experimental hydration properties of the sulfate anion. In addition to molecular dynamics simulations of the sulfate anion in aqueous solution, potentials of mean force of sulfate electrolytes have been calculated via umbrella-sampling molecular dynamics simulations, i.e., MgSO_4 , EuSO_4^+ , and UO_2SO_4 . These potentials allow for calculating pair association constants directly comparable to the experimental ones. In the case of monoatomic cations such as Mg^{2+} and Eu^{3+} , the association constants calculated are in very good agreement with the experimental values, i.e., $\text{p}K_{\text{calc}} = 2.21$ (vs 2.21 experimentally) and 3.86 (vs 3.56–3.78 experimentally) for MgSO_4 and EuSO_4^+ , respectively. In the case of purely molecular electrolyte (UO_2SO_4), the association constant calculated ($\text{p}K_{\text{calc}} = 1.58$ – 2.07) is in agreement with the range of values available in the literature ($\text{p}K_{\text{exp}} = 1.17$ – 3.14).



INTRODUCTION

Understanding the hydration properties of ions is the first step to address their thermodynamics properties in aqueous solution. The sulfate anion SO_4^{2-} is a fundamental ion which is involved in many processes in chemistry, such as extraction processes.^{1,2} Although some experimental^{3–6} and theoretical^{7–13} investigations have been performed these last decades on the SO_4^{2-} anion, its structural properties in aqueous solutions are not well established. Indeed, experimental investigations provide interatomic distances between the sulfate anion and water molecules in a wide range, i.e., from 3.67 to 3.86 Å for the $\text{S}-\text{O}_W$ distance and from 2.81 to 2.95 Å for the O_S-O_W distance. This large range of distances implies therefore a disparity in the number of water molecules in the SO_4^{2-} first coordination shell (6–8). On a theoretical point of view, the number of water molecules calculated in the sulfate first coordination shell is generally larger than the ones determined experimentally. Indeed, Cannon et al. calculated a coordination number of 13.2 in the SO_4^{2-} first shell by molecular dynamics simulations.⁷ This was then confirmed by *ab initio* quantum mechanical charge field molecular dynamics (QMCF MD) simulations, since an average coordination number of 11.1 water molecules in the SO_4^{2-} first coordination shell was calculated with a $\text{S}-\text{O}_W$ distance of 3.82 Å.¹⁰

Despite the large disparity in the results obtained by theoretical and experimental approaches for the hydration properties of the sulfate anion, these investigations enlighten however a quite strong hydration of this anion, contrary to what is generally observed for further anions, such as monovalent ions Cl^- or NO_3^- .⁴ Indeed, Bergström et al. have

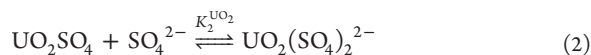
shown that the hydrogen bonds formed between the sulfate anion and water molecules are stronger than the ones between water molecules. For this reason, the sulfate anion is generally considered as a hard kosmotropic strongly hydrated anion in the Hofmeister series.¹⁴ Thanks to the high charge $Z = -2$, the electrolytes composed of sulfate anions are generally strongly associated,^{15–23} even in the case of 1:2 electrolytes, i.e., composed of alkali cations.¹¹ In the cases of 2:2 electrolytes, such as MgSO_4 , some experimental investigations^{15,16} have pointed out pair association constants of the order of magnitude of 162–163 L mol^{-1} . Recently, studies of molecular dynamics simulations using nonpolarizable force fields have shown that the ion pair formed between Mg^{2+} and SO_4^{2-} corresponds to the contact ion pair (CIP) configuration.^{12,24} This was confirmed experimentally by X-ray diffraction and conductivity measurements by Cao et al., since they estimated that the CIP configuration contributes to about 90% of the pair association constant.²⁵ On the other hand, for the UO_2SO_4 electrolytes, which is also a 2:2 electrolyte, although the association constant between both solutes remains quite high, the value of the association constant is not well-known, since experimental values go from 15 to 1390 L mol^{-1} ,^{20–23} which remains however almost the same order of magnitude as MgSO_4 . The change in the value of the association constant for

Special Issue: Biman Bagchi Festschrift

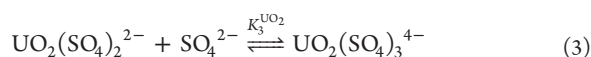
Received: March 31, 2015

Revised: May 4, 2015

the uranyl sulfate electrolyte may be originated in the difference in the definition of the uranyl sulfate pair. Several equilibria can be considered, and different ion pairs have been observed experimentally^{20,26,27}



and



Although the association constants associated with the second (eq 2) and third equilibria (eq 3) are low compared to the first one (about 10 L mol⁻¹ for the second association²¹), the formation of the UO₂(SO₄)₂²⁻ complex, which cannot be neglected, may have an influence on the determination of the value of the first association constant. This was also observed from quantum chemical calculations by Vallet et al., since they argued that both UO₂SO₄ and UO₂(SO₄)₂²⁻ have almost the same energy, and therefore both species seem to be stable.²⁸ Concerning 3:2 electrolytes, such as lanthanide sulfate electrolytes, quite high association constants are calculated experimentally (pK of the order of magnitude of 3–4 for La³⁺ and Eu³⁺¹⁹). This reflects actually the greater electrostatic Bjerrum association^{29–31} of the lanthanoid cations compared to the lower charged alkali and alkali-earth cations. However, although the thermodynamics properties of such electrolytes have been extensively investigated,^{17–19} a lack remains in knowing their structural properties. This might be originated in the fact that such electrolytes existing under the Ln₂(SO₄)₃ form have very low solubility in aqueous solution, typically 3.2 × 10⁻² mol L⁻¹ for Eu₂(SO₄)₃.³²

Therefore, in order to give some explanations on the ion pairing with the sulfate anion, theoretical approaches, such as molecular dynamics (MD) simulations, appear to be a method of choice to access the structural, dynamical, and thermodynamical properties of electrolytes in aqueous solutions.^{11,13,33–38} However, force fields as accurate as possible have to be developed, and more precisely polarizable force fields. Indeed, these last decades, several molecular dynamics simulation investigations performed to describe the ion solvation properties in aqueous solutions have proved the significance of taking into account the explicit polarization.³⁹

The present paper focuses on the description of the sulfate anion (SO₄²⁻) in aqueous solution by classical MD simulation using explicit polarization. To this end, two polarizable force fields have been developed from nonpolarizable force fields already existing in the literature. Molecular dynamics simulations have been used to access the hydration properties of SO₄²⁻ in aqueous solution. Furthermore, in order to check the validity of our model, potentials of mean force (PMFs) at high dilution (McMillan–Mayer potentials) have been calculated for different electrolytes of sulfate, i.e., 2:2 (MgSO₄ and UO₂SO₄) and 3:2 (EuSO₄⁺). Indeed, these PMFs allow for accessing the thermodynamics properties of electrolytes which are directly comparable to the experiments, e.g., the association constant. Here, two different 2:2 electrolytes of sulfate have been modeled in order to observe the influence of the molecular nature of the cation, i.e., Mg²⁺ vs UO₂²⁺.

The outline of the remainder of the text is as follows. First, we describe the methods used for developing and validating the

polarizable force field of the sulfate anion. Results and discussions about the hydration properties of SO₄²⁻ are presented, where we first discuss the results obtained with the different force fields used and then the influence of the polarization. Finally, the thermodynamics properties of sulfate electrolytes calculated are presented in order to validate our model. The last section summarizes and concludes.

METHODS

Ab Initio Calculations. The partial atomic charges on O_S and S_S of SO₄²⁻ have been calculated using the restricted electrostatic potential (RESP) procedure of Bayly et al.⁴⁰ implemented in the AmberTools 13 package.⁴¹ The geometry optimization and the charge calculations needed for the RESP procedure have been calculated using Gaussian 03.⁴² The 6-31G(d) basis set has been used for the calculations. The RESP procedure allows for calculating atomic partial charges of +1.3282e and -0.83205e on S_S and O_S, respectively. However, it is well-known that using such a method overestimates the atomic charges calculated. Therefore, a scaling factor of 0.80 is applied on the atomic charges. Since the sulfate anion is charged, applying such a scaling factor either on O_S or S_S does not provide the same set of partial atomic charges. Therefore, two sets of partial atomic charges on S_S and O_S are calculated, i.e., one when applying the scaling factor on O_S (Resc-O model) and the other when applying it on S_S (Resc-S model) (Table 1).

Table 1. Partial Atomic Charges in the SO₄²⁻ Anion Calculated

atom	RESP	Resc-O	Resc-S
S _{SO₄²⁻}	+1.32820	+0.66240	+1.06256
O _{SO₄²⁻}	-0.83205	-0.66560	-0.76564

Molecular Dynamics Simulations. Simulation Details. Molecular dynamics (MD) simulations of SO₄²⁻ in aqueous solutions have been carried out with SANDER10, a module of AMBER10⁴³ using explicit polarization in the NPT ensemble. Periodic boundary conditions were applied to the simulation box. Long-range interactions have been calculated using the particle-mesh Ewald method.⁴⁴ Equations of motion were numerically integrated using a 1 fs time step. Systems were previously equilibrated at room temperature over at least 100 ps, and production runs were subsequently collected for 5 ns.

Water molecules were described by the rigid POL3 model^{45,46} which takes into account the polarization. The van der Waals energy is described here by a 12-6 Lennard-Jones (LJ) potential. The polarizable force field for the sulfate anion has been extended from the nonpolarizable SO₄²⁻ force field developed by Cannon et al.⁷ (Table 2). For all the force fields tested, the LJ parameters of the original nonpolarizable force field have been modified to take account the change of the partial atomic charge following the same procedure as described elsewhere⁴⁹ (Table 2). Furthermore, in order to estimate the influence of the atomic polarizability of the sulfur atom, three different values of α_S have been tested, i.e., 0.0, 1.2, and 2.7 Å³.

Potentials of Mean Force. Potentials of mean force (PMFs) of Mg²⁺–SO₄²⁻, Eu³⁺–SO₄²⁻, and UO₂²⁺–SO₄²⁻ in water were calculated from umbrella-sampling simulations in order to investigate the influence of the cation in sulfate electrolytes on its thermodynamical properties. The umbrella-sampling

Table 2. Parameters Used for Describing SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Eu^{3+} , and UO_2^{2+} in Aqueous Solutions by Molecular Dynamics Simulations Using Explicit Polarization

atom	ϵ^a	σ^b	q^c	α^d	model
$\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{Non-POL}}$	0.250	3.550	+2.000		Cannon et al. ⁷
$\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{Non-POL}}$	0.200	3.150	-1.000		Cannon et al. ⁷
$\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{POL}}$	0.250	3.550	+0.662	1.200 ^e	Resc-O ^f
$\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{POL}}$	0.200	3.150	-0.666	0.434	Resc-O ^f
$\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{POL}}$	0.250	3.550	+1.063	1.200	Resc-S ^f
$\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{POL}}$	0.200	3.150	-0.766	0.434	Resc-S ^f
Mg^{2+}	0.878	1.645	+2.000	0.0095	Aqvist et al. ⁴⁷
Eu^{3+}	0.077	3.270	+3.000	0.8230	Duvail et al. ⁴⁸
$\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}$	1.375	2.815	+2.500	0.7200	Nguyen et al. ³⁸
$\text{O}_{\text{UO}_2^{2+}}$	0.653	3.164	-0.250	0.4340	Nguyen et al. ³⁸

^aEnergy (in kcal mol⁻¹). ^bDistance (in Å). ^cAtomic charge (in e). ^dAtomic polarizability (in Å³). ^eThree different values of α_s have been tested, i.e., 0, 1.2, and 2.7 Å³. ^fPresent work.

method introduces a biasing potential in the force field to sample some regions or windows around an “equilibrium” reaction coordinate, i.e., the cation– $\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ distance. The solute–solute “equilibrium” distance for a given window varies from 1.0 to 12.0 Å, with a 0.50 Å step. The molecular dynamics umbrella-sampling simulations were carried out using 24 windows, each with a harmonic restraining potential using a constant force equal to 2 kcal mol⁻¹ Å⁻². Note that, in order to cross over the activation barriers located around 3.2 Å (bi- to monodentate configurations) and 4.0 Å (first to second coordination shell), we used a constant force equal to 50 kcal mol⁻¹ Å⁻². All of these simulations have been performed with SANDER 10⁴³ in the NVT ensemble at 300 K. Umbrella sampling simulations have been carried out in a 1001 water molecules (31 × 31 × 31 Å³) simulation box. Systems were previously equilibrated at room temperature for at least 100 ps for each window. Production runs were subsequently collected for 1 ns. All of these umbrella sampling simulation protocols have been optimized to ensure a good overlap of the equilibrium windows, and therefore a good representation of the reaction pathways. Then, free energy profiles were calculated using the weighted histogram analysis method (WHAM).^{50–52}

The potential of mean force $\omega(r)$ is obtained taking into account the entropic centrifugal correction $2 \ln(r)$

$$\omega(r) = -k_B T (\ln P(r) - 2 \ln(r)) \quad (4)$$

where $P(r)$ is the probability of atom i to be found at distance r . Thus, a $+2k_B T \ln(r)$ correction is added to the PMFs we calculated from umbrella sampling MD simulations. The long distance part has been adjusted^{53,54} and compared to the electrostatic potential considering different values for the dielectric constant of water, i.e., $\epsilon_r = 78.4$,⁵⁵ which corresponds to the experimental value, and $\epsilon_r = 126 \pm 5$, which is the value calculated by Wang et al. for the POL3-LT model.⁵⁶ It should be noted that, since the PMF is calculated for highly diluted solutions (one ion pair in 1001 water molecules), the PMF calculated here corresponds to the McMillan–Mayer (MM) effective potential.

From each ion pair MM potential, the corresponding association constant is calculated following the generalized Bjerrum equation^{54,57}

$$K = 4\pi \int_0^{r_{\text{max}}} r^2 \exp(-\beta V_{ij}^{\text{MM}}) dr \quad (5)$$

where $\beta = 1/k_B T$ and i and j stand for the cation and the anion. The cutoff distance r_{max} is chosen as the size of the ion pair, i.e., the end of the cation first or second coordination shell ($0 < r_{+-} < r_{\text{max}}$).

The Mg^{2+} cation is here described by the polarizable force field developed by Aqvist et al.⁴⁷ (Table 2). This force field allows for calculating Mg^{2+} hydration properties in good agreement with experimental^{58,59} and theoretical^{60,61} results, i.e., six water molecules located at 2.06 Å and about 15 water molecules at 4.31 Å in the Mg^{2+} first and second coordination shells, respectively. The 12-6 Lennard-Jones parameters for Eu^{3+} and UO_2^{2+} are those developed in refs 48 and 38, respectively (Table 2). These force fields allow for calculating structural and dynamical hydration properties of Eu^{3+} and UO_2^{2+} in good agreement with the experimental data available in the literature.

Associated Mean Spherical Approximation (AMSA).

The thermodynamical constants calculated from molecular dynamics have been compared to the ones obtained from a MSA (mean spherical approximation) theory of associated electrolytes.^{31,62,63} Within this associated mean spherical approximation (AMSA) approach^{64–66} which is widely used to determine the thermodynamical properties of electrolyte solutions,^{38,67} the electrostatic Bjerrum association and the molecular nature of the attraction between the ions at short distances are taken into account “by hands” by considering three species, the two free ions and the pair. More precisely, in the pure MSA approach,⁶³ the two ions are considered as charged hard spheres. Thus, the cation and the anion have both their own (hydrated) diameter. This approach is relevant for pure electrolytes,⁶⁸ but for mixtures, nonadditivity appears, and the latter cannot be described by the additive hard spheres as in the simple MSA. Thus, even for weakly associated electrolytes, the association concept can be relevant for mixtures because it can represent the change in the ionic size for a given ion as a function of the various counterions. To that goal, the AMSA approach introduces another species in solution which is the ion pair. In order to reduce the number of fitted parameters in the AMSA model, the size of the ion pair can be calculated from the covolume of the cation and the anion^{53,54}

$$\sigma_{\text{pair}} = \sqrt[3]{\sigma_+^3 + \sigma_-^3} \quad (6)$$

where σ_{pair} is the diameter of the pair and σ_+ and σ_- are the diameters of the free cation and the free anion, respectively.

In the present paper, the AMSA approach has been used to determine the association constant of the UO_2SO_4 ion pair, the value of this association being under debate as mentioned above. The ionic size of SO_4^{2-} chosen here is the Pauling size issued from ref 69, i.e., $\sigma_- = 5.20$ Å. For the size of the cations, we have chosen the diameter previously determined from a molecular dynamics study on the thermodynamical properties of uranyl chloride salts, i.e., $\sigma_+ = 5.83$ Å.³⁸ Since the MSA approaches are based on a continuous solvent model, they require a McMillan–Mayer (MM) decomposition.⁷⁰ As a matter of fact, the resulting thermodynamical quantities are calculated at constant chemical potential of the solvent. Consequently, a conversion to the experimental Lewis–Randall (LR) frame of reference has to be done⁷¹

$$\ln \gamma^{\text{LR}} = \ln \gamma^{\text{MM}} - \phi^{\text{MM}} V_s C^{\text{tot}} \quad (7)$$

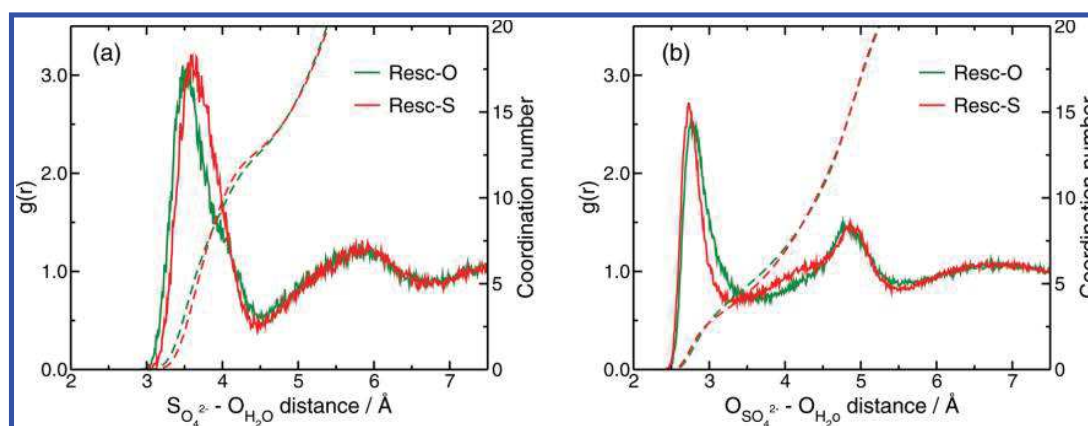


Figure 1. Radial distributions functions (solid line) of (a) S–O_W and (b) O_S–O_W calculated for the Resc-O (green) and Resc-S (red) models. Corresponding coordination numbers are also shown (dashed lines).

Table 3. Hydration Properties Calculated for the SO₄²⁻ Anion by Molecular Dynamics Simulations Using Explicit Polarization^a

model	$d(\text{S}-\text{O}_W)^b$	$d(\text{O}_S-\text{O}_W)^b$	CN ^c	D^d
Resc-O	3.72(3.49/3.93)	2.92(2.75/3.00)	12.8(6.1/6.7)	2.4×10^{-9}
Resc-S	3.73(3.54/3.85)	2.83(2.72/2.94)	12.7(4.9/7.8)	0.6×10^{-9}
X-ray ^{3,73–76}	3.67–3.89	2.84–2.95	6.4–8.1	
IR ⁴		2.81	8.0 (fixed)	
photoemission ⁵				
photodetachment ⁶				
LAXS ¹⁰	3.61	2.86	12	
MD simulations ⁷	3.75	2.68	13.25	$1.5 \pm 0.6 \times 10^{-9}$
CPMD ⁹			8	
QMCF MD simulations ¹⁰	3.82	2.86	11.1	

^aValues of distance in parentheses are the maxima of the two Gaussian functions used to fit the RDF peak of the SO₄²⁻ first hydration shell. ^bIn Å. ^cCoordination number calculated from the S–O_W RDFs. ^dIn m² s⁻¹.

where γ^{LR} and γ^{MM} are, respectively, the activity coefficient of the salt in the LR and in the MM frames of reference. ϕ^{MM} is the MM osmotic coefficient, V_S is the electrolyte molar volume, and C^{tot} is the total ion concentration. Here, we neglected the variation of the molar volume with the concentration: $V_S^{\text{SO}_4^{2-}} = 26.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ⁷² and $V_S^{\text{H}_2\text{O}^{2+}} = -0.40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ⁶⁹ have been kept constant.

Therefore, with the solute diameters (free cations, free anions, and the pair) being fixed, the AMSA provides an expression of the activity coefficient of the salt as a function of the concentration for which the only unknown quantity is the association constant of the pair. The latter can be fitted to recover the experimental data. An acceptable maximum concentration for such a fitting procedure is typically 1–2 mol L⁻¹ because N -body effects, which are not taken into account by a theory based on pair potentials such as the AMSA, become important for highly concentrated solutions.

CHOICE OF THE SO₄²⁻ FORCE FIELD

Comparison of the SO₄²⁻ Force Fields. Two polarizable force fields have been developed from nonpolarizable force fields to describe the SO₄²⁻ anion (Table 2). In order to compare all the force fields, we focus here on the structural and dynamical properties of SO₄²⁻ in water. Therefore, MD simulations of one SO₄²⁻ anion alone have been performed in a box of polarizable water molecules.

Here, we compare the hydration properties of the sulfate anion calculated for an atomic polarizability of 1.2 Å³ for the

sulfur atom. The effect of this value on the SO₄²⁻ hydration properties will be discussed elsewhere. For both force fields tested, the S–O_W radial distribution functions (RDFs) present two well-defined peaks corresponding each to the first and second hydration shells of SO₄²⁻ (Figure 1). However, differences in the first peak location and the shape of the peak are observed depending on the force field used, and more precisely on the partial atomic charges on O_S and S_S. Indeed, increasing the absolute value of partial charge of O_S tends to increase the S–O_W distance, since the first peak is centered at about 3.61 Å when using the Resc-S force field ($q_{\text{O}_S} = -0.766e$) whereas it is centered at 3.52 Å when $q_{\text{O}_S} = -0.666e$ (Resc-O). Furthermore, when looking at the first peak of the RDFs, we observe that it is far from being symmetric, and especially when using the model where the partial atomic charge on the oxygen has been rescaled. This means that two populations of water molecules exist in the SO₄²⁻ first hydration shell. Therefore, instead of considering the maximum of the peak as the mean S–O_W distance, we fitted the first peak using two Gaussian functions, corresponding each to one population of water molecules, as already done in the case of lanthanoid cations³⁶ (Table 3). A good agreement is observed between the mean S–O_W distance calculated from MD simulations and those available in the literature.^{7,10} Moreover, although the different force fields tested do not provide the same S–O_W radial distribution functions (shape and centering), the mean S–O_W distances calculated using two Gaussian functions are the same, i.e., 3.72–3.73 Å. The hydration number in the SO₄²⁻

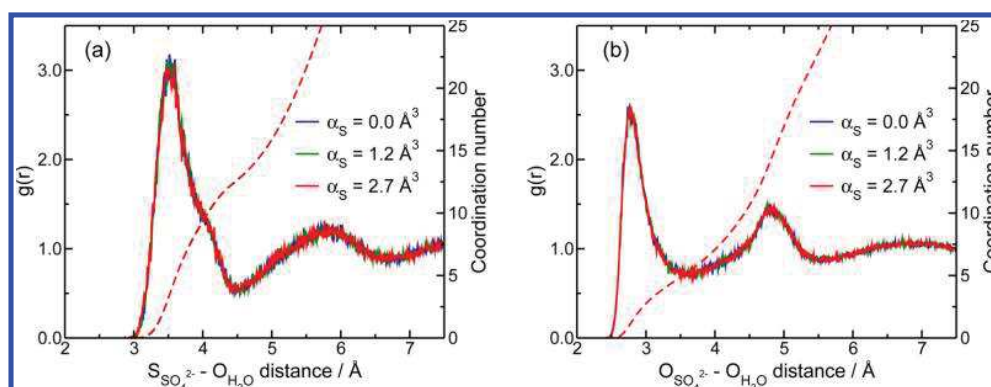


Figure 2. Radial distributions functions (solid line) of (a) S–O_W and (b) O_S–O_W calculated for the Resc-O model using $\alpha_S = 0.0$ (blue), 1.2 (green), and 2.7 (red) Å³. Corresponding coordination numbers are also shown (dashed lines).

coordination shell is the same whatever the force fields used. Note that it is far from obvious to compare the coordination number issued from MD simulations and the ones available in the literature, since the latter are in the 6.4–13.2 range. This is originated in the fact that, contrary to what is observed for the cations, the hydration shells around the anions are less structured.

Now looking at the O_S–O_W RDFs, the reverse observations are made compared to the S–O_W RDFs. Indeed, the mean O_S–O_W distance calculated using the force field with the rescaled charge on the sulfur atom provides smaller values than those with rescaled atomic partial charges on the oxygen atom (Figure 1). For these RDFs, the first peak is also asymmetric, but this loss of symmetry seems to be less pronounced than the one observed in the S–O_W RDFs. As already done for the S–O_W RDFs, the first peak of the O_S–O_W RDFs has been fitted by two Gaussian functions in order to take into account the presence of the two populations of water molecules in the SO₄²⁻ first coordination shell. The mean O_S–O_W calculated using two Gaussian functions are in good agreement with the ones available in the literature, since we calculated O_S–O_W = 2.91–2.92 and 2.83 Å when using the Resc-O and Resc-S models, respectively. Contrary to the mean S–O_W distances calculated, here the change in the partial atomic charges has an influence on the mean O_S–O_W distances. The difference in the variation of the O_S–O_W distance compared to the S–O_W as a function of the model used (Resc-S or Resc-O) can be explained as follows. The water molecules coordinate the SO₄²⁻ anion by their H atoms which are positively charged. Therefore, decreasing the partial atomic charges on O_S (i.e., from Resc-O to Resc-S) will tend to decrease the O_S–O_W distance, that is observed (Figure 1). However, decreasing the partial atomic charges on O_S implies an increase of the partial atomic charges on S (from +0.66 to +1.06 *e*). This will thus tend to increase the S–H_W distance, and therefore increase the S–O_W distance. Furthermore, when increasing the partial atomic charge on S, one may suggest that the S–O_W distance will decrease, since O_W and S have opposite charges. For both reasons, and since water molecules have the possibility to rearrange themselves in the SO₄²⁻ first hydration shell because of the molecular character of the SO₄²⁻ anion, the mean S–O_W distances calculated using both models are almost the same (3.72–3.73 Å), since both effects may compensate each other. However, differences in the mean S–O_W distances calculated for the two populations of water molecules in the SO₄²⁻ first hydration shell are observed, i.e., 3.49 and 3.93 Å for the Resc-O model

and 3.54 and 3.85 Å for the Resc-S model, which reflects both effects mentioned above. It can be noticed here that all of these phenomena are many-body effects which are quite difficult to explain, since several effects can compensate each other.

When comparing the O_S–O_W mean distances calculated by MD simulations with the distances available in the literature, one may conclude that the Resc-S best fits the available data. However, one may be careful on the O_S–O_W distance determined experimentally, since Vchirawongkwin et al. argued that “The O_S–O_W distance cannot be distinguished from the O_W–O_W distance in the LAXS experiment; the weighted mean O–O distance is 2.880(10) Å”.¹⁰ This was also the case in our MD simulations, since the mean O_W–O_W distance calculated using the POL3 model of water is 2.80 Å, which is less than (but close to) their experimental value (2.84 Å).

The self-diffusion coefficients have been calculated from the trajectories by taking into account the hydrodynamical size box correction.⁷⁷ The self-diffusion coefficients calculated for the SO₄²⁻ are quite different for the two models: 2.4×10^{-9} vs 0.6×10^{-9} m² s⁻¹ for the Resc-O and Resc-S models, respectively. The one calculated for the Resc-S model is therefore in good agreement with the experimental self-diffusion coefficient (0.66×10^{-9} m² s⁻¹).^{24,78,79} The value is closer than the theoretical value (1.5×10^{-9} m² s⁻¹) calculated by Cannon et al.⁷ Thus, despite their similarity for the structure of the water solvation shell, the two models differ for the solvation dynamics. The Resc-S model with higher partial charges seems to have a more rigid hydration shell so that the ion hydrodynamic radius is bigger and the diffusion coefficient is smaller, in good agreement with the experimental values.

Effect of the Polarization. Here, we look at the influence of sulfur atomic polarizability on the hydration properties on SO₄²⁻. This investigation was performed for the Resc-O model. All of the observations made for this model are available for the Resc-S model.

Outstanding questions remain in the literature concerning the atomic polarizability of the sulfur atom in sulfate. Indeed, Elking et al. argued that α_S should be 1.2 Å³ instead of 2.7 Å³: “The probed parameters predicted $\alpha = 1.2$ Å³ for S in sulfate, while the atom type (AT) parameters used a generic sulfur value of $\alpha = 2.7$ Å³. The AT polarizability for S of 2.7 Å³ might be appropriate for thiols, however sulfate S is oxidized which should shift much of the electron density to the oxygens thereby lowering the polarizability of S”.⁸⁰ Therefore, three atomic polarizabilities of S (α_S) have been tested, i.e., 0, 1.2, and 2.7 Å³, keeping α_{O_S}

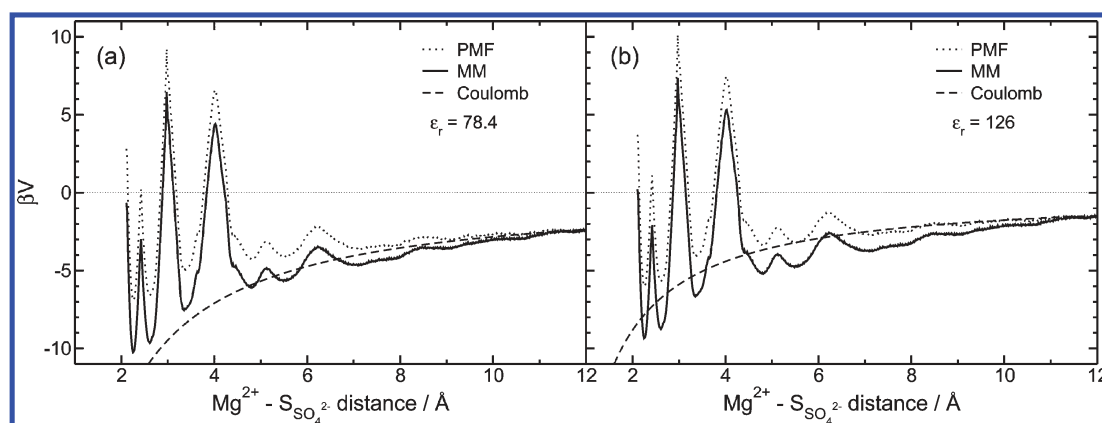


Figure 3. Mg^{2+} – SO_4^{2-} McMillan–Mayer potentials (solid line) calculated using (a) $\epsilon_r = 78.4^{55}$ and (b) $\epsilon_r = 126^{56}$. Corresponding electrostatic potentials (dashed line) and PMFs calculated from umbrella-sampling molecular dynamics simulations (dots) that do not include the configurational entropic term are also shown.

constant ($\alpha_{\text{O}_s} = 0.434 \text{ \AA}^3$). As already mentioned above, the $\text{S}-\text{O}_W$ and O_S-O_W RDFs present two well-defined peaks each corresponding to the SO_4^{2-} first and second hydration shells (Figure 2). No significant difference is observed whether on the $\text{S}-\text{O}_W$ or O_S-O_W RDFs as a function of the atomic polarizability used. This might be originated in the fact that the water molecules interact with the sulfate anion by its oxygen atoms and not the sulfur atom. Therefore, in the sulfate anion, the sulfur atom is “hidden” by the oxygen atoms, which implies a non-dependence of the hydration properties of SO_4^{2-} as a function of α_s . One may think that only the atomic polarizability of O_s should have an influence on the SO_4^{2-} hydration properties.

■ SO_4^{2-} ION PAIR

From the previous section concerning the force field that best fits the SO_4^{2-} hydration properties, we pointed out that the Resc-S model seems to be the more appropriate for describing the hydration properties of the sulfate anion in terms of $\text{S}-\text{O}_W$ and O_S-O_W distances, and the self-diffusion coefficient. Therefore, we now focus on the structural and thermodynamical properties of three sulfate electrolytes in aqueous solution, i.e., MgSO_4 , EuSO_4 , and UO_2SO_4 , using the Resc-S model for SO_4^{2-} .

The Case of MgSO_4 . The McMillan–Mayer potentials V_{ij}^{MM} are deduced from the PMFs (Figure 3) taking into account the long-range interactions, i.e., the Coulombian term

$$V_{ij}^{\text{MM}} = V_{ij}^{\text{SR}} + V_{ij}^{\text{LR}} \quad (8)$$

where V_{ij}^{SR} and V_{ij}^{LR} stand for the short- and long-range potentials, respectively, and

$$V_{ij}^{\text{LR}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (9)$$

where ϵ_r is the dielectric constant of water. Therefore, at long range, we assumed that the MM potential is equal to the Coulombian potential. However, this last term depends on the dielectric constant of the medium. In our case, as already mentioned, two values of dielectric constants have been used in order to calculate the long-range potential, i.e., $\epsilon_r = 78.4^{55}$ which corresponds to the experimental value, and 126^{56} corresponding to the POL3 model of water. The change in the

dielectric constants of water has an influence on the MM potential, since at long range the PMF calculated is adjusted on the Coulombian potential (Figure 3). Whatever the dielectric constant of water used, we observe that the MM potential follows the electrostatic term with however some fluctuations corresponding to the different coordination modes of the sulfate anion around the Mg^{2+} cation (Figure 3). Indeed, the Mg^{2+} first coordination shell is characterized by three minima (until about 4 Å), the second one is represented by two minima (from 4.00 to 6.20 Å), and the third one is located between 6.20 and 8.45 Å. As expected, three stable configurations of the SO_4^{2-} anion in the Mg^{2+} first coordination shell are found, corresponding to contact ion pairs (CIPs). Indeed, the first minimum (2.26 Å) corresponds to the tridentate coordination of SO_4^{2-} , whereas the second (2.61 Å) and third (3.36 Å) minima correspond to the bi- and monodentate coordinations, respectively. All of the stable coordinations of SO_4^{2-} in the Mg^{2+} first coordination are presented in Figure 4. Concerning the solvent separated pair (SSIP), three stable configurations are observed, i.e., two (at 4.81 and 5.55 Å) in the Mg^{2+} second coordination shell (Figure 4d and e) and one (at 7.15 Å) in its

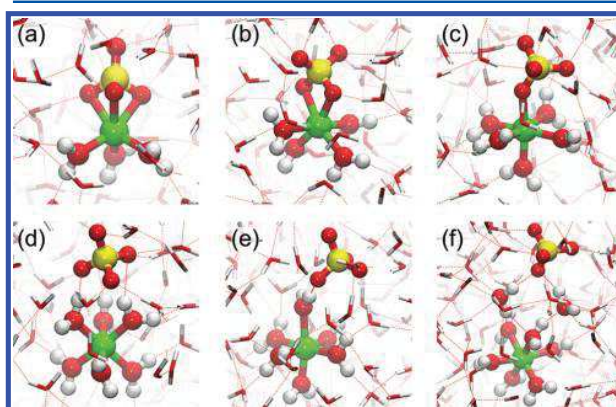


Figure 4. Snapshots issued from molecular dynamics simulations presenting the different Mg^{2+} – SO_4^{2-} ion pairs at the PMF minima (Figure 3): contact ion pairs at (a) 2.26, (b) 2.61, and (c) 3.36 Å; solvent-shared ion pairs at (d) 4.81 and (e) 5.55 Å; solvent separated ion pair at (f) 7.15 Å. For the illustrations, Mg^{2+} is colored in green, oxygen atoms in red, hydrogen atoms in white, and sulfur atom in yellow.

third (Figure 4f). These are typical SSIP configurations already observed in the literature with H bondings between the water molecules in the cation first coordination shell and the anion.^{24,48,49,81–83}

The association constant of the ion pair MgSO_4 is calculated from the McMillan–Mayer potential following eq 5. Since the change in the dielectric constant of water has an influence on the MM potential, it also has an influence on the value of the ion pair association constant (Figure 5). Indeed, as expected,

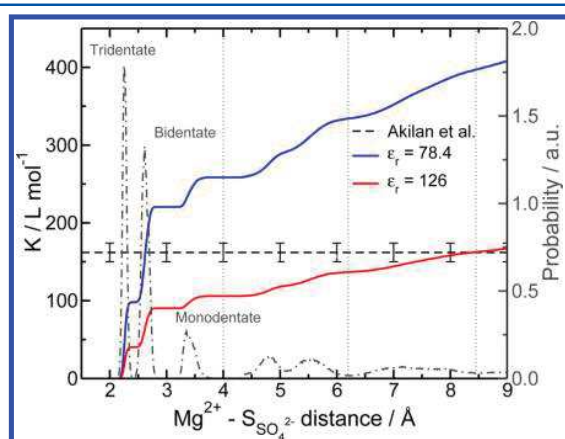


Figure 5. Association constant as a function of the Mg^{2+} – $\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ distance (solid line) calculated from the MM potentials using $\epsilon_r = 78.4$ ⁵⁵ (blue) and 126 ⁵⁶ (red). The experimental association constant calculated by Akilan et al.¹⁶ is also shown (dashed line). Locations of the Mg^{2+} coordination shells are also shown (dash-dot lines).

increasing the value of the dielectric constant used for calculating the MM potential tends to decrease the value of the association constant calculated. The key question that one may wonder concerns the choice of the cutoff distance in order to calculate the pair association constant. Here, in the case of MgSO_4 , it is far from obvious to estimate directly from the MM potential the value of the cutoff distance. Indeed, depending on this value, different association constants are calculated (Table 4). For both $\epsilon_r = 78.4$ and 126 , the first coordination shell

Table 4. Mg^{2+} – SO_4^{2-} Association Constants (in L mol^{-1}) Calculated as a Function of the Cutoff Distance and the Dielectric Constant of Water

	r_{cut1}^a	r_{cut2}^b	r_{cut3}^c
$\epsilon_r = 78.4$	259	334	397
$\epsilon_r = 126$	106	137	162
Dunsmore et al. ¹⁵	163	163	163
Akilan et al. ¹⁶	162 ± 12	162 ± 12	162 ± 12
Dufrêche et al. ²⁴	170	170	170

^aCutoff distance corresponding to the end of the Mg^{2+} first (4.00 Å).

^bSecond (6.20 Å) coordination shell. ^cThird (8.45 Å) coordination shell.

contributes to about 65% in the pair association constant, whereas the second and third ones contribute for 19 and 16%, respectively. Furthermore, from the association constants calculated for both dielectric constants, changes in the association constants are observed, since we calculated $K_{(\epsilon_r=78.4)} = 397 \text{ L mol}^{-1}$ and $K_{(\epsilon_r=126)} = 162 \text{ L mol}^{-1}$ when taking the Mg^{2+} first three coordination shells. Although both

association constants calculated are of the same order of magnitude, it remains a factor of about 2.5 between both. Thus, knowing the value of the dielectric constant of the model of solvent used at the microscopic scale is crucial in order to access the macroscopic properties.³⁸ Here, taking into account the value of the dielectric constant corresponding to the model of water molecules used for the MD simulations ($\epsilon_r^{\text{POL3}} = 126$) allows for recovering the experimental^{15,16} ($K = 162 \text{ L mol}^{-1}$) and theoretical²⁴ association constants. This quite high value of the association constant reflects correctly the well-known strong association of 2:2 electrolytes, such as MgSO_4 .⁸⁴

Heavy Metal Sulfate Salts. Here, we focus on the influence of the nature of the cation on the association constant with the sulfate anion. In order to look at this influence, two other equilibria have been studied



As enlightened above, the choice of the dielectric constant in the calculation of the association constant from the MM potential is crucial. Thus, the association constants have been calculated here using $\epsilon_r = 126$. As observed in the case of Mg^{2+} , different coordinations of the sulfate anion are observed in the cation first coordination shells.

In the case of the EuSO_4^+ electrolyte, the three coordination modes expected are observed, i.e., the tri- (at 2.75 Å), bi- (at 3.06 Å), and monodentate (at 3.75 Å) modes (Figure 6a). Unfortunately, to our best knowledge, no data about the Eu^{3+} – $\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ distance nor the coordination modes of SO_4^{2-} in the Eu^{3+} first coordination shell has been found in aqueous solution. This might be due to the fact that the europium sulfate salt exists under the $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ form, which is a non-symmetric salt. Furthermore, because of its very low solubility in water ($3.2 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ at 298.15 K),³² one may understand the reason why interatomic distances, e.g., Eu – $\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$, have not been determined in aqueous solution, from EXAFS measurements, as an example. Indeed, this technique requires one to use a minimum concentration of species, typically greater than 0.05 – 0.10 mol L^{-1} ,^{37,85,86} in order to get a correct EXAFS signal, which is used to extract the interatomic distances. Therefore, in order to avoid the formation of the $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ complex, one may perform the EXAFS experiments at a concentration of salt much lower than the solubility. Nevertheless, the distances calculated here (Eu^{3+} – $\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} = 2.75, 3.05, \text{ and } 3.75 \text{ \AA}$) could be compared to the distances determined experimentally for the $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ^{87,88} and $\text{Eu}_2(\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁹ complexes in the solid state. For the $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ complex, only the monodentate coordination of SO_4^{2-} is observed in the Eu^{3+} first coordination shell with Eu^{3+} – $\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} = 3.54$ and 3.68 \AA . Although the distance calculated from MD simulations (Eu^{3+} – $\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} = 3.75 \text{ \AA}$) is slightly larger than the ones determined experimentally, we may consider that our results are in agreement with the experimental values, since it is well-known that the distances determined at the solid state are generally smaller than the ones determined at the liquid state. Concerning the $\text{Eu}_2(\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ complex, only the bidentate coordination of SO_4^{2-} is observed with a Eu^{3+} – $\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ distance (3.18 Å) larger than the one calculated from MD simulations (3.05 Å). The difference between both

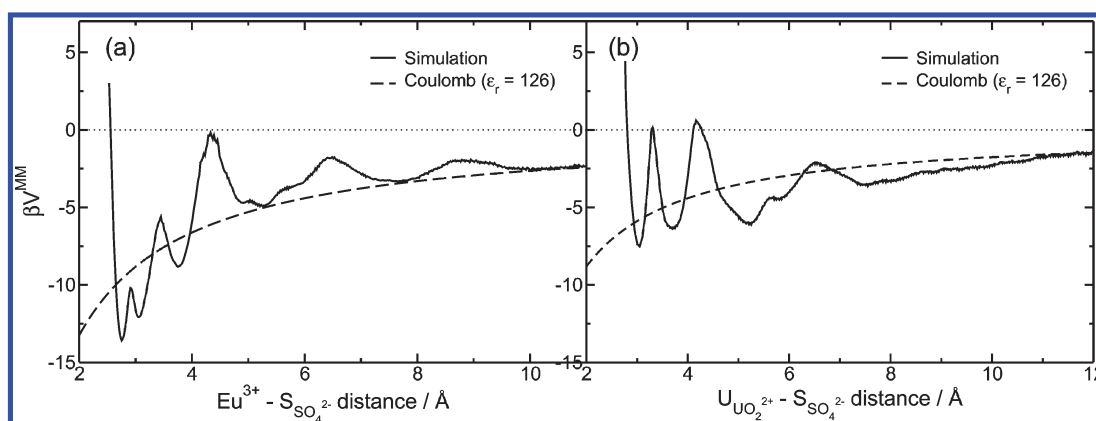


Figure 6. (a) $\text{Eu}^{3+}-\text{SO}_4^{2-}$ and (b) $\text{UO}_2^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$ McMillan–Mayer potentials (solid line) calculated using $\epsilon_r = 126$.⁵⁶ Corresponding electrostatic potentials are also shown (dashed line).

distances may be originated in the presence of a sterically hindered *1H,3H*-benzimidazol-3-ium-5,6-dicarboxylate ligand in the Eu^{3+} first coordination, which tends to increase all the distances with Eu^{3+} compared to the liquid state. Therefore, both the solid state of the complexes and the presence of sterically hindered ligands in the Eu^{3+} first coordination shell make the comparison with the experiments quite difficult.

Contrary to what we observe in the case of MgSO_4 , the choice of the cutoff distance in the calculation of the association constant for the EuSO_4^+ salt is not as important, since we calculated similar association constants whatever the cutoff value (Table 5). Indeed, when looking at the variation of the

association contributes for more than 99% of the total ion pair association.

In the case of UO_2^{2+} , only the bidentate ($d_{\text{U-S}} = 3.03 \text{ \AA}$) and monodentate ($d_{\text{U-S}} = 3.69 \text{ \AA}$) coordination modes are observed (Figure 6b). These two coordination modes and the distances calculated between UO_2^{2+} and SO_4^{2-} are in good agreement with the experimental calculated via EXAFS,^{90,91} i.e., 3.08–3.12 and 3.57–3.67 \AA for the bidentate and monodentate coordination modes, respectively. Concerning the UO_2SO_4 ion pair, a similar behavior in the association constants calculated from the MM potential is observed compared to the MgSO_4 salt. Indeed, here, the cutoff value chosen for the calculation of the association constant has an effect on the value of the association constant (Table 5). Therefore, taking into account the contribution of the three first coordination shells in the calculation of the UO_2SO_4 association constant allows for calculating $\text{pK}^{\text{UO}_2} = 2.07$. Contrary to the MgSO_4 and EuSO_4^+ ion pairs, in the case of the UO_2SO_4 ion pair, the first coordination shell does not contribute the most for the calculation of the association constant, since we calculated contributions of 32, 50, and 18% for the first, second, and third coordination shells, respectively. This means that the UO_2SO_4 ion pair is here composed on 50% of solvent shared ion pairs (like in Figure 4d and e), 32% of contact ion pairs (like in Figure 4b and c), and 18% of solvent separated ion pairs (like in Figure 4f). However, here, it is far from obvious to compare the association constant calculated to the experimental values. Indeed, numerous experimental values of the association constant of UO_2SO_4 are reported in the literature and the range of values is very wide, i.e., from 15 to 1390 L mol^{-1} ($\text{pK} = 1.17$ to 3.14).^{20,21,23} Nevertheless, it seems that the experimental value of the association constant of UO_2SO_4 is of the same order of magnitude as the one determined for the MgSO_4 ion pair, and about 1 order of magnitude smaller than the EuSO_4^+ one. In order to estimate the value of the association constant of the UO_2SO_4 ion pair, the experimental activity coefficients measured for the UO_2SO_4 ion pair⁹² have been fitted using the AMSA approach (Figure 7). Fitting the variation of the experimental activity coefficients as a function of the square root of the concentration until a concentration of electrolytes of 1 mol L^{-1} allows for calculating an association of 580 L mol^{-1} , which corresponds to the experimental value determined by Allen et al. by solvent extraction.²² However, fitting the same curve until 2 mol L^{-1} allows for calculating an association constant of 964 L mol^{-1} , which is still of the same

Table 5. $\text{Eu}^{3+}-\text{SO}_4^{2-}$ and $\text{UO}_2^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$ Association Constants in log Scale Calculated as a Function of the Locations of the Coordination Shells

	EuSO_4^+	UO_2SO_4
molecular dynamics (present work)	3.86 ^a /3.87 ^b /3.87 ^c	1.58 ^a /1.98 ^b /2.07 ^c
	99.4% ^a /0.4% ^b /0.2% ^c	32% ^a /50% ^b /18% ^c
AMSA (present work)		2.76 ^d /2.98 ^e
solvent extraction	3.56 ¹⁷	
solubility measurements	3.72 ¹⁸	
TRLIL ($I \rightarrow 0 \text{ M}$)	3.78 \pm 0.06 ¹⁹	
<i>ab initio</i> calculations		1.17 ²⁸
calorimetry		1.81 \pm 0.04 ²⁰
TRLFS ($I \rightarrow 0 \text{ M}$)		2.45 \pm 0.05 ²¹
solvent extraction		2.76 \pm 0.02 ²²
Donnan membrane equilibrium		3.14 \pm 0.02 ²³

^aCorresponds to first coordination shell of Eu^{3+} (ends at 4.30 \AA) and UO_2^{2+} (ends at 4.17 \AA). ^bCorresponds to the second coordination shell of Eu^{3+} (from 4.30 to 6.45 \AA) and UO_2^{2+} (from 4.17 to 6.53 \AA). ^cCorresponds to the third coordination shell of Eu^{3+} (from 6.45 to 8.80 \AA) and UO_2^{2+} (from 6.53 to 8.70 \AA). ^dFitting until 1 mol L^{-1} . ^eFitting until 2 mol L^{-1} .

EuSO_4^+ association constant calculated as a function of the coordination shell considered, we observe a variation of the pK^{Eu} from 3.86 to 3.87 for the first to the third coordination shell. These values of association constants are in good agreement with the experimental values, i.e., $\text{pK} = 3.78 \pm 0.06$ ¹⁹ and 3.72.¹⁸ It can be noticed here that, in the case of the EuSO_4^+ ion pair, it seems that the first coordination shell

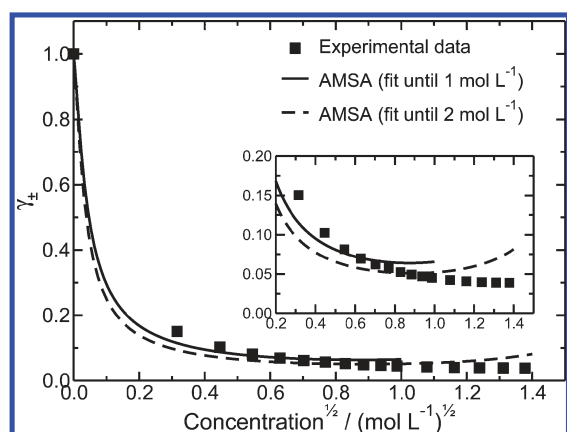


Figure 7. Activity coefficients of UO_2SO_4 as a function of the square root of the concentration of electrolytes determined experimentally⁹² (square) and calculated using the AMSA approach until a concentration of 1 mol L^{-1} (solid line) and 2 mol L^{-1} (dashed line). A zoom of the activity coefficients is shown in the inset.

order of magnitude as the one calculated until 1 mol L^{-1} , but is almost twice. This means that, even using such an approach like AMSA did not provide a clear picture of the association between UO_2^{2+} and SO_4^{2-} , which is generally not the case.²⁴ This may be originated in the fact that, in addition to the UO_2SO_4 species, the $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ has to be considered as a stable species (eq 2). Indeed, it has been reported in the literature that the $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ and UO_2SO_4 complexes both exist in aqueous solutions and have almost the same energy.²⁸ Therefore, the activity coefficients measured experimentally may correspond to the two first equilibria (eqs 1 and 2) which may increase the association constant associated.

As a conclusion, we observe that there are some differences between all the electrolytes considered. First, association constants of the same order of magnitude are calculated for 2:2 electrolytes even with different natures of cation (monoatomic vs molecular). Moreover, increasing the charge of the cation in the electrolyte tends to increase the association of the pair. On the other hand, it seems that the nature of the cation has an influence on the ion pair formation, since in the case of monoatomic cations the contact ion pair (CIP) contributes the most for the association, whereas it is the solvent shared ion pair (SIP) in the case of the molecular cation (UO_2^{2+}).

CONCLUSION

In the present work, several polarizable force fields for describing the hydration of the SO_4^{2-} anion have been developed and used. We enlighten that the atomic partial charges on both the sulfur and the oxygen atoms have an influence on the hydration properties of the sulfate anion. Indeed, although the $\text{S}-\text{O}_W$ distances calculated as a function of the force field tested do not vary much, as well as the number of water molecules in the SO_4^{2-} first coordination shell (about 13), the O_S-O_W distance calculated is influenced by the partial atomic used in the model, since a change of about 0.10 \AA is observed. Furthermore, classical molecular dynamics simulations of SO_4^{2-} in aqueous solution have pointed out that the hydration properties of SO_4^{2-} do not depend on the atomic polarizability of the sulfur atom, although outstanding

questions remain in the literature concerning the value of its atomic polarizability in the sulfate anion.⁸⁰

In addition, association constants of electrolytes of sulfate have been calculated via the McMillan–Mayer theory. This work pointed out quite strong associations between the sulfate anion and different cations, i.e., Mg^{2+} , Eu^{3+} , and UO_2^{2+} . Here, we enlighten that the definition of the “ion pair” is far from obvious, since different association constants can be calculated as a function of what is considered as an ion pair, e.g., contact ion pair (CIP), solvent shared ion pair (SIP), or solvent separated ion pair (SSIP). Nevertheless, the association constants calculated are in good agreement with the experimental values, i.e., $\text{p}K(\text{MgSO}_4) = 2.21$, $\text{p}K(\text{EuSO}_4) = 3.86$, and $\text{p}K(\text{UO}_2\text{SO}_4) = 2.07$. However, differences are observed in the values of the association constants as a function of the nature of the cation, although it seems that the value of the association constant mainly depends on the type of the electrolyte. Indeed, in the case of 2:2 electrolytes, such as MgSO_4 and UO_2SO_4 , association constants of the same order of magnitude are calculated ($\text{p}K$ around 2). The difference between both 2:2 electrolytes may be originated in the difference of the nature of the cation, one monoatomic (Mg^{2+}) and one molecular (UO_2^{2+}). For the selected 3:2 electrolyte (EuSO_4), a larger association constant is calculated ($\text{p}K(\text{EuSO}_4) = 3.86$), which is in good agreement with the experimental ones.

Although the 2:2 electrolytes have similar thermodynamics properties (association constants of the same order of magnitude), it appears that, from an energetic point of view, the MgSO_4 electrolyte is closer to the EuSO_4 one (compared to the UO_2SO_4 electrolyte). Indeed, in the case of sulfate electrolytes composed of a monoatomic cation (Mg^{2+} and Eu^{3+}), we observe that the ion pair that contributes the most for the association is the CIP, whereas it is the SIP in the case of UO_2^{2+} . This might be originated in the molecular nature of the uranyl cation.

Therefore, for a chosen anion, it appears that both the charge and the nature of the cation have an influence on the ion pair association. It seems, however, that the association is first driven by the charge, and then by the nature (molecular or not) of the cation.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: magali.duvail@icsm.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge Pr. Pierre Turq for his support and guidance. M.D. is grateful to Dr. Stéphane Pellet-Rostaing for fruitful discussions. The authors thank the referees for their relevant and fruitful remarks.

REFERENCES

- (1) Sato, T. The Extraction of Uranium(VI) from Sulphuric Acid Solutions by Long-Chain Aliphatic Amines. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 1065–1074.
- (2) Seeley, F. G.; Crouse, D. J. Extraction of Metals from Nitrate and Sulfate Solutions by Amines. *J. Chem. Eng. Data* **1971**, *16*, 393–397.
- (3) Caminiti, R. An X-ray Diffraction Study on $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ Interactions in the Presence of Nickel and Magnesium Ions. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *88*, 103–108.

- (4) Bergström, P. A.; Lindgren, J.; Kristiansson, O.; An, I. R. Study of the Hydration of ClO_4^- , NO_3^- , I^- , Br^- , Cl^- , and SO_4^{2-} Anions in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8575–8580.
- (5) Wang, X.-B.; Yang, X.; Nicholas, J. B.; Wang, L.-S. Bulk-Like Features in the Photoemission Spectra of Hydrated Doubly Charged Anion Clusters. *Science* **2001**, *294*, 1322–1325.
- (6) Yang, X.; Wang, X.-B.; Wang, L.-S. Photodetachment of Hydrated Sulfate Doubly Charged Anions: $\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 4-40$). *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7607–7616.
- (7) Cannon, W. R.; Pettitt, B. M.; McCammon, J. A. Sulfate Anion in Water: Model Structural, Thermodynamic, and Dynamic Properties. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6225–6230.
- (8) Jungwirth, P.; Curtis, J. E.; Tobias, D. J. Polarizability and Aqueous Solvation of the Sulfate Dianion. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 704–710.
- (9) Gao, B.; Liu, Z.-f. A First Principles Study on the Solvation and Structure of $\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=6-12$. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 8299–8306.
- (10) Vchirawongkwin, V.; Rode, B. M.; Persson, I. Structure and Dynamics of Sulfate Ion in Aqueous Solution - An *ab initio* QMCF MD Simulation and Large Angle X-ray Scattering Study. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4150–4155.
- (11) Wernersson, E.; Jungwirth, P. Effect of Water Polarizability on the Properties of Solutions of Polyvalent Ions: Simulations of Aqueous Sodium Sulfate with Different Force Fields. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 3233–3240.
- (12) Balasubramanian, G.; Murad, S.; Kappiyoor, R.; Puri, I. K. Structure of Aqueous MgSO_4 Solution: Dilute to Concentrated. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *508*, 38–42.
- (13) Pegado, L.; Marsalek, O.; Jungwirth, P.; Wernersson, E. Solvation and Ion-Pairing Properties of the Aqueous Sulfate Anion: Explicit versus Effective Electronic Polarization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10248–10257.
- (14) Kunz, W. Specific Ion Effects in Colloidal and Biological Systems. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2010**, *15*, 34–39.
- (15) Dunsmore, H. S.; James, J. C. The Electrolytic Dissociation of Magnesium Sulphate and Lanthanum Ferricyanide in Mixed Solvents. *J. Chem. Soc.* **1951**, 2925–2930.
- (16) Akilan, C.; Rohman, N.; Heffter, G.; Buchner, R. Temperature Effects on Ion Association and Hydration in MgSO_4 by Dielectric Spectroscopy. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2319–2330.
- (17) Manning, P. G.; Monk, C. B. Solvent Extraction Studies of Ion Association. Some Europium Complexes. *Trans. Faraday Soc.* **1962**, *58*, 938–941.
- (18) Laurie, S. H.; Monk, C. B. Dissociation Constants of Some Barium, Europium, and Hexa-amminecobalt Ion-pairs by Use of Sparingly Soluble Iodates containing Radiotracers. *J. Chem. Soc.* **1963**, 3343–3347.
- (19) Vercouter, T.; Amekraz, B.; Moulin, C.; Giffaut, E.; Vitorge, P. Sulfate Complexation of Trivalent Lanthanides Probed by Nano-electrospray Mass Spectrometry and Time-Resolved Laser-Induced Luminescence. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7570–7581.
- (20) Ahrland, S.; Kullberg, L. Thermodynamics of Metal Complex Formation in Aqueous Solution. III. A Calorimetric Study of Hydrogen Sulphate and Uranium(VI) Sulphate, Acetate, and Thiocyanate Complexes. *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 3677–3691.
- (21) Vercouter, T.; Vitorge, P.; Amekraz, B.; Moulin, C. Stoichiometries and Thermodynamic Stabilities for Aqueous Sulfate Complexes of U(VI). *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2180–2189.
- (22) Allen, K. A. The Uranyl Sulfate Complexes from Tri-n-octylamine Extraction Equilibria. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4133–4137.
- (23) Wallace, R. M. Determination of Stability Constants by Donnan Membrane Equilibrium: the Uranyl Sulfate Complexes. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 1271–1276.
- (24) Dufrière, J.-F.; Duvail, M.; Siboulet, B.; Jardat, M.; Bernard, O. Modelling of Mutual Diffusion for Associated Electrolytes Solution: ZnSO_4 and MgSO_4 Aqueous Solutions. *Mol. Phys.* **2014**, *112*, 1405–1417.
- (25) Cao, L.-D.; Fang, Y.; Fang, C.-H. Structure of MgSO_4 in Concentrated Aqueous Solutions by X-ray Diffraction. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2011**, *27*, 490–495.
- (26) Moll, H.; Reich, T.; Hennig, C.; Rossberg, A.; Szabó, Z.; Grenthe, I. Solution Coordination Chemistry of Uranium in the Binary $\text{UO}_2^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ and the Ternary $\text{UO}_2^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ System. *Radiochim. Acta* **2000**, *88*, 559–566.
- (27) Neufeind, J.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. Structure of the $\text{UO}_2^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ Ion Pair in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2422–2426.
- (28) Vallet, V.; Grenthe, I. On the Structure and Relative Stability of Uranyl(VI) Sulfate Complexes in Solution. *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 905–915.
- (29) Bjerrum, N. Untersuchungen über Ionenassoziation. I. Der Einfluss der Ionenassoziation auf die Aktivität der Ionen bei Mittleren Assoziationsgraden. *Mat-Fys Medd K Dan Vidensk Selsk* **1926**, *7*, 1–48.
- (30) Krienke, H.; Barthel, J. Association Concepts in Electrolyte Solutions. *J. Mol. Liq.* **1998**, *78*, 123–138.
- (31) Cartailier, T.; Turq, P.; Blum, L.; Condamine, N. Thermodynamics of Ion Association in the Mean Spherical Approximation. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6766–6772.
- (32) Rard, J. A. Aqueous Solubilities of Praseodymium, Europium, and Lutetium Sulfates. *J. Solution Chem.* **1988**, *17*, 499–517.
- (33) Guàrdia, E.; Rey, R.; Padró, J. A. $\text{Na}^+\text{-Na}^+$ and $\text{Cl}^-\text{-Cl}^-$ Ion Pairs in Water: Mean Force Potentials by Constrained Molecular Dynamics. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2823–2831.
- (34) Guàrdia, E.; Sesé, G.; Padró, J.; Kalko, S. Molecular Dynamics Simulation of Mg^{2+} and Ca^{2+} Ions in Water. *J. Solution Chem.* **1999**, *28*, 1113–1126.
- (35) Smith, D. E.; Dang, L. X. Computer Simulations of NaCl Association in Polarizable Water. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 3757–3766.
- (36) Duvail, M.; Vitorge, P.; Spezia, R. Building a Polarizable Pair Interaction Potential for Lanthanoids(III) in Liquid Water: A Molecular Dynamics Study of Structure and Dynamics of the Whole Series. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 104501–13.
- (37) Beauchat, C.; Hagberg, D.; Spezia, R.; Gagliardi, L. Hydration of Lanthanide Chloride Salts: A Quantum Chemical and Classical Molecular Dynamics Simulation Study. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 15590–15597.
- (38) Nguyen, T.-N.; Duvail, M.; Villard, A.; Molina, J. J.; Guilbaud, P.; Dufrière, J.-F. Multi-Scale Modelling of Uranyl Chloride Solutions. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 024501–11.
- (39) Duvail, M.; Souaille, M.; Spezia, R.; Cartailier, T.; Vitorge, P. Pair Interaction Potentials with Explicit Polarization for Molecular Dynamics Simulations of La^{3+} in Bulk Water. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 034503–11.
- (40) Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W.; Kollman, P. A. A Well-Behaved Electrostatic Potential Based Method Using Charge Restraints for Deriving Atomic Charges: the RESP Model. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10269–10280.
- (41) Case, D. A.; Darden, T. A.; Cheatham, T. E.; Simmerling, C. L.; Wang, J.; Duke, R. E.; Luo, R.; Walker, R. C.; Zhang, W.; Merz, K. M.; et al. *AMBER 12*; University of California: San Francisco, CA, 2012; <http://ambermd.org/>.
- (42) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; et al. *Gaussian 03*, revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004; <http://www.gaussian.com/>.
- (43) Case, D. A.; Darden, T. A.; Cheatham, T. E.; Simmerling, C. L.; Wang, J.; Duke, R. E.; Luo, R.; Crowley, M.; Walker, R. C.; Zhang, W.; et al. *AMBER 10*; University of California: San Francisco, CA, 2008; <http://ambermd.org/>.
- (44) Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. Particle Mesh Ewald: An $N\text{-log}(N)$ Method for Ewald Sums in Large Systems. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 10089–10092.
- (45) Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. Structure and Properties of Neat Liquids Using Nonadditive Molecular Dynamics: Water, Methanol, and N-Methylacetamide. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6208–6219.

- (46) Meng, E. C.; Kollman, P. A. Molecular Dynamics Studies of the Properties of Water around Simple Organic Solutes. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11460–11470.
- (47) Aqvist, J. Ion-Water Interaction Potentials Derived from Free Energy Perturbation Simulations. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8021–8024.
- (48) Duvail, M.; Guilbaud, P. Understanding the Nitrate Coordination to Eu^{3+} Ions in Solution by Potential of Mean Force Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5840–5847.
- (49) Duvail, M.; Ruas, A.; Venault, L.; Moisy, P.; Guilbaud, P. Molecular Dynamics Studies of Concentrated Binary Aqueous Solutions of Lanthanide Salts: Structures and Exchange Dynamics. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 519–530.
- (50) Kumar, S.; Rosenberg, J. M.; Bouzida, D.; Swendsen, R. H.; Kollman, P. A. Multidimensional Free-Energy Calculations Using the Weighted Histogram Analysis Method. *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1339–1350.
- (51) Roux, B. The Calculation of the Potential of Mean Force Using Computer Simulations. *Comput. Phys. Commun.* **1995**, *91*, 275–282.
- (52) Grossfield, A. WHAM: an Implementation of the Weighted Histogram Analysis Method, version 2.0.2; 2008; <http://membrane.urmc.rochester.edu/content/wham/>.
- (53) Molina, J. J.; Dufrière, J.-F.; Salanne, M.; Bernard, O.; Jardat, M.; Turq, P. Models of Electrolyte Solutions from Molecular Descriptions: The Example of NaCl Solutions. *Phys. Rev. E* **2009**, *80*, 065103–4.
- (54) Molina, J. J.; Dufrière, J.-F.; Salanne, M.; Bernard, O.; Turq, P. Primitive Models of Ions in Solution from Molecular Descriptions: A Perturbation Approach. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 234509–20.
- (55) Fernández, D. P.; Mulev, Y.; Goodwin, A. R. H.; Sengers, J. M. H. L. A Database for the Static Dielectric Constant of Water and Steam. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, *24*, 33–70.
- (56) Wang, J.; Cieplak, P.; Cai, Q.; Hsieh, M.-J.; Wang, J.; Duan, Y.; Luo, R. Development of Polarizable Models for Molecular Mechanical Calculations. 3. Polarizable Water Models Conforming to Thole Polarization Screening Schemes. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 7999–8008.
- (57) Marcus, Y.; Hefter, G. Ion Pairing. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4585–4621.
- (58) Caminiti, R.; Licheri, G.; Piccaluga, G.; Pinna, G. X-ray Diffraction Study of a “Three-Ion” Aqueous Solution. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *47*, 275–278.
- (59) Ohtaki, H.; Radnai, T. Structure and Dynamics of Hydrated Ions. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157–1204.
- (60) Jiao, D.; King, C.; Grossfield, A.; Darden, T. A.; Ren, P. Simulation of Ca^{2+} and Mg^{2+} Solvation Using Polarizable Atomic Multipole Potential. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18553–18559.
- (61) Riahi, S.; Roux, B.; Rowley, C. N. QM/MM Molecular Dynamics Simulations of the Hydration of Mg(II) and Zn(II) Ions. *Can. J. Chem.* **2013**, *91*, 552–558.
- (62) Blum, L. Mean Spherical Model for Asymmetric Electrolytes. *Mol. Phys.* **1975**, *30*, 1529–1535.
- (63) Triolo, R.; Grigera, J. R.; Blum, L. Simple Electrolytes in the Mean Spherical Approximation. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1858–1861.
- (64) Blum, L.; Holovko, M.; Protsykevych, I. A Solution of the Multiple-Binding Mean Spherical Approximation for Ionic Mixtures. *J. Stat. Phys.* **1996**, *84*, 191–204.
- (65) Kalyuzhnyi, Y. V.; Holovko, M. F. Thermodynamics of the Associative Mean Spherical Approximation for the Fluid of Dimerizing Particles. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 3709–3715.
- (66) Barthel, J.; Krienke, H.; Neueder, R.; Holovko, M. The Role of Ion-Aggregate Formation in the Calculation of Physical Properties of Electrolyte Solutions. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, *194–197*, 107–122.
- (67) Villard, A.; Siboulet, B.; Toquer, G.; Merceille, A.; Grandjean, A.; Dufrière, J.-F. Strontium Selectivity in Sodium Nonatitanate $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *283*, 432–438.
- (68) Dufrière, J.-F.; Bernard, O.; Durand-Vidal, S.; Turq, P. Analytical Theories of Transport in Concentrated Electrolyte Solutions from the MSA. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9873–9884.
- (69) Marcus, Y. *Ion Solvation*; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester (UK), 1985.
- (70) McMillan, W. G.; Mayer, J. E. The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems. *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 276–305.
- (71) Friedman, H. Lewis–Randall to McMillan–Mayer Conversion for the Thermodynamic Excess Functions of Solutions. Part I. Partial Free Energy Coefficients. *J. Solution Chem.* **1972**, *1*, 387–412.
- (72) Manzurola, E.; Apelblat, A. Apparent Molar Volumes of Uranyl Nitrate, Uranyl Chloride, and Uranyl Sulphate in Water at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1985**, *17*, 575–578.
- (73) Caminiti, R.; Paschina, G.; Pinna, G.; Magini, M. Experimental Evidence of Interactions $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ in an Aqueous Solution. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *64*, 391–395.
- (74) Caminiti, R.; Paschina, G. An X-ray Diffraction Study of the Structure of the Aqua Indium(III) Ion in Indium Sulphate Solution. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *82*, 487–491.
- (75) Caminiti, R. Complex Formation and $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ Interactions in a Concentrated Aqueous $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ Solution. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *86*, 214–218.
- (76) Caminiti, R. Sulphate- H_2O Interactions in a Concentrated Aqueous H_2SO_4 Solution. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *96*, 390–394.
- (77) Yeh, I.-C.; Hummer, G. System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15873–15879.
- (78) Robinson, R. A.; Stokes, R. H. *Electrolyte Solutions*; Butterworths & Co: London, 1970.
- (79) Mills, R.; Lobo, V. M. M. *Self-Diffusion in Electrolyte Solutions: A Critical Examination of Data Compiled from the Literature*; Physical Sciences Data 36; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1989.
- (80) Elking, D.; Darden, T.; Woods, R. J. Gaussian Induced Dipole Polarization Model. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 1261–1274.
- (81) Payne, V. A.; Forsyth, M.; Ratner, M. A.; Shriver, D. F.; de Leeuw, S. W. Highly Concentrated Salt Solutions: Molecular Dynamics Simulations of Structure and Transport. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5201–5210.
- (82) Spezia, R.; Beuchat, C.; Vuilleumier, R.; D’Angelo, P.; Gagliardi, L. Unravelling the Hydration Structure of ThX_4 ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) Water Solutions by Molecular Dynamics Simulations and X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 6465–6475.
- (83) Rodríguez-Jeangros, N.; Seminario, J. M. Density Functional Theory and Molecular Dynamics Study of the Uranyl Ion (UO_2) $^{2+}$. *J. Mol. Model.* **2014**, *20*, 2150–12.
- (84) Barthel, J.; Krienke, H.; Kunz, W. *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions: Modern Aspects*; Topics in Physical Chemistry; Springer: New York, 1998.
- (85) Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Shuh, D. K.; Edelstein, N. M.; Craig, I. Coordination Chemistry of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Dilute and Concentrated Chloride Solutions. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 595–601.
- (86) D’Angelo, P.; Zitolo, A.; Migliorati, V.; Chillemi, G.; Duvail, M.; Vitorge, P.; Abadie, S.; Spezia, R. Revised Ionic Radii of Lanthanoid-(III) Ions in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4572–4579.
- (87) Wei, D.-Y.; Zheng, Y.-Q. Crystal Structure of Dieuropium Trisulfate Octahydrate, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2003**, *218*, 277–278.
- (88) Sarangarajan, T. R.; Panchanatheswaran, K.; Low, J. N.; Glidewell, C. Dieuropium(III) Trisulfate Octahydrate: a Redetermination at 120 K. *Acta Crystallogr.* **2004**, *E60*, i142–i144.
- (89) Cai, X.; Lin, J.-J.; Chen, H.-Z.; Chen, L.-C.; Zeng, R.-H. A One-Dimensional Triaqueuropium(III)-1*H*,3*H*-benzimidazol-3-ium-5,6-dicarboxylate-sulfate Polymeric Structure. *Acta Crystallogr.* **2011**, *E67*, m1310–m1311.
- (90) Hennig, C.; Schmeide, K.; Brendler, V.; Moll, H.; Tsushima, S.; Scheinost, A. C. EXAFS Investigation of U(VI), U(IV), and Th(IV) Sulfato Complexes in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5882–5892.
- (91) Hennig, C.; Ikeda, A.; Schmeide, K.; Brendler, V.; Moll, H.; Tsushima, S.; Scheinost, A. C.; Skanthakumar, S.; Wilson, R.

Soderholm, L.; et al. The Relationship of Monodentate and Bidentate Coordinated Uranium(VI) Sulfate in Aqueous Solution. *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 607–611.

(92) Lobo, V. M. M., Quaresma, J. *Handbook of Electrolyte Solutions: Part B*; Physical Sciences Data 41; Elsevier Science: Amsterdam (The Netherlands), 1989.

Bibliographie

- [1] S. Roussel-Debet and K. Beaugelin. Strontium 90 et environnement. Technical report, IRSN, 2005.
- [2] Areva. Gestion des déchets radioactifs. <http://www.areva.com/FR/groupe-2825/gestion-des-dechets-radioactifs-des-activites-nucleaires.html>.
- [3] ANDRA. Les solutions d'entreposage. <http://www.andra.fr/pages/fr/menu1/les-solutions-de-gestion/entreposer-15.html>.
- [4] ANDRA. Les solutions de stockage. <http://www.andra.fr/pages/fr/menu1/les-solutions-de-gestion/stocker-17.html>.
- [5] CEA. Essentiel sur les déchets radioactifs. <http://www.cea.fr/jeunes/themes/1-energie-nucleaire/1-essentiel-sur-les-dechets-radioactifs>.
- [6] S.K. Sen Gupta. Evaluation of thin-film evaporation for decontamination and immobilization of aqueous nuclear waste. In Canadian Nuclear Society. Technical Program Proceedings, 1997.
- [7] Vladimir A Volkovich, Trevor R Griffiths, and Robert C Thied. Treatment of molten salt wastes by phosphate precipitation : removal of fission product elements after pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuels in chloride melts. Journal of Nuclear Materials, 323(1) :49 – 56, 2003.
- [8] V. Pacary, Y. Barré, and E. Plasari. Method for the prediction of nuclear waste solution decontamination by coprecipitation of strontium ions with barium sulphate using the experimental data obtained in non-radioactive environment. Chemical Engineering Research and Design, 88(9) :1142 – 1147, 2010. Special Issue – 17th International Symposium on Industrial Crystallization.
- [9] Xin Luo, Guanghui Zhang, Xue Wang, and Ping Gu. Research on a pellet co-precipitation micro-filtration process for the treatment of liquid waste

- containing strontium. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 298(2) :931–939, 2013.
- [10] Sylvain Faure. Les procédés de décontamination et de traitement des effluents et déchets technologiques : Les procédés de décontamination. Technical report, CEA, 2007.
- [11] Fei Han, Guang-Hui Zhang, and Ping Gu. Removal of cesium from simulated liquid waste with countercurrent two-stage adsorption followed by microfiltration. Journal of Hazardous Materials, 225–226 :107 – 113, 2012.
- [12] C Fabiani, M Defrancesco, P Galata, and G Bertoni. Strontium separation with ultrafiltration membranes from dilute aqueous-solutions. Sep. Science Tech., 21(4) :353–366, 1986.
- [13] T Sasaki, J Okabe, M Henmi, H Hayashi, and Y Iida. Cesium (Cs) and strontium (Sr) removal as model materials in radioactive water by advanced reverse osmosis membrane. In Desalination and water treatment, 2012.
- [14] D Sujish, G Mohanakrishnan, BK Sharma, C Anand Babu, and KK Rajan. Application of nanofiltration membrane and ethyleneimine oligomer mixture for selective separation of strontium from a simulated nuclear waste solution. Desalination and water treatment, 52 :401–406, 2012.
- [15] Sebastian Haupt, René Schnorr, Maria Poetsch, Alexander Mansel, Marcel Handke, and Berthold Kersting. Extraction properties of 25,27-bis(carbonylmethoxy)calix[4]arenes towards Sr^{2+} : competitive extraction and extraction in a synthetic groundwater. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 300(2) :779–786, 2014.
- [16] Serkan Elcin, Ozlem Ozen Karakus, Izzet Kara, and Hasalettin Deligoz. Synthesis and structural characterization of bisazocalix[4]arene with melamine : Metal ion extraction studies. Journal of Molecular Liquids, 202(0) :134 – 140, 2015.

- [17] Ben C. Russell, Phil E. Warwick, and Ian W. Croudace. Calixarene-based extraction chromatographic separation of 135cs and 137cs in environmental and waste samples prior to sector field icp-ms analysis. Analytical Chemistry, 86(23) :11890–11896, 2014. PMID : 25374264.
- [18] S. Chapron, C. Marie, G. Arrachart, M. Miguirditchian, and S. Pellet-Rostaing. New insight into the americium/curium separation by solvent extraction using diglycolamides. Solvent Extraction and Ion Exchange, 0(0) :1–13, 2015.
- [19] P. N. Pathak, D. R. Prabhu, Neelam Kumari, and P. K. Mohapatra. Studies on the extraction of actinides using a solvent containing d2ehiba in room temperature ionic liquids : Unusual extraction of the tetravalent ions. Separation Science and Technology, 50(3) :373–379, 2015.
- [20] Hua Zhao, Shuqian Xia, and Peisheng Ma. Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 80(10) :1089–1096, 2005.
- [21] Camiel H. C. Janssen, Antonio Sánchez, and Mark N. KobraK. Selective extraction of metal ions from aqueous phase to ionic liquids : A novel thermodynamic approach to separations. ChemPhysChem, 15(16) :3536–3543, 2014.
- [22] R. Koivula and J. Lehto. Ion exchange of radionuclides on natural and modified mica minerals. Radiochemistry, 40(6) :507, 1998.
- [23] W.J. Paulus, S. Komarneni, and R. Roy. Bulk synthesis and selective exchange of strontium ions in $\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$ mica. Nature, 357 :571, 1992.
- [24] S. Komarneni, N. Kozai, and W.J. Paulus. Environment : Superselective clay for radium uptake. Nature, 410 :771, 2001.
- [25] B. Rotenberg, V. Marry, N. Malikova, and P. Turq. Molecular simulation of aqueous solutions at clay surfaces. J. Phys. Cond. Mat., 22(28) :284114, 2010.
- [26] S.A. Adeleye, P.G. Clay, and M.O.A. Oladipo. Sorption of caesium, strontium and europium ions on clay minerals. J. Mater Sci, 24(4) :954, 1994.

- [27] Y. Ide, N. Ochi, and M. Ogawa. Effective and selective adsorption of Zn^{2+} from seawater on a layered silicate. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50(3) :654, 2011.
- [28] A. Merceille, E. Weinzaepfel, Y. Barre, and A. Grandjean. The sorption behaviour of synthetic sodium nonatitanate and zeolite A for removing radioactive strontium from aqueous wastes. *Sep. Purif. Technol.*, 96 :81–88, 2012.
- [29] R.O.A. Rahman, H.A. Ibrahim, M. Hanafy, and N.M.A Monem. Assessment of synthetic zeolite Na A-X as sorbing barrier for strontium in a radioactive disposal facility. *Chem. Eng. J.*, 157(1) :100–112, 2010.
- [30] H. Mimura and T. Kanno. Distribution and fixation of cesium and strontium in zeolite-A and chabazite. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 22(4) :284–291, 1985.
- [31] D.G. Medvedev, A. Tripathi, A. Clearfield, A.J. Celestian, J.B. Parise, and J. Hanson. Crystallization of sodium titanium silicate with sitinakite topology : Evolution from the sodium nonatitanate phase. *Chem. Mat.*, 16(19) :3659, 2004.
- [32] D. Yang, H. Liu, Z. Zheng, S. Sarina, and H. Zhu. Titanate-based adsorbents for radioactive ions entrapment from water. *Nanoscale*, 5 :2232, 2013.
- [33] A.-L. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, and P. Fabry. Synthesis and characterization of sodium titanate $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. *J. Solid State Chem.*, 177(12) :4508, 2004.
- [34] D. Yang, Z. Zheng, H. Liu, H. Zhu, X. Ke, Y. Xu, D. Wu, and Y. Sun. Layered titanate nanofiber as efficient adsorbents for removal of toxic radioactive and heavy metal ions from water. *J. Phys. Chem. C*, 112(42) :16275, 2008.
- [35] G.D. Hyushin. Hydrothermal crystallization of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, and $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ in the $\text{NaOH-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at a temperature of 500°C and a pressure of 0.1 GPa : The structural mechanism of self-assembly of titanates from suprapolyhedral clusters. *Cristallography Reports*, 51(4) :715, 2006.

- [36] N. Li, L. Zhang, Y. Chen, M. Fang, J. Zhang, and H. Wang. Highly efficient, irreversible and selective ion exchange property of layered titanate nanostructures. Adv. funct. mater., 22 :835, 2012.
- [37] E.A. Behrens, P. Sylvester, and A. Clearfield. Assessment of a sodium nonatitanate and pharmacosiderite-type ion exchangers for strontium and cesium removal from DOE waste simulants. Environ. Sci. Technol., 32(1) :101–107, 1998.
- [38] A. Merceille, E. Weinzaepfel, Y. Barre, and A. Grandjean. Effect of the synthesis temperature of sodium nonatitanate on batch kinetics of strontium-ion adsorption from aqueous solution. Adsorption, 17(6) :967–975, 2011.
- [39] A. Clearfield and J. Lehto. Preparation, structure, and ion-exchange properties of $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. J. Solid State Chem., 73(1) :98–106, 1988.
- [40] S. F. Yates and P. Sylvester. Sodium nonatitanate : a highly selective inorganic ion exchanger for strontium. Separ. Sci. Technol., 36(5-6) :867–883, 2001.
- [41] O.J. Heinonen, J. Lehto, and J.K. Miettinen. Sorption of strontium (II) and radio strontium ions on sodium titanate. RadioChim. Acta, 28(2) :93–96, 1981.
- [42] J. Lehto, O.J. Heinonen, and J.K. Miettinen. Sorption properties of sodium titanate. Radiochem. Radioa. Let, 46(6) :381–387, 1981.
- [43] R. Cahill, A Clearfield, and C. Andren. Partially crystalline layered sodium titanate. Patent, 04 1997. WO/1997/014652.
- [44] T.M. Nenoff, J.E. Miller, S.G. Thoma, and D.E. Trudell. Highly selective inorganic crystalline ion exchange material for Sr^{2+} in acidic solutions. Environ. Sci. Tech., 30(12) :3630, 1996.
- [45] H. Leinonen and J. Lehto. Sodium-hydrogen ion exchange in sodium titanate $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Radiochemistry, 40(6) :485, 1998.
- [46] Olga N. Karasyova, Ludmila I. Ivanova, Leonid Z. Lakshtanov, and Lars Lövgren. Strontium sorption on hematite at elevated temperatures. Journal of Colloid and Interface Science, 220(2) :419 – 428, 1999.

- [47] Hyun M. Jang and Douglas W. Fuerstenau. The specific adsorption of alkaline-earth cations at the rutile/water interface. Colloids and Surfaces, 21(0) :235 – 257, 1986.
- [48] Moira K. Ridley, Michael L. Machesky, David J. Wesolowski, and Donald A. Palmer. Modeling the surface complexation of calcium at the rutile-water interface to 250°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(2) :239 – 251, 2004.
- [49] Wen Liu, Weiling Sun, Yunfei Han, Muhammad Ahmad, and Jinren Ni. Adsorption of Cu(II) and Cd(II) on titanate nanomaterials synthesized via hydrothermal method under different NaOH concentrations : Role of sodium content. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 452(0) :138 – 147, 2014.
- [50] Xiaoming Sun and Yadong Li. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. Chemistry – A European Journal, 9(10) :2229–2238, 2003.
- [51] Chen Ying-Chu, Lo Shang-Lien, and Kuo Jeff. Pb(II) adsorption capacity and behavior of titanate nanotubes made by microwave hydrothermal method. Colloid Surface A, 361 :126–131, 2010.
- [52] Chen Ying-Chu, Lo Shang-Lien, and Kuo Jeff. Effect of titanate nanotubes synthesized by a microwave hydrothermal method on photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid. Water Res., 45 :4131–4140, 2011.
- [53] R.W. Lynch, R.G. Dosch, B.T. Kenna, J.K. Johnstone, and E.J. Nowak. Symposium on the management of radioactive wastes from the nuclear fuel cycle. Inter. Atom. Ener. Agen., 1 :361–373, 1976.
- [54] Bouaziz R. and Mayer M. Some sodium titanates. C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C, 272 :1773, 1971.
- [55] Karl Wefers. Zum system $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Naturwissenschaften, 54(1) :18–19, 1967.

- [56] S. Andersson and A. D. Wadsley. The crystal structure of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Acta Crystallographica, 14(12) :1245–1249, 1961.
- [57] M. Dion, Y. Piffard, and M. Tournoux. The tetratitanates $\text{M}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ($m = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag}$). Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 40(5) :917 – 918, 1978.
- [58] S. Andersson and A.D. Wadsley. Structures of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and alkali metal titanates. Acta Crystallogr., 15(3) :194, 1962.
- [59] A.D. Wadsley and W.G. Mumme. Crystal structure of $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ an ordered intergrowth of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$. Acta Crystallogr. Sec. B, 3 :392, 1968.
- [60] M. Watanabe, Y. Bando, and M. Tsutsumi. A new member of sodium titanates, $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$. Journal of Solid State Chemistry, 28(3) :397 – 399, 1979.
- [61] H. Izawa, S. Kikkawa, and M. Koizumi. Ion exchange and dehydration of layered [sodium and potassium] titanates, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. The Journal of Physical Chemistry, 86(25) :5023–5026, 1982.
- [62] M. Tournoux, R. Marchand, and L. Brohan. Layered $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ and the open metastable $\text{TiO}_2(\text{B})$ structure. Progress in Solid State Chemistry, 17(1) :33 – 52, 1986.
- [63] Defilippi I., Yates S., Sedath R., Straszewski M., Andren M., and Gaita R. Scale-up and testing of a novel ion exchanger for strontium. Sep. Sci. Technol., 32 :93–113, 1997.
- [64] Lehto J., Harjula R., and Girard A.M. The equilibrium of strontium ion exchange on sodium titanate, $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1 :101–103, 1989.
- [65] J. Lehto and A. Clearfield. The ion exchange of strontium on sodium titanate $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. J. Radioan. Nucl. Ch., 118(1) :1–13, 1987.

- [66] Hobbs D.T., Blume M.S., and Thacker H.L. Screening evaluation of sodium nonatitanate for strontium and actinide removal from alkaline salt solution. Technical Report WSRC-TR-2000-00361, U.S. Department of Energy, 2001.
- [67] Yuh-Shan Ho. Review of second-order models for adsorption systems. Journal of Hazardous Materials, 136(3) :681 – 689, 2006.
- [68] W.J. Weber and Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 89 :31, 1963.
- [69] Loi de bragg wikipedia. http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Bragg. Consulté le : 2015-02-12.
- [70] P. Debye and E. Hückel. The theory of electrolytes. i. lowering of freezing point and related phenomena. Phys. Z., 24 :185, 1923.
- [71] H.H. Giraud. Electrochimie, physique et analytique. presses polytechniques et universitaires romandes, 2001.
- [72] Niels Bjerrum. Untersuchungen uber ionenassoziation. I. Der einfluss der ionenassoziation auf die aktivitat der ionen bei mittleren assoziationsgraden. Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab., pages 1–47, 1926.
- [73] William G. McMillan and Joseph E. Mayer. The statistical thermodynamics of multicomponent systems. The Journal of Chemical Physics, 13(7) :276–305, 1945.
- [74] J.-F. Dufrêche, O. Bernard, S. Durand-Vidal, and P. Turq. Analytical theories of transport in concentrated electrolyte solutions from the msa. J. Phys. Chem. B, 109(20) :9873–9884, 2005.
- [75] Frank H. Stillinger and Ronald Lovett. Ion pair theory of concentrated electrolytes. I. basic concepts. J. Chem. Phys., 48(9) :3858–3868, 1968.
- [76] L. Blum. Mean spherical model for a mixture of charged spheres and hard dipoles. Chemical Physics Letters, 26(2) :200 – 202, 1974.
- [77] L. Blum. Mean spherical model for asymmetric electrolytes. Molecular Physics, 30(5) :1529–1535, 1975.

- [78] Pierre Turq, J. Bartehl, and M. Chemla. Transport, relaxation, and kinetic processes in the electrolyte solutions. Springer-Verlag, 1992.
- [79] J.J. Salacuse and G. Stell. Polydisperse systems - statistical thermodynamics, with applications to several models including hard and permeable spheres. J. Chem. Phys., 77(7) :3714, 1982.
- [80] Jean-Pierre Simonin, Lesser Blum, and Pierre Turq. Real ionic solutions in the mean spherical approximation. 1. simple salts in the primitive model. The Journal of Physical Chemistry, 100(18) :7704–7709, 1996.
- [81] L. Blum and J.S. Hoe. Mean spherical model for asymmetric electrolytes .2. thermodynamic properties and pair correlation-function. J. Phys.Chem., 81(13) :1311–1316, 1977.
- [82] HaroldL. Friedman. Lewis-randall to mcmillan-mayer conversion for the thermodynamic excess functions of solutions. part i. partial free energy coefficients. Journal of Solution Chemistry, 1(5) :387–412, 1972.
- [83] HaroldL. Friedman. Lewis-randall to mcmillan-mayer conversion for the thermodynamic excess functions of solutions. part ii. excess energy and volume. Journal of Solution Chemistry, 1(5) :413–417, 1972.
- [84] HaroldL. Friedman. Lewis-randall to mcmillan-mayer conversion for the thermodynamic excess functions of solutions. part iii. common-ion mixtures of two electrolytes. Journal of Solution Chemistry, 1(5) :419–431, 1972.
- [85] Jean-Pierre Simonin. Study of experimental-to-mcmillan-mayer conversion of thermodynamic excess functions. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92 :3519–3523, 1996.
- [86] Martin P. Breil and Jorgen M. Mollerup. The mcmillan–mayer framework and the theory of electrolyte solutions. Fluid Phase Equilibria, 242(2) :129 – 135, 2006.
- [87] R. Triolo, L. Blum, and M.A. Floriano. Simple electrolytes in mean spherical approximation .3. workable model for aqueous solutions. 67(12) :5956, 1977.

- [88] J.M. Barthel, H. Krienke, and W. Kunz. Physical chemistry of electrolyte solutions. Springer, 1998. New York.
- [89] W. Ebeling and K. Scherwinski. On the estimation of theoretical individual activity-coefficient of electrolytes .1. hard-sphere model. Zeit. Phys Chem.-Leip, 264(1) :1, 1983.
- [90] R.A. Robinsons and R.H. Stokes. Electrolyte solutions : Second Revised Edition. Butterworth, 2002. London.
- [91] V.V. Lobo. Handbook of electrolyte solutions, Part A. Elsevier Science, 1989.
- [92] V.V. Lobo and J.L. Quaresma. Handbook of electrolyte solutions, Part B. Elsevier Science, 1989.
- [93] Teresa Vilarino, Olivier Bernard, and Jean-Pierre Simonin. Ionic solutions in the Binding Mean Spherical Approximation. thermodynamics of associating electrolytes up to very high concentrations. The Journal of Physical Chemistry B, 108(18) :5763–5770, 2004.
- [94] John J. Molina, Jean-François Dufrêche, Mathieu Salanne, Olivier Bernard, and Pierre Turq. Primitive models of ions in solution from molecular descriptions : A perturbation approach. The Journal of Chemical Physics, 135(23) :234509, 2011.
- [95] Jean-François Côté, Gérald Perron, JacquesE. Desnoyers, GeorgeC. Benson, and BenjaminC.-Y. Lu. Application of the bjerrum association model to electrolyte solutions. ii. enthalpies of dilution in water and nonaqueous solvents. Journal of Solution Chemistry, 27(8) :685–705, 1998.
- [96] Jean-François Côté, Gérald Perron, JacquesE. Desnoyers, GeorgeC. Benson, and BenjaminC.-Y. Lu. Application of the bjerrum association model to electrolyte solutions. iii. temperature and pressure dependencies of association constants. Journal of Solution Chemistry, 27(8) :707–718, 1998.
- [97] Linus Pauling. The nature of the chemical bond. Cornell University press, 1960.

- [98] Alex C. Tikanen and W.Ronald Fawcett. Application of the mean spherical approximation and ion association to describe the activity coefficients of aqueous 1 :1 electrolytes1. Journal of Electroanalytical Chemistry, 439(1) :107 – 113, 1997.
- [99] H.R. Salimi, V. Taghikhani, and C. Ghotbi. Application of the gv-msa model to the electrolyte solutions containing mixed salts and mixed solvents. Fluid Phase Equilibria, 231(1) :67 – 76, 2005.
- [100] Y. Marcus. Ion solvation. John Wiley and Sons, 1985. Chichester.
- [101] Werner Kunz. Specific ion effects. World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2009.
- [102] Werner Kunz. Specific ion effects in colloidal and biological systems. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 15(1–2) :34 – 39, 2010.
- [103] Pierandrea Lo Nostro and Barry W. Ninham. Hofmeister phenomena : An update on ion specificity in biology. Chemical Reviews, 112(4) :2286–2322, 2012. PMID : 22251403.
- [104] Simonin, J. P., Bernard, O., and Blum, L. Description des propriétés thermodynamiques de solutions aqueuses ioniques dans l’approximation sphérique moyenne. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 63(3) :321–327, 2008.
- [105] E. R. Nightingale. Phenomenological theory of ion solvation. effective radii of hydrated ions. The Journal of Physical Chemistry, 63(9) :1381–1387, 1959.
- [106] Kim D. Collins. Ions from the hofmeister series and osmolytes : effects on proteins in solution and in the crystallization process. Methods, 34(3) :300 – 311, 2004. Macromolecular Crystallization.
- [107] D.F.C. Morris. Ionic radii and enthalpies of hydration of ions. In C.K. Jørgensen, J.B. Neilands, RonaldS. Nyholm, D. Reinen, and R.J.P. Williams, editors, Structure and Bonding, volume 6 of Structure and Bonding, pages 157–159. Springer Berlin Heidelberg, 1969.

- [108] Werner Kunz. Specific ion effects. World Scientific Publishing, 2010. Singapore.
- [109] Xiaoyan Ji, Xiaohua Lu, Shaowu Li, Luzheng Zhang, Yanru Wang, Jun Shi, and Benjamin C.-Y. Lu. Activity coefficients of hcl in the hcl + nh₄cl + h₂o systems at 298.15 and 313.15 k. Journal of Chemical & Engineering Data, 45(1) :29–33, 2000.
- [110] Mohamed El Guendouzi, Asmaa Benbiyi, Abderrahim Dinane, and Rachid Azougen. Thermodynamic properties of multicomponent nacl–licl–h₂o aqueous solutions at temperature 298.15 k. Calphad, 28(1) :97 – 103, 2004.
- [111] A. B. Zdanovskii. Trudy Solvanoj Laboratorii (Trans. Salt Lab.), 6, 1936.
- [112] R. H. Stokes and R. A. Robinson. Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions. i. solute-solvent equilibria. The Journal of Physical Chemistry, 70(7) :2126–2131, 1966.
- [113] Darren Rowland and Peter M. May. An investigation of zdanovskii’s rule for predicting the water activity of multicomponent aqueous strong electrolyte solutions. J. Chem. Eng. Data, 57(9) :2589–2602, 2012.
- [114] H. A. C. McKay. Thermodynamics of three-component systems. Nature, 169 :464–465, 1952.
- [115] H. A. C. McKay and J. K. Perring. Calculations of the activity coefficients of mixed aqueous electrolytes from vapour pressures. Trans. Faraday Soc., 49 :163–165, 1953.
- [116] R. A. Robinson. A numerical illustration of the mckay-perring equation. Trans. Faraday Soc., 49 :1411–1412, 1953.
- [117] Harold L. Friedman. Thermodynamic excess functions for electrolyte solutions. The Journal of Chemical Physics, 32(5) :1351–1362, 1960.
- [118] Huanquan Pan and Shijun Han. New forms of McKay-Perring equations for mixed electrolyte solutions. Fluid Phase Equilibria, 90(2) :289 – 306, 1993.

- [119] G. I. Mikulin. Abstracts of papers presented to the symposium on salting-in and salting-out problems of liquids from solutions,. page 17, 1963.
- [120] V. M. Vdovenko and M. A. Ryazanov. Coefficients d'activité dans les systèmes à plusieurs composants. II. importance de la règle de zdanovskii pour le calcul des propriétés thermodynamiques des solutions mixtes. Radiochimie, 7 :468, 1965.
- [121] Yu-Feng Hu. Application of mckay and perring equations to the activity coefficients of electrolytes in two aqueous non-electrolyte-electrolyte systems at 298.15 k comparison with isopiestic measurements. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 :913–914, 1998.
- [122] Zhi-Chang Wang. Relationship among the Raoult law, Zdanovskii-Stokes-Robinson rule, and two extended Zdanovskii-Stokes-Robinson rules of Wang. J. Chem. Eng. Data, 54 :187–192, 2009.
- [123] Jean Lozar. Thermodynamique des solutions et des mélanges. Ellipses, 2013.
- [124] Antoine Piscopo. Le dioxyde de titane : TiO_2 . <http://antoine.piscopo.free.fr/dioxyde-de-titane.html>.
- [125] J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, and R. L. Scott. Regular and related solutions. Van Nostrand Reinhold., 1970.
- [126] E.H. Hauge and P.C. Hemmer. 2-dimensional coulomb gas. Phys. Norv., 5(3-4) :209, 1971.
- [127] F. Lado. Hypernetted-chain solutions for 2-dimensional classical electron-gas. Phys. Rev. B, 17(7) :2827, 1978.
- [128] J. Chalupa. Equation of state of a classical electron layer. Phys. Rev. B, 12(1) :4–9, 1975.
- [129] E.F. de Souza, G. Ceotto, and O. Teschke. Dielectric constant measurements of interfacial aqueous solutions using atomic force microscopy. J. Mol. Catal. A Chem., 167(1-2) :235–243, 2001.

-
- [130] Y.S Ho and G McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 34(5) :451 – 465, 1999.

Liste des Abréviations

ΔS	Entropie
$\Delta_r G$	Enthalpie libre de Gibbs
$\Delta_{\text{sol}} H^0$	Enthalpie standard de solvatation
γ_i	Coefficient d'activité de l'ion i en solution
κ	Distance de Debye
λ	Constante de solution régulière
ν_i	Coefficient stoechiométrique de l'ion i
ω	Concentration de la charge cationique de la solution
$\bar{\gamma}_i$	Coefficient d'activité de l'ion i dans le solide
\bar{v}_i	Volume molaire partiel de l'ion i
\bar{a}_i	Activité de l'ion i dans le solide
ϕ	Coefficient osmotique
ρ	Densité du solvant
ρ_i	Concentration en particules·m ⁻³
ε_0	Permittivité du vide
ε_r	Constante diélectrique de l'eau
a_i	Activité de l'ion i en solution
a_w	Activité de l'eau
e	Charge élémentaire
I	Force ionique

K_{asso}	Constante d'association d'un électrolyte
k_B	Constante de Boltzmann
K_D	Facteur de distribution
K_i	Constante d'équilibre de la réaction i
L_B	Longueur de Bjerrum
m_i	Concentration molale de la solution ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
m_i^0	Concentration molale de l'électrolyte pur en solution
N_i	Nombre de particules de i
T	Température absolue ($^{\circ}\text{K}$)
V	Volume de solution
X_i	Fraction molaire de l'espèce ou ion i
z_i	Charge de l'ion i
AMSA	Associative Mean Spherical Approximation
ATG	Analyse Thermogravimétrique
C	Concentration molaire de la solution ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
CEC	Capacité d'échange cationique ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
DH	Debye-Hückel
DRX	Diffraction des rayons X
LR	Lewis-Randall
m	Masse de poudre de nonatitanate de sodium
M_w	Masse molaire de l'eau
MEB	Microscopie électronique à Balayage

MET Microscopie électronique à transmission

MKP M^cKay-Perring

MM McMillan-Mayer

MSA Mean Spherical Approximation

Q_{ads} Quantité d'ion adsorbée ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)

SF Facteur de séparation

U Energie interne

ZSR Zdanovskii-Stokes-Robinson

Résumé : L'objectif de cette thèse est d'étudier la décontamination en ions de solutions aqueuses par les oxydes échangeurs d'ions en s'intéressant plus particulièrement à l'adsorption du strontium par le nonatitanate de sodium. Le but est de développer un modèle prédictif qui tienne compte des phénomènes physico-chimiques mis en jeu et des écarts à l'idéalité dans la solution, mais également dans le matériau.

Pour cela, le calcul des coefficients d'activité des ions en solution a été calculé à partir d'une approche basée sur la théorie MSA (Mean Spherical Approximation) où les phénomènes spécifiques d'association ont été pris en compte. Cela a permis de calculer les coefficients d'activité des ions dans les mélanges ternaires. La validité des lois de mélange de Zdanovskii-Stokes-Robinson et M^cKay-Perring a également été précisée. Deux modèles d'activité, représentant les interactions à longues distances et à courtes distances, ont été utilisés pour l'étude des ions dans le solide. Les isothermes d'adsorption à différentes concentrations ont alors été modélisées.

Une étude pH-métrique a également été conduite sur le nonatitanate de sodium afin de déterminer la constante d'hydrolyse ainsi que le taux d'hydrolyse du solide. Une étude structurale et morphologique a permis de mettre en évidence qu'avec des solutions très acides le nonatitanate de sodium se dissout et précipite de nouveau sous différentes formes cristallographiques du TiO₂.

Mots clés : coefficients d'activité, MSA, adsorption, solide-liquide

Abstract : The objective of this thesis is to study the ionic decontamination of aqueous solutions by ionic oxide exchangers with a particular focus on the strontium adsorption by the sodium nonatitanate. The goal is to develop a predictive model which takes into account the phenomena involved, and the deviations to the ideality into the solution but also in the material.

The activity coefficients of the ions in solution have been calculated from an approach based on the MSA theory (Mean Spherical Approximation), where the specific association phenomenons have been taken into account. This allowed for calculating the ionic activity coefficients in the ternary mixtures. The validity of these mixture laws of Zdanovskii-Stokes-Robinson and M^cKay-Perring has been also specified. Two activity models, which represent the long and the short-range interactions, have been used for the ionic study in the solid. The different adsorption isotherms at various concentrations have been hence modelled.

A pH-metric study has also been performed on the sodium nonatitanate in order to determine the hydrolysis constant as well as the solid hydrolysis rate. A structural and morphologic study allowed for highlighting that for highly acidic solutions the sodium nonatitanate is dissolved and precipitated again under different crystallographic forms of the TiO₂.

Keywords : activity coefficients, MSA, adsorption, solid-liquid