



**HAL**  
open science

# Modélisation des solutions aqueuses concentrées d'éléments-f par une approche multi-échelle

Thanh-Nghi Nguyen

► **To cite this version:**

Thanh-Nghi Nguyen. Modélisation des solutions aqueuses concentrées d'éléments-f par une approche multi-échelle. Matériaux. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONT249 . tel-02130464

**HAL Id: tel-02130464**

**<https://theses.hal.science/tel-02130464>**

Submitted on 15 May 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 de Montpellier

Préparée au sein de l'école doctorale **Sciences Chimiques 459**  
Et de l'unité de recherche **ICSM UMR 5257**

Spécialité: **Chimie**

Présentée par **Thanh-Nghi NGUYEN**

**Modélisation des solutions  
aqueuses concentrées  
d'éléments-f par une approche  
multi-échelle**

Soutenance prévue le 04/12/2015 devant le jury composé de

Mme Marie JARDAT	Pr.	Univ. P. et M. Curie	Rapporteur
M. Riccardo SPEZIA	Dr.	Univ. Evry Val d'Essonne	Rapporteur
M. Jean-Philip PIQUEMAL	Pr.	Univ. P. et M. Curie	Examinateur
M. Jean-Sébastien FILHOL	Pr.	Univ. Montpellier	Examinateur
M. Jean-François DUFRÊCHE	Pr.	Univ. Montpellier	Directeur de thèse
M. Philippe GUILBAUD	Dr.	CEA Marcoule	Invité
Mme Magali DUVAIL	Dr.	ICSM	Invitée



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>5</b>
1.1	Traitement du combustible nucléaire usé . . . . .	6
1.2	Procédé PUREX . . . . .	7
1.3	Bibliographie . . . . .	7
1.4	Méthodologie . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Méthode</b>	<b>15</b>
2.1	Thermodynamique statistique . . . . .	15
2.1.1	Les ensembles thermodynamiques . . . . .	16
2.1.2	Fonction de distribution . . . . .	20
2.1.3	Les fonctions thermodynamiques . . . . .	21
2.1.4	Les fonctions intégrales . . . . .	23
2.2	Thermodynamiques des Electrolytes . . . . .	24
2.2.1	Propriétés thermodynamiques . . . . .	24
2.2.2	Modèle chimique : Debye-Hückel et association . . . . .	27
2.2.3	La théorie McMillan-Mayer . . . . .	30
2.3	Simulations moléculaires . . . . .	35
2.3.1	Dynamique moléculaire . . . . .	36
2.3.2	Potentiel de force moyenne ion - ion . . . . .	39
2.3.3	Potentiels d'interaction . . . . .	44
2.3.4	Conditions périodiques aux limites . . . . .	46
2.3.5	Rayon de coupure . . . . .	47
2.3.6	Les sommes d'Ewald . . . . .	48
2.3.7	Simulations Monte-Carlo . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Modélisation multi-échelle des solutions de <math>\text{UO}_2\text{Cl}_2</math></b>	<b>53</b>
3.1	Introduction . . . . .	53
3.2	Simulations de dynamique moléculaire . . . . .	54
3.2.1	Modèles . . . . .	54
3.2.2	Détails des simulations . . . . .	55
3.3	Propriétés structurales des ions en solution . . . . .	57
3.3.1	Propriétés d'hydratation de l'uranyle $\text{UO}_2^{2+}$ . . . . .	57
3.3.2	Propriétés d'hydratation du chlorure $\text{Cl}^-$ . . . . .	60
3.3.3	Interactions entre les ions . . . . .	62
3.4	Vers un modèle macroscopique . . . . .	67
3.5	Conclusion . . . . .	74

<b>4</b>	<b>Modélisation multi-échelle des solutions de <math>\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2</math> et <math>\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2</math></b>	<b>75</b>
4.1	Introduction . . . . .	75
4.2	Simulations de dynamique moléculaire . . . . .	76
4.2.1	Modèles . . . . .	76
4.2.2	Détails des simulations . . . . .	78
4.3	Propriétés structurales des ions en solution . . . . .	79
4.3.1	Propriétés d'hydratation de l'uranyle $\text{UO}_2^{2+}$ . . . . .	79
4.3.2	Propriétés d'hydratation du perchlorate $\text{ClO}_4^-$ . . . . .	82
4.3.3	Propriétés d'hydratation du nitrate $\text{NO}_3^-$ . . . . .	83
4.3.4	Interactions entre les ions . . . . .	85
4.4	Vers un modèle macroscopique . . . . .	94
4.5	Conclusion . . . . .	100
<b>5</b>	<b>Dépendance angulaire des interactions entre ions en solution</b>	<b>101</b>
5.1	Introduction . . . . .	101
5.2	Chlorure d'uranyle . . . . .	101
5.3	Perchlorate d'uranyle . . . . .	110
5.4	Nitrate d'uranyle . . . . .	114
5.5	Conclusion . . . . .	118
<b>6</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>121</b>
	<b>Annexe</b>	<b>125</b>
	<b>Liste des figures</b>	<b>133</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>136</b>
	<b>Liste des publications</b>	<b>137</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>155</b>

# Chapitre 1

## Introduction

Le Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) a pour mission de mener des recherches dans le domaine de l’énergie nucléaire. Ses applications sont principalement liées à la production d’électricité et au retraitement du combustible nucléaire usé. La séparation des ions métalliques est une étape cruciale pour le recyclage des métaux lanthanides et actinides. Le CEA Marcoule est au centre des recherches menées dans ce domaine, depuis les études fondamentales jusqu’à leur intégration dans les procédés industriels. L’Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) est un institut international de recherche dédié à l’étude et au développement des nouveaux procédés de séparation pour l’énergie durable. De plus, la France a choisi le nucléaire comme pilier de la stratégie énergétique. Elle a souhaité devenir indépendante en matière électrique et ne pas dépendre de produits fossiles comme le charbon, le pétrole et le gaz dont ses ressources sont en diminution notable. L’énergie nucléaire est donc un pilier central dans le mix énergétique. Ce travail a été lancé pour suivre cette stratégie d’indépendance énergétique.

Le développement de l’énergie durable induit une gestion rigoureuse des matières qu’elle utilise tant pour la préservation des ressources naturelles que pour minimiser l’impact des déchets produits sur l’environnement. Ces déchets sont essentiellement des radio-nucléides issus du cycle du combustible, notamment les isotopes radioactifs des actinides à vie longue. La chimie séparative des actinides se situe au coeur des procédés permettant la récupération des matières valorisables du combustible usé et le conditionnement des déchets ultimes.

Les procédés mis en œuvre dans le recyclage des éléments lourds, tels que les lanthanides et les actinides sont le plus souvent des méthodes d’extraction liquide-liquide, où les éléments passent sélectivement d’une phase aqueuse à une phase organique organisée. La

description par le génie chimique de tels procédés est basée sur les équilibres d'échanges. Dans ce cadre, un élément important est l'étude de la spéciation et de l'activité en phase aqueuse. Cette thèse s'intéresse ainsi à certains électrolytes moléculaires d'uranyle, comme le chlorure, le perchlorate, et le nitrate d'uranyle en phase aqueuse. Le but est de proposer, à partir d'un modèle atomique une description simplifiée pour le génie chimique et l'étude des procédés valable pour de très fortes concentrations (plusieurs fois molaire).

## 1.1 Traitement du combustible nucléaire usé

Le combustible nucléaire est dit usé lorsqu'il est incapable de maintenir la réaction en chaîne dans le cœur du réacteur nucléaire et lorsque son énergie de matière n'est plus performante. Il doit alors être sorti du cœur du réacteur pour être remplacé par du combustible neuf. Ce combustible neuf reste dans le cœur du réacteur pendant une durée d'environ 5 ans. Après d'utilisation dans le réacteur, une partie de l'uranium présent dans les assemblages combustibles est remplacé par des produits de fission. A la sortie du réacteur, les combustibles sont composés à 95% d'uranium..

Sa composition a été modifiée progressivement par les réactions de fission : 3% d'uranium fissile sont consommés, et se transforment en produits de fission, absorbant les neutrons utiles aux réactions en chaîne. Ce combustible usé est retiré, puis traité par voie chimique pour éliminer les 5% de déchets et pour récupérer les 95% de matière recyclable. Pour cela, le combustible usé va subir différentes étapes de traitement pour récupérer les matières présentes : le refroidissement , la dissolution, la séparation, et le conditionnement.

La compréhension des propriétés structurales et thermodynamiques des solutions électrolytiques est une étape cruciale pour optimiser ces procédés industriels. Ce travail a pour but de décrire des solutions d'uranyle pour contrôler la procédure d'extraction liquide-liquide du procédé de séparation. Ce procédé de séparation est utilisé pour traiter des combustibles nucléaires, après leur séjour dans les réacteurs et les piscines de refroidissement. Il permet de récupérer des matières valorisables comme l'uranium et le plutonium. Les informations détaillées sur ces solutions sont indispensables pour maintenir, pour optimiser le procédé utilisé et aussi développer des méthodes efficaces. Le procédé le plus utilisé en France pour le traitement du combustible usé est le procédé PUREX (Plutonium - Uranium Refining by Extraction) [1].

## 1.2 Procédé PUREX

Le procédé PUREX a été initialement développé pendant les années 1940 aux États-Unis [1]. Il a été mis en service industriel pour la première fois en 1954 à l'usine de Savannah River (Caroline du Sud, États-Unis). Il a été ensuite adopté à Hanford en 1956, et à Windscale en 1964. Ce procédé a pour but de recycler des éléments importants des combustibles usés avec 5% de déchets et 95% de matière recyclable. L'objectif de l'extraction chimique est de séparer les deux principales composantes du combustible irradié, uranium et plutonium, d'un résidu de produits de fission et d'actinides mineurs considérés comme des déchets. Ce recyclage réduit fortement le volume des déchets et leur radioactivité, et permet de les stocker plus facilement.

Le procédé PUREX est une procédure d'extraction liquide-liquide reposant sur un transfert sélectif d'une phase aqueuse à une phase organique des actinides majeurs. Le Tributyl Phosphate (TBP) est l'extractant dilué dans une coupe pétrolière. Après refroidissement du combustible usé, celui-ci est dissous dans une solution d'acide nitrique aqueuse concentrée qui est ensuite contactée avec une solution organique (kérosène, dodécane...) contenant le TBP. Cette extraction est réalisée à travers une réaction de complexation entre le soluté ( $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Pu}^{4+}$  dans la phase aqueuse) et le TBP (dans la phase organique), qui a lieu à l'interphase. Il n'est efficace qu'en présence d'eau très acide. Avec agitation, les molécules TBP capturent sélectivement l'uranium et le plutonium maintenus prisonniers dans la phase organique. Les produits de fission et les autres transuraniens restent dans la phase aqueuse. On sépare le plutonium et l'uranium, l'un de l'autre par réduction du plutonium. La purification de ces éléments est perfectionnée en utilisant plusieurs cycles. L'uranium sous forme de nitrate d'uranyle est épuré par extraction liquide-liquide en plusieurs étapes pour éliminer les résidus de produits de fission. Le plutonium est lui aussi purifié, par extraction, concentré, puis précipité sous forme d'oxalate ( $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). La solution résiduelle contenant les produits de fission et les actinides est ensuite calcinée pour être vitrifiée.

## 1.3 Bibliographie

La famille des actinides (An), de l'actinium ( $Z = 89$ ) au lawrencium ( $Z = 103$ ), fait partie comme la famille des éléments lanthanides, des éléments-f. Ainsi, pour un même degré d'oxydation généralement  $\text{An}^{3+}$ , leurs propriétés physico-chimiques sont souvent

comparées. Cependant, du point de vue de leur comportement chimique, si la famille des lanthanides est relativement homogène, il n'en est pas de même pour celle des actinides. En effet, les premiers éléments légers ressemblent aux métaux de transition avec des degrés d'oxydation élevés et variables. Par contre, des éléments lourds forment des ions trivalents qui ont des propriétés voisines des lanthanides.

Les propriétés structurales des lanthanides ont été étudiées expérimentalement [2–4] et aussi par simulations numériques [2, 4–10]. Leurs propriétés thermodynamiques ont été calculées comme la constante d'association [11] et les coefficients osmotiques [12, 13] en utilisant des simulations Monte-Carlo (MC) [12] et l'approche BIMSA (Binding Mean Spherical Approximation) [13].

La compréhension des propriétés structurales et thermodynamiques de la série des actinides est le premier pas pour optimiser les procédés actuels de production et de traitement des combustibles nucléaires. Donc, la compréhension de l'hydratation de ces ions est cruciale pour la compréhension de la chimie en solution aqueuse des actinides ainsi que la chimie de coordination de ces ions. Cela nous aide à comprendre certains mécanismes d'extraction d'une phase aqueuse vers une phase organique immiscibles. Les éléments généralement étudiés sont, par exemple,  $\text{Cm}^{3+}$  [14–16],  $\text{Cf}^{3+}$  [17],  $\text{Th}^{4+}$  [18],  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{Pu}^{4+}$  [19], ..., mais la plupart des études portent l'uranium et le plutonium qui sont des matières valorisables et recyclables du combustible.

Les éléments U, Pu et Np peuvent former des cations actinyle  $\text{AnO}_2^{n+}$ . Cette propriété remarquable des actinides du début de la série, par rapport à la série des lanthanides, est leur aptitude à former des entités oxocations de forme linéaire pour les éléments au degré d'oxydation +V ou +VI. Pour caractériser ces ions en solution, plusieurs outils sont classiquement utilisés : les spectroscopies EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) ou HEXS (High-energy X-ray scattering) ou XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) [20–37], la résonance magnétique nucléaire (NMR) [28, 32, 33, 38–41], la diffraction de rayon X (XRD) [38, 42–45] et de neutron (ND) [46], la spectroscopie de fluorescence (XRF) ou les techniques de spectroscopie vibrationnelle comme l'ultraviolet-visible (UV-vis) [23, 30, 41, 47, 48], l'infrarouge (IR) ou la spectroscopie Raman [49–52], les techniques d'ionisation douce couplée à la spectrométrie de masse (ESI-MS) [53–55]. Ces études nous donnent les informations importantes sur l'environnement proche du cation étudié, et plus précisément sur sa première sphère de coordination.

La spectroscopie d'absorption de rayons X est une technique très performante permet-

tant de décrire les propriétés structurales d'hydratation des cations métalliques, et plus particulièrement l'environnement proche d'une espèce donnée en solution. Les analyses plus détaillées des spectres EXAFS, qui fait intervenir plusieurs sphères de coordination, donnent accès aux distances métal-anion. Les études menées par Allen *et al.* montrent une chimie de coordination dite du plan équatorial dans lequel cinq molécules d'eau complètent la sphère de coordination de l'oxocation, avec une valeur moyenne de distance  $U_R-O_W$  de 2,41 Å [20]. A la concentration saturée de chlorure, on observe l'entrée de cet anion dans la première sphère d'hydratation de l'uranyle. L'étude de Gaillard *et al.* dans la phase organique présente une distance  $U_R-O_W$  très proche (2,42 Å) que celle d'Allen *et al.* avec une distance de coordination de l'azote des nitrates  $U_R-N_n$  de 2,92 Å [21]. Les recherches menées par Hennig *et al.* ont confirmé l'entrée du chlorure dans la première sphère de coordination du cation à la concentration saturée de chlorure ( $[UO_2^{2+}] : [Cl^-] = 300-900$ ) [22]. Ikeda *et al.* ont montré que le nitrate préfère s'associer de façon bidentate dans la première sphère du cation plutôt que monodentate dans une solution d'acétonitrile [23]. L'étude de Servaes *et al.*, effectuée dans les liquides ioniques, propose une distance  $U_R-O_W$  de 2,49 Å et  $U_R-N_n$  de 2,92 Å [24]. Les mesures EXAFS de Wahlgren *et al.* ont démontré que le perchlorate n'était pas présent dans la première sphère de coordination de l'uranyle, et que ses cinq molécules d'eau se situent à une distance  $U_R-O_W$  de 2,42 Å [25]. De plus, les spectres EXAFS ont été présentés dans d'autres publications [26–33]. La spectroscopie HEXS [34–37] a eu des résultats intéressants comme l'étude de Hennig *et al.* dans la solution de sulfate avec une distance  $U_R-S$  de 3,11 Å [34]. L'étude menée par Neufeind *et al.* sur la structure d'hydratation d'uranyle dans la solution de perchlorate a confirmé cinq molécules d'eau dans son plan équatorial [35]. La distance entre l'uranyle et les molécules d'eau de sa deuxième sphère de coordination est de 4,5 Å selon la mesure de Soderholm *et al.* [36, 37]. L'interaction entre des uranyles a été étudiée par les mesures expérimentales [27, 30] et ont mis évidence une distance  $U_R-U_R$  de 3,82-3,90 Å. Les études de Taylor *et al.* par diffraction de neutrons (ND) donne une distance  $U_R-O_W$  d'environ 2,50 Å [46].

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est aussi une bonne méthode pour avoir des informations précieuses sur la liaison chimique, les distances interatomiques, etc. Plusieurs études ont été effectuées pour obtenir ces informations pour l'uranyle [28, 32, 33, 38–41]. Åberg *et al.* a déterminé 4,3-4,9 molécules d'eau dans sa première sphère d'hydratation [38]. Les résultats obtenus par Bardin *et al.* présentent presque cinq molécules d'eau dans cette sphère [39]. Fratiello *et al.* ont étudié l'hydratation du perchlorate et du

nitrate d'uranyle dans la solution eau-acétone avec des nombres d'environ 4 ( $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ ) et 2 ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ) [40]. Jiang *et al.* ont déterminé la structure de l'uranyle dans l'acide iminodiacétique et oxydiacétique [28].

A l'état solide, la diffraction des rayons X a été effectuée pour analyser les propriétés physico-chimiques des sels d'uranyle [38, 42–45]. Åberg *et al.* [42] ont trouvé une distance d'interaction  $\text{U}_R\text{--U}_R$  de 3,88 Å. La structure de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$  a été déterminée par Hughes *et al.* [44] et Shuvalov *et al.* [45] avec une distance  $\text{U}_R\text{--O}_n$  calculée autour de 2,51 Å.

Les techniques de spectroscopie vibrationnelle permettent de déterminer soit la composition moléculaire, soit les liaisons chimiques qui composent l'échantillon dans l'ultraviolet-visible (UV-vis) [23, 30, 41, 47, 48], l'infrarouge (IR) et Raman [49–52]. Bell *et al.* ont confirmé, par ces techniques, que les ions  $\text{UO}_2^{2+}$  ne sont liés qu'avec les molécules d'eau dans la solution de perchlorate [47]. Les études de Tsushima *et al.* par spectroscopie UV-vis ont montré que le coefficient d'absorption molaire de  $\text{UO}_2^{2+}$  était plus bas que celui de  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  [30]. Les résultats de Gal *et al.* ont déterminé l'hydratation d'uranyle dans la solution de perchlorate, de chlorure et de nitrate : il n'y a pas de contact entre le perchlorate et l'uranyle, la paire  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  est formée à la concentration saturée de chlorure, et ces liaisons correspondantes aux modes de coordination monodentate et bidentate ont été calculées dans une solution de nitrate d'uranyle [51]. Cette étude a également confirmé les résultats obtenus par spectroscopie Raman de Brooker *et al.* sur sa structure d'hydratation avec le nitrate et le perchlorate dans la phase aqueuse [49]. A ma connaissance, la première étude d'association ionique entre l'uranyle et le nitrate est celle de Betts *et al.* [50]. Nguyen-Trung *et al.* ont étudié ses ligands dans la phase organique comme  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3^-$  qui ne sont stabilisés que dans une solution d'acétate très concentrée et ils ont trouvé trois complexes ( $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ ) dans la solution d'oxalate [52].

Les autres techniques plus récentes sont celles d'ionisation douce couplée à la spectrométrie de masse (ESI-MS). Elles ont été utilisées pour la spéciation des ions en solution d'uranyle [53–55]. Chien *et al.* ont reporté les profils d'hydratation intrinsèque de  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{UO}_2\text{NO}_3^+$ , et  $\text{UO}_2\text{CH}_3\text{CO}_2^+$  [53]. Gresham *et al.* ont examiné la réactivité d'hydratation intrinsèque de U(IV), U(V), et U(VI) avec la cinétique de formation d'une sphère d'hydratation interne [54]. Tsierkezos *et al.* ont déterminé le nombre de molécules d'eau ( $n = 0\text{--}4$ ) de  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  et  $[\text{UO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  en phase gazeuse [55].

La connaissance des structures des ions uranyle hydratés est fondamentale pour comprendre leurs propriétés de solvation et leurs réactivités chimiques. Un grand nombre d'études théoriques a été menée sur ce sujet [9, 10, 23, 56–64]. Les simulations de dynamique moléculaire (MD) et Monte Carlo (MC) sont couramment utilisées puisque ces techniques permettent d'obtenir une image microscopique réaliste des ions en solution. Ces simulations donnent des informations au delà de la première sphère de coordination du cation, c'est-à-dire dans les sphères plus lointaines que celles sondées par des mesures expérimentales. Ces différentes méthodes de calculs théoriques sont des calculs de DFT statique, des calculs QM/MM et des calculs de dynamique moléculaire *ab-initio* ou classique. Les premières simulations sur l'uranyle avec la détermination du nombre de molécules d'eau sont celles de Guilbaud *et al.* [60, 61], Spencer *et al.* [65] et Tsushima *et al.* [66]. Elles ont montré que la structure d'hydratation de l'uranyle la plus stable est composée de cinq molécules d'eau qui se trouvent dans son plan équatorial. Le mécanisme d'échange de ces molécules d'eau a été étudié par Vallet *et al.* en utilisant la chimie quantique [67]. Spezia *et al.* [68] a trouvé ces liaisons très faibles entre les molécules d'eau et son atome d'oxygène  $O_R$ , et les mêmes résultats ont été obtenus avec une distance  $O_R-H_W$  obtenue égale de 2,16 Å dans l'étude de Tsushima *et al.* [69]. Buhl *et al.* ont étudié l'hydratation de  $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ ,  $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ , et  $[UO_2(NO_3)_2(tmma)](N,N',2,2\text{-tétraméthylmalonamide})$  dans la phase gazeuse et aqueuse et ont calculé une distance  $U_R-O_W$  d'environ 2,50 Å pour la première sphère de coordination et d'environ 4,6 Å pour la seconde sphère de coordination [56]. Craw *et al.* ont déterminé la structure et la stabilité des complexes nitrates et sulfates d'uranyle et de plutonyle en utilisant des calculs *ab-initio* [58]. La distance moyenne calculée entre l'uranyle et les molécules d'eau est de 2,49 Å et l'interaction entre ce cation et le nitrate est définie par une distance  $U_R-N_n$  de 3,04 Å (mono) et 2,95 Å (bi). Cependant, les résultats de Milan *et al.* [70] sont plus petits que ceux de Craw *et al.* avec une distance  $U_R-N_n$  de 2,54 Å (mono) et 2,44 Å (bi), en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Les calculs numériques de Rotzinger *et al.* ont déterminé une distance  $U_R-Cl$  de 3,28-4,88 Å [71]. A partir des simulations de dynamique moléculaire de Greathouse *et al.* [59], la distance obtenue entre l'atome uranium de l'ion uranyle et celui de l'oxygène des molécules est de 2,31-2,35 Å ( $OH^-$ ), 2,35-2,39 Å ( $CO_3^{2-}$ ), et 2,49-2,55 Å ( $H_2O$ ). La charge atomique de l'uranium a été étudiée par Guilbaud *et al.* [60, 61] pour obtenir une bonne structure d'hydratation de cinq molécules d'eau avec une distance  $U_R-O_W$  de 2,41 Å. Le nombre de molécules d'eau autour

de l'ion uranyle de Hagberg *et al.* [62] est égal à celui de Guilbaud *et al.* avec une distance  $U_R-O_W$  de 2,40 Å pour sa première sphère et 4,7 Å pour sa deuxième. L'interaction entre les uranyles est définie par une distance  $U_R-U_R$  de 3,88 Å qui a été vérifiée par les mesures expérimentales [30]. On trouve également dans la littérature d'autres études publiées sur les propriétés structurales des sels d'uranyle [41, 57, 63, 72], particulièrement, la combinaison des mesures expérimentales avec la méthode théorique [25, 31]. On a étudié également les simulations avec les extractants. Par exemple, Hirata *et al.* a lancé des simulations de dynamique moléculaire sur des systèmes composés d'ions uranyle et de lanthanides avec les extractants tétraméthyl-diglycolamide (TMDGA) dans la phase aqueuse et organique (méthanol) [10]. Ils ont trouvé que le TMDGA forme des complexes plus stables avec  $Eu^{3+}$  qu'avec  $UO_2^{2+}$  en phase organique. Les simulations de l'interface eau/huile ont été effectuées par Manori *et al.* [64] pour extraire  $UO_2(NO_3)_2$  par les molécules de tributylphosphate (TBP) dans la phase organique (hexane). Et l'extraction dans la solution de dodécane est étudié par Ye *et al.* avec chaque nitrate d'uranyle ayant été extrait par deux ou trois molécules de TBP [73]. D'un point de vue structural, ma thèse a pour but de déterminer l'hydratation de l'uranyle, du chlorure, du perchlorate et du nitrate à partir des simulations à dilution infinie. Les simulations de dynamique moléculaire à différentes concentrations ont également été effectuées pour comprendre les interactions de ces ions en phase aqueuse et aussi son influence sur les propriétés structurales.

Bien comprendre la structure des sels d'uranyle, leurs propriétés thermodynamiques et plus précisément leurs constantes d'association et leurs coefficients d'activité est crucial pour l'application des procédés d'extraction liquide-liquide. Plusieurs études expérimentales ont été menées sur les coefficients osmotiques et sur les activités des solutions de sels d'uranyle. De nombreuses données thermodynamiques peuvent également être consultées dans le rapport de l'OECD [74]. A notre connaissance, les premiers résultats de constante d'association avec des ions nitrate sont ceux de Betts *et al.* de  $0,21 \text{ L mol}^{-1}$  ( $UO_2NO_3^+$ ) [50]. Ces valeurs ont été calculées ensuite par Dunsmore *et al.* [75]. Ahrland a déterminé la constante d'équilibre de  $0,8 \text{ L mol}^{-1}$  ( $UO_2Cl^+$ ) et de  $0,5 \text{ L mol}^{-1}$  ( $UO_2NO_3^+$ ) à la température de  $20^\circ\text{C}$  [76]. Davies *et al.* ont calculé les constantes de dissociation des solutions d'uranyle à  $25^\circ\text{C}$  [77]. Les constantes de stabilité de l'uranyle dans la phase organique ont été déterminées par Day *et al.* à 10, 25 et  $40^\circ\text{C}$  [78]. Dans la littérature, les coefficients osmotiques et d'activité des solutions d'uranyle ont été déterminés par les mesures expérimentales [79–81]. Des approches théoriques ont également été utilisées pour les cal-

culs comme MSA [82] et BIMSA [83]. Cependant, aucun de ces résultats n'a été obtenu à partir de simulations de dynamique moléculaire ou Monte Carlo. D'un point de vue énergétique, l'objectif de cette étude est de calculer ces grandeurs thermodynamiques à partir des calculs moléculaires en se basant sur une méthodologie mise au point pour les lanthanides [11].

## 1.4 Méthodologie

Cette thèse a pour but de déterminer les propriétés d'hydratation et d'interaction des électrolytes d'uranyle en phase aqueuse et leurs propriétés thermodynamiques à partir d'une méthode théorique.

Une des méthodes de choix pour la caractérisation de ces solutions est la dynamique moléculaire classique. Elle donne les moyens de représenter les atomes et les molécules en prenant en compte l'agitation thermique. Cette agitation est indispensable pour une représentation pertinente des effets de solvation et d'interaction. Par conséquent, les données thermodynamiques peuvent être déterminées à partir de ces méthodes. Pour représenter les liaisons chimiques, les simulations basées sur une représentation analytique de l'énergie d'interaction entre les ions, moyennée sur les configurations du solvant (l'eau), offrent la possibilité de traiter un grand nombre d'atomes de façon explicite, et donc de rendre compte des molécules à étudier et le solvant l'entourant avec le même formalisme. Des simulations ont été réalisées sur des temps de l'ordre de quelques nanosecondes, autorisant l'étude de l'influence de la solvation sur la forme et le comportement des objets chimiques auxquels le chimiste s'intéresse. Le couplage de ces méthodes avec des techniques telles que celles regroupées sous le nom de « modèles gros-grains » – fondées sur les interactions entre paires d'ions avec un modèle de solvant implicite – permet ensuite d'accéder à des données thermodynamiques, comme les coefficients d'activité, indispensables pour la description de la thermodynamique dans les milieux concentrés.

Grâce à la dynamique moléculaire, nous avons décrit l'hydratation de l'uranyle, du chlorure, du perchlorate et du nitrate, et aussi les interactions ioniques dans la phase aqueuse. L'hydratation et les interactions ont été étudiés en fonction de la concentration pour déterminer son influence. Nous avons réalisé des simulations Umbrella Sampling pour décrire les forces d'interaction moyennes entre les ions qui s'appelle le potentiel McMillan-Mayer. Ce potentiel représente la force entre les ions en tenant compte du solvant. A partir de ces potentiels calculés, nous avons pu prédire les paramètres thermodynamiques de la

---

solution, comme la constante d'association et les coefficients osmotiques, que nous avons ensuite comparés aux grandeurs mesurées expérimentalement. La constante d'association est calculé par une intégrale généralisant la formule de Bjerrum. Les potentiels McMillan-Mayer ainsi obtenu sont validés et mis en œuvre dans une procédure d'équation intégrale afin de d'obtenir un modèle de type AMSA (Associated Mean Spherical Approximation) de la solution. C'est ce modèle (analytique, c'est à dire explicite) qui donne l'ensemble de propriétés thermodynamiques des ions (coefficients osmotiques) en fonction de la concentration. Il pourra être implémenté dans les codes de génie chimique.

# Chapitre 2

## Méthode

Dans ce chapitre, nous présentons la relation entre la thermodynamique statistique et celles des électrolytes. Nous présenterons ensuite les méthodes numériques de dynamique moléculaire. Après avoir mentionné les notions de théorie et les méthodes, nous montrerons comment obtenir les informations concernant les propriétés structurales des ions ainsi que leurs propriétés thermodynamiques.

Ce chapitre est basé sur plusieurs documents différents : les thèses, par exemple, *Etude des trications lanthanide en solution aqueuse par dynamique moléculaire* de M. Duvail [84], *Multi-scale modelling of ions in solution : from atomistic descriptions to chemical engineering* de J.J. Molina [85], *Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles* de B. Rotenberg [86], *Dynamique des ions en solution et aux interfaces : Modèles et Applications* de J-F. Dufrêche [87], *Simulations par dynamique moléculaire de la solvation et du comportement interfacial d'espèces hydrophobes : Application à l'hypothèse TATB et à l'extraction liquide/liquide de cations par le CO<sub>2</sub> supercritique* de R. Schurhammer [88], *Modélisation de l'interaction de l'ion uranyle à l'interface eau/Al(OH)<sub>3</sub> par la dynamique moléculaire quantique et classique* S. Lectez [89] ; et aussi des ouvrages, comme par exemple, *Simulation numérique en physique statistique* de P. Viot [90], *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions* de Barthel [91] et *Electrolyte Solutions* de Robinson [92].

### 2.1 Thermodynamique statistique

Un système macroscopique se compose des  $N$  particules identiques dans un volume  $V$ . L'état de ce système à un instant  $t$  est défini par toutes les positions  $\mathbf{r}_N$ , et toutes les moments  $\mathbf{p}_N$ . Ces paramètres sont la façon unique pour définir le mouvement des particules du système. Ces variables déterminent un point  $\Gamma = (\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$  dans un espace à

$6N$  dimensions. A l'évolution temporelle, ce point va tracer une courbe dans l'espace des phases, que l'on appelle trajectoire. Et cette trajectoire est déterminée par les équations du mouvement de Hamilton [93, 94]

$$\dot{\mathbf{r}}_N = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_N} \quad \dot{\mathbf{p}}_N = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_N} \quad (2.1)$$

où  $H$  est définie suivant

$$H = K_N + U_N \quad (2.2)$$

avec  $K_N$  l'énergie cinétique et  $U_N$  l'énergie potentielle.

L'état macroscopique le plus probable est celui qui correspond au plus grand nombre d'états microscopiques accessibles à l'équilibre thermodynamique. La mécanique statistique nous permet de relier les configurations microscopiques aux observables macroscopiques par des prises de moyenne appropriées pour déterminer des grandeurs thermodynamiques, structurales, et dynamiques. Dans un système macroscopique, la valeur de la propriété obtenue  $A(\Gamma)$  en fonction de la position et le moment des particules à l'instant  $t$  n'est pas intéressant en pratique. Mais, sa moyenne, qui est la propriété intrinsèque de ce système, l'est. Pour un temps de simulation suffisamment long, cette moyenne temporelle de  $A(\Gamma)$  ne dépend pas des conditions initiales (les positions et les moments de départ). Il y a deux façons pour mesurer cette valeur : la moyenne au cours du temps de la trajectoire  $\overline{A(\Gamma)}$  (méthode de Boltzmann) ou la moyenne des ensembles  $\langle A(\Gamma) \rangle$  (méthode de Gibbs). Si le système est ergodique, c'est-à-dire que la trajectoire de l'espace des phases, au cours de son évolution dans le temps, passe un nombre égal de fois sur chaque point de la surface énergie, ces deux moyennes sont équivalentes [95] :

$$\overline{A(\Gamma)} = \langle A(\Gamma) \rangle \quad (2.3)$$

### 2.1.1 Les ensembles thermodynamiques

Les ensembles thermodynamiques sont définis par un nombre restreint de grandeurs thermodynamiques : le nombre de particules  $N$ , le volume  $V$ , la température  $T$ , la pression  $P$ , et l'énergie totale  $E$ . Ainsi, les ensembles thermodynamiques fondamentaux sont les ensembles microcanonique  $NVE$ , canonique  $NVT$ , isotherme-isobare  $NPT$  et grand-canonique  $\mu VT$ .

#### L'ensemble microcanonique $NVE$

L'ensemble microcanonique est un ensemble isolé, en absence de forces extérieures, dans lequel le nombre de particules  $N$ , le volume  $V$  et l'énergie  $E$  sont constants. La

distribution statistique  $f(\Gamma) = D(\Gamma)/N$ , avec  $D(\Gamma)$  le nombre total de particules dans la région  $d\Gamma$  de  $\Gamma$ , est définie par

$$f(\Gamma) = \begin{cases} \text{constant} & \text{if } H(\Gamma) = E \\ 0 & \text{if } H(\Gamma) \neq E \end{cases} \quad (2.4)$$

La fonction de partition de cet ensemble est déterminée par

$$W = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\Gamma \delta(H(\Gamma) - E) \quad (2.5)$$

où  $h^{3N}$  est une mesure de « volume » de l'état particulier et le terme  $N!$  est nécessaire à corriger le comptage des états [93, 94]. Sa relation avec les propriétés thermodynamiques est l'entropie des systèmes en fonction de la fonction de partition [93]

$$S = k_B \ln W \quad (2.6)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. A partir de l'entropie, les autres quantités thermodynamiques sont facilement obtenues comme la température  $T$ , la pression  $P$ , et le potentiel chimique  $\mu$

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \\ \frac{1}{T} &= k_B \left( \frac{\partial \ln W}{\partial E} \right)_{N,V}, \quad \frac{P}{T} = k_B \left( \frac{\partial \ln W}{\partial V} \right)_{E,N}, \quad \frac{\mu}{T} = k_B \left( \frac{\partial \ln W}{\partial N} \right)_{E,V}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

### L'ensemble canonique $NVT$

L'ensemble canonique, avec un nombre de particule  $N$  et un volume  $V$  constants, n'est plus un système isolé. Il est en contact avec un réservoir de chaleur ou thermostat (température  $T$ ) avec lequel l'ensemble échange de l'énergie. Ce système et le thermostat sont alors considérés dans l'ensemble microcanonique. Cette approximation permet de montrer que l'énergie suit une statistique de Boltzmann, et donc que l'ensemble statistique utilisé est l'ensemble  $NVT$ . La fonction de probabilité  $f(\Gamma)$  est donnée par la distribution de Boltzmann [94] :

$$f(\Gamma) \sim \exp(-\beta H(\Gamma)) \quad (2.8)$$

Alors la fonction de partition canonique  $Q$  est

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\Gamma \exp(-\beta H(\Gamma)) \quad (2.9)$$

En assurant la liaison avec la thermodynamique, le potentiel associé est l'énergie libre de Helmholtz  $F$  [94]

$$F = -k_B T \ln Q \quad (2.10)$$

Les intégrations des moments  $Q_N$  peuvent être réalisées de manière analytique, ce qui donne un facteur  $(2\pi m k_B T)^{1/2}$  pour chacun des degrés de liberté  $3N$ , où  $m$  est la masse de la particule. Ceci permet alors de réécrire la fonction de partition comme

$$Q = \frac{1}{N!} \frac{Z_N}{\Lambda^{3N}} \quad (2.11)$$

où  $\Lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$  est la longueur d'onde thermique de Broglie d'une particule de masse  $m$ , et  $Z_N$  est l'intégration configurationnelle

$$Z_N = \int \exp(-\beta V_N) dr^N \quad (2.12)$$

Si  $V_N = 0$ , cette intégration vaut

$$Z_N = \int \dots \int dr_1 \dots dr_N = V^N \quad (2.13)$$

A partir de l'énergie libre  $F$ , l'entropie  $S$ , la pression  $P$ , le potentiel chimique  $\mu$ , et l'énergie interne  $U = F + TS$  peuvent être obtenus

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (2.14)$$

$$S = k_B \ln Q + k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad P = k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$$

$$\mu = k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T}, \quad U = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

### L'ensemble isobare-isotherme $NPT$

A partir de l'ensemble canonique, on ouvre ces systèmes pour changer leur volume. Cet ensemble échange l'énergie avec le thermostat et aussi le volume avec le barostat. On considère que le système total (ensemble + thermostat + barostat) est isolé et peut être décrit par l'ensemble microcanonique. Alors, on ajoute un multiplicateur supplémentaire de Lagrange sous la forme  $\gamma = \beta PV$ , avec  $P$  est la pression du réservoir [94, 96]

$$f(\Gamma, V) \sim \exp(-\beta(H(\Gamma) + PV)) \quad (2.15)$$

La fonction de partition  $\Delta$  de cet ensemble est

$$\Delta = \frac{\beta P}{N! h^{3N}} \int dV \exp(-\beta PV) \int d\Gamma \exp(-\beta H(\Gamma)) \quad (2.16)$$

A partir de cette fonction de partition, l'énergie libre de Gibbs  $G$  est obtenue par

$$G = -k_B T \ln \Delta \quad (2.17)$$

Alors, l'entropie  $S$ , le volume moyen  $V$  et le potentiel chimique  $\mu$  peuvent être dérivés

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP + \mu dN \quad (2.18) \\ S &= k_B \ln \Delta + k_B T \left( \frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)_{N,P}, \quad V = -k_B T \left( \frac{\partial \ln \Delta}{\partial P} \right)_{N,T}, \quad \mu = -k_B T \left( \frac{\partial \ln \Delta}{\partial N} \right)_{P,T} \end{aligned}$$

### L'ensemble grand-canonique $\mu VT$

A partir de l'ensemble canonique, ces systèmes sont capable d'échanger leurs particules et leurs énergies entre eux, on obtient alors l'ensemble grand-canonique. Cet ensemble interagit avec un réservoir de chaleur en échangeant de l'énergie et des particules. Mais, le nombre total de cet ensemble est fixe, on ajoute un multiplicateur supplémentaire de Lagrange  $\gamma = \beta\mu$ . Ce nouveau paramètre est lié directement au potentiel chimique du réservoir  $\mu$  qui est le même pour tous les systèmes à l'équilibre. Donc, la distribution de probabilité de cet ensemble est

$$f(\Gamma, N) \sim \exp(-\beta(H(\Gamma) - \mu N)) \quad (2.19)$$

Alors, la fonction de partition  $\Xi$  est définie par

$$\Xi = \sum_N \frac{1}{N!} \frac{\exp(N\beta\mu)}{h^{3N}} \int d\Gamma \exp(-\beta H(\Gamma)) = \sum_N \frac{z^N}{N!} Z_N \quad (2.20)$$

avec  $z = \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3}$  qui est l'activité du système. Les paramètres thermodynamiques sont calculés à partir du grand-potentiel  $\Omega$ [94]

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi \quad (2.21)$$

Les autres paramètres thermodynamiques comme l'entropie  $S$ , la pression  $P$ , le nombre des particules  $N$  et l'énergie libre de Helmholtz  $F$  peuvent être calculés

$$\begin{aligned} d\Omega &= -SdT - Nd\mu - PdV \\ S &= k_B \ln \Xi + k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V,\mu}, \quad N = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T}, \quad P = -k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{V,T} \\ F &= \Omega + N\mu \quad (2.22) \end{aligned}$$

## 2.1.2 Fonction de distribution

### Distribution et la densité de $n$ particules

Considérons un système décrit par  $N$  particules ayant un volume  $V$  (la densité moyenne  $\rho = N/V$ ) à la température  $T$  (avec  $\beta = 1/k_B T$ ). En accordant à la distribution de Gibbs, la probabilité de trouver  $n$  particules particulières, dans un système avec  $N$  particules, ayant des positions  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$  est

$$P^n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{Z_N} \int \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}^{N-n} \quad (2.23)$$

Cette probabilité  $P^n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  est indépendante du reste des particules  $N-n$  du système. Elle est calculée en intégrant la distribution de probabilité  $f(\Gamma)$  dans l'espace de phase au-dessus des degrés de libertés non pertinents. Alors, la densité de  $n$  particules est définie comme [97]

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}^{N-n} \quad (2.24)$$

La fonction de distribution de  $n$  particules peut être écrite en fonction de la densité

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i)} \quad (2.25)$$

### La fonction de distribution radiale

Les densités de particules définies par l'équation (2.24) sont également exprimables en terme de fonction  $\delta$  de la position dans une forme qui est très commode à des fins ultérieures. D'après la définition d'une fonction  $\delta$ , il s'ensuit que [97]

$$\begin{aligned} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \rangle &= \frac{1}{Z_N} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \exp(-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}^N \\ &= \frac{1}{Z_N} \int \dots \int \exp(-\beta U_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (2.26)$$

La moyenne d'ensemble (Eq.2.26) est une fonction de la coordonnée  $\mathbf{r}$  mais est indépendante de l'étiquette de particules (ici prise égale à 1). Une somme sur toutes les étiquettes de particules est donc égale à  $N$  fois la contribution d'une ou de chaque particule. En comparant avec l'équation (2.24), on montre alors que

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (2.27)$$

Cette fonction représente la moyenne de l'ensemble de la densité d'un corps. De la même manière, on calcule la fonction à deux corps :

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (2.28)$$

Si le système est homogène et isotrope, la norme de la densité de deux particules est la fonction de distribution radiale  $g(r)$ . Cette fonction de distribution radiale joue un rôle très important dans la théorie des liquides :

1. Si l'énergie potentielle du système est additive, les propriétés thermodynamiques peuvent être obtenues comme des intégrales sur le  $g(r)$ ,
2. les  $g(r)$  sont directement liées, par transformée de Fourier, aux facteurs de structure  $S(k)$  obtenus à partir d'expériences de diffusion.

### 2.1.3 Les fonctions thermodynamiques

A partir de la fonction de distribution radiale, on peut obtenir facilement les fonctions thermodynamiques comme l'énergie totale  $U$ , la pression  $p$ , le coefficient viriel  $B$  et la compressibilité isotherme  $\chi_T$ .

#### L'énergie totale

Dans un système avec  $N$  particules, on a des paires moléculaires  $(i,j)$ . Ces deux particules interagissent entre elles par un potentiel  $v(\mathbf{r})$ , où  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . La moyenne d'énergie potentielle du système est la somme d'énergie des paires

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \left\langle \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r}) \right\rangle = \left\langle \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle = \rho^2 \sum_i \int d\mathbf{r}_i \int v(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{N^2}{V} \int v(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Donc l'énergie totale est

$$\frac{U}{Nk_B T} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2k_B T} \int v(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}, \rho, T) d\mathbf{r} \quad (2.30)$$

#### La pression

A partir de l'équation (2.14), on a

$$P = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (2.31)$$

avec

$$Z = \exp(-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)) \int_0^V d\mathbf{r}_1 \dots \int_0^V d\mathbf{r}_N \quad (2.32)$$

Dans notre système, les coordonnées peuvent changer selon  $x' = V^{1/3}x$ ,  $y' = V^{1/3}y$ , et  $z' = V^{1/3}z$  alors la distance entre les particules  $r_{ij} = V^{1/3}r_{ij}'$

et

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_{N,T} = NV^{N-1} \exp(-\beta U) \int_0^1 dr'_1 \dots \int_0^1 dr'_N - \frac{V^N}{k_B T} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \exp(-\beta U) dr'_N \frac{\partial U}{\partial V} \quad (2.33)$$

avec

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \sum_{i \neq j} \frac{dv(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{dr_{ij}}{dV} \quad (2.34)$$

On remplace  $\partial \ln Z_N / \partial V = Z_N^{-1} \partial Z_N / \partial V$  et la moyenne de la somme des paires par l'intégrale de  $g(r)$ . Finalement, on obtient l'équation de la pression ou l'équation d'état en fonction de  $g(r)$

$$\frac{P}{k_B T} = \rho - \frac{\rho^2}{6k_B T} \int_0^\infty r \frac{dv}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.35)$$

### Les coefficients viriels

A partir de l'expansion du viriel

$$\frac{P}{k_B T} = \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 + \dots \quad (2.36)$$

et de l'équation de la pression (2.35), on obtient les coefficients de viriel

$$B_n(T) = -\frac{1}{6k_B T} \int_0^\infty r \frac{dv}{dr} g_n(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.37)$$

Ce paramètre est utilisé pour déterminer la taille des paires ioniques en solution.

### La compressibilité

On a  $\langle (\Delta V)^2 \rangle = k_B T V \chi_T$  avec la compressibilité isotherme  $\chi_T$ , et on obtient  $\Delta N = \Delta V / \rho$  à partir de l'ensemble grand-canonique, alors

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{N} = k_B T \rho \chi_T \quad (2.38)$$

D'autre part, on a aussi

$$S(0) = \frac{1}{\langle N \rangle} \left\langle \sum_i \sum_j e^0 \right\rangle = \frac{\langle N^2 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} + \langle N \rangle \quad (2.39)$$

et

$$S(0) = 1 + \rho \int g(r) dr \quad (2.40)$$

Donc

$$\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{\langle N\rangle} + \langle N\rangle = 1 + \rho \int g(r)dr \quad (2.41)$$

On obtient alors

$$\langle N\rangle = \rho \int dr \quad (2.42)$$

$$S(0) = 1 + \rho \int (g(r) - 1)dr = \rho k_B T \chi_T \quad (2.43)$$

où  $h(r) = g(r) - 1$  est appelé la fonction de corrélation de paire totale.

### 2.1.4 Les fonctions intégrales

A partir de l'expansion diagrammatique [97, 98], la relation entre les fonctions de distribution et le potentiel d'interaction est exprimé par

$$\ln[g(r)] = -\beta v(r) + h(r) - c(r) \quad (2.44)$$

où  $h(r)$  est la fonction de corrélation totale qui est liée à la fonction de corrélation par  $g(r) = 1 + h(r)$ .  $c(r)$  est la fonction de corrélation directe proposée par Ornstein et Zernike [97] :

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(r)h(r)dr \quad (2.45)$$

Cependant, cette équation contient deux inconnues. Il est donc nécessaire d'ajouter une seconde équation, dite relation de fermeture, pour les déterminer. Cette équation est approximative et permettra la résolution du système. Plusieurs approches ont été proposées comme Mean-Spherical Approximation (MSA) [99–102], Hypernetted Chain (HNC) [103], et Percus-Yevick (PY) [94, 104].

#### Mean-Spherical Approximation (MSA)

Pour les systèmes avec les potentiels à courte et à longue distance, l'approche MSA donne [99–102]

$$\begin{cases} g(r) = 0 & r < \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ c(r) = -\beta V(r) & r > \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \end{cases} \quad (2.46)$$

L'idée de MSA est de garder la fonction de corrélation directe  $c(r)$  pour tout  $r \rightarrow \infty$ . Mais, à courte distance, cela est faux en raison de la répulsion. Alors, on considère que les particules ne peuvent pas s'interpénétrer si leur distance est trop proche. L'avantage de MSA est d'admettre une solution analytique pour de nombreux potentiels. En particulier, pour les interactions coulombiennes, les solutions d'électrolytes peuvent être décrites en solvant continu en utilisant le modèle primitif (sphères dures chargées).

### Equation d'hyperchaine (HNC - Hypernetted Chain)

Pour les systèmes avec les potentiels à longue distance, l'approche HNC donne une relation entre  $h(r)$ ,  $g(r)$ ,  $c(r)$  et le potentiel d'interaction  $v(r)$  [103]

$$g(r) = \exp(-\beta v(r) + h(r) - c(r)) \quad (2.47)$$

La résolution est traitée numériquement dans le cas du modèle primitif. On obtient le  $g(r)$  en écrivant l'équation d'Ornstein-Zernicke dans l'espace de Fourier. Cependant, si le système est fortement chargé et si la taille des particules est petite, l'algorithme de cette résolution peut ne pas converger.

### Equation de Percus-Yevick

Pour des systèmes pour lesquels les potentiels à courte distance sont très répulsifs, la solution de Percus-Yevick peut décrire leurs propriétés thermodynamiques et structurales [94, 104]. Cette équation de Percus-Yevick est la suivante

$$g(r) = \exp(-\beta v(r))[1 + h(r) - c(r)] \quad (2.48)$$

Dans le modèle de sphères dures, la relation de Percus-Yevick est adaptée et conduit à un bon résultat pour calculer des interactions répulsives à courte portée [105–107]. On obtient donc une solution analytique dans le cas du fluide de sphères dures. Cependant, cette approche n'est pas adaptée pour les milieux chargés.

## 2.2 Thermodynamiques des Electrolytes

### 2.2.1 Propriétés thermodynamiques

#### Fonctions énergétiques

Les solutions d'électrolytes sont des systèmes en une seule phase avec  $N$  composants. Son énergie interne s'écrit en fonction des variables  $V$  (volume),  $S$  (entropie) et  $n_i$ . Les

autres grandeurs s'obtiennent par les transformations de Legendre

$$dU = -PdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.49)$$

$$dH = VdP + TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.50)$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.51)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.52)$$

$$0 = -VdP + SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.53)$$

On note ici l'enthalpie  $H$ , l'énergie de Helmholtz  $F$ , l'énergie de Gibbs  $G$ , la pression  $P$ , la température  $T$ , le potentiel chimique  $\mu_i$  et l'équation Gibbs-Duhem (dernière équation).

### Propriétés thermodynamiques

Dans la phase aqueuse, l'énergie de Gibbs des solutions électrolytes est

$$dG = Vdp - SdT + \mu_w dn_w + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.54)$$

où les indices  $w$  et  $i$  représentent l'eau (solvant) et les ions (soluté). L'activité d'un composant  $i$  notée  $a_i$  s'écrit

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^o = k_B T \ln a_i \quad (2.55)$$

On note  $a_i = m_i \gamma_i$  avec le coefficient d'activité  $\gamma_i$  à l'échelle molale et la concentration molale (ou molalité) des ions  $m_i$ . Donc, pour un électrolyte on a

$$\mu_S = \mu_S^o + k_B T \ln a_i = \mu_i^o + k_B T \ln m_i + k_B T \ln \gamma_i \quad (2.56)$$

Si la réaction de dissolution de l'électrolyte est :



l'activité vaut

$$a_S = m_S \gamma_S = (m_C \gamma_C)^{\nu_1} (m_A \gamma_A)^{\nu_2} = (\nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2}) m^{\nu_1 + \nu_2} \gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \quad (2.58)$$

avec  $\nu_i$  les coefficients stœchiométriques de la réaction et  $\nu = \nu_1 + \nu_2$  la molécularité des ions. Pour simplifier, on introduit le coefficient d'activité moyen  $\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma^{\nu} = \gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2}$  et la concentration molale moyenne  $m_{\pm}^{\nu} = (\nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2}) m^{\nu}$ . Alors, on a :

$$a_S = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^{\nu} = (m_{\pm} \gamma)^{\nu} \quad (2.59)$$

L'activité de l'eau est calculée par les méthodes expérimentales à partir du coefficient osmotique molal noté  $\phi$

$$\ln a_w = -\nu m M_w \phi \quad (2.60)$$

avec  $M_w$  la masse molaire de l'eau.

La pression osmotique  $\Pi$  est obtenue par

$$\Pi = \frac{\nu N_A k_B T M_w}{\bar{V}_w} \phi m \quad (2.61)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $\bar{V}_w$  est le volume molal partiel.

En pratique, on a les trois coefficients d'activité moyens (en molal  $\gamma_{\pm}$ , en molaire  $y_{\pm}$  et en fraction molaire  $f_{\pm}$ ) qui correspondent à trois échelles différentes. Il est nécessaire de convertir ces coefficients d'une échelle à une autre pour faciliter le calcul des propriétés thermodynamiques. Ces relations sont

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm}(1 + \nu M_w m) \quad (2.62)$$

$$f_{\pm} = y_{\pm} \frac{\rho + c(\nu M_w - M_S)}{\rho_o} \quad (2.63)$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{\rho - c M_S}{\rho_w} y_{\pm} = \frac{c}{m \rho} y_{\pm} \quad (2.64)$$

$$y_{\pm} = (1 + m M_S) \frac{\rho_w}{\rho} \gamma_{\pm} = \frac{m \rho_w}{c} \gamma_{\pm} \quad (2.65)$$

avec la masse molaire du soluté  $M_S$ .

A partir de l'équation Gibbs-Duhem, on a

$$\phi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m d(\ln \gamma_{\pm}) \quad (2.66)$$

soit

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi - 1 + \int_0^m dm \frac{\phi - 1}{m} \quad (2.67)$$

Comme cela a déjà été souligné, les mesures expérimentales du coefficient osmotique et les valeurs déterminées par les différents modèles ne sont pas exprimées rigoureusement dans le même système de référence. Le modèle théorique présente un état de référence différent de celui des mesures expérimentales. La structure théorique est exprimée par rapport à l'échelle McMillan-Mayer, où le potentiel chimique du solvant est fixé, tandis que les résultats expérimentaux sont relatifs à l'échelle Lewis-Randall, où celui-ci n'est pas fixé. La relation du coefficient osmotique théorique (McMillan-Mayer) en fonction de celui expérimental (Lewis-Randal) est

$$\phi^{\text{LR}} = \phi^{\text{MM}}(1 - c \bar{V}_s) \quad (2.68)$$

avec  $c$  la concentration molaire du sel et  $\bar{V}_s$  le volume partiel molaire de solution. Ce volume est calculé selon la procédure suivante. D'abord, on utilise la définition de la densité de masse

$$V = \frac{m_s}{\rho} = \frac{n_w M_w + n_s M_s}{\rho} \quad (2.69)$$

avec  $m_s$  la masse et  $\rho$  la masse volumique de la solution.  $\bar{V}$  s'écrit

$$\bar{V} = \frac{V}{n_w M_w} = \frac{1 + m M_s}{\rho} \quad (2.70)$$

La densité est calculée par :

$$\rho = \frac{m_s}{V} = \frac{1 + m M_s}{\bar{V}} \quad (2.71)$$

A partir la définition du volume partiel molaire, on a

$$\bar{V}_s = \frac{\partial V}{\partial n_s} = \frac{\partial \frac{V}{n_w M_w}}{\partial \frac{n_s}{n_w M_w}} = \frac{\partial \bar{V}}{\partial m} \quad (2.72)$$

Finalement, on obtient

$$\bar{V}_s = \frac{\partial \bar{V}}{\partial m} = \frac{(1 + m M_s)' \rho - (1 + m M_s) \rho'}{\rho^2} \quad (2.73)$$

$$= \frac{M_s}{\rho} - \frac{1 + m M_s}{\rho^2} \rho' \quad (2.74)$$

La masse volumique de la solution est définie en fonction de la molalité

$$\rho = \rho_o + A_1 m + A_2 m^{1.5} \quad (2.75)$$

où  $\rho_o = 0.997047 \text{ kg dm}^{-3}$  est la densité de l'eau pure [108],  $A_1$  et  $A_2$  sont les constants correspondant à chaque soluté.

### 2.2.2 Modèle chimique : Debye-Hückel et association

L'élaboration du calcul du coefficient d'activité repose sur les travaux de Debye et de Hückel. Ces deux auteurs ont développé les bases théoriques des systèmes ioniques. Dans leur démarche, Debye et Hückel interprètent une solution électrolytique en posant certaines hypothèses :

- seules les forces coulombiennes sont prises en considération; les interactions moléculaires du type van der Waals intervenant à des distances beaucoup plus courtes sont négligées,

- l'électrolyte est complètement ionisé et dissocié à toute concentration,

-la permittivité relative de la solution est celle du solvant pur ; ses variations avec la concentration sont donc négligées ; le solvant est un continuum caractérisé par une constante diélectrique  $\epsilon_r$ ,

-les ions sont considérés comme des sphères rigides, donc non polarisables, dont la charge engendre un champ électrique à symétrie sphérique,

-l'énergie d'interaction électrostatique est faible vis-à-vis de celle liée à l'agitation thermique dans la solution. L'énergie potentielle électrique d'un ion est donc négligeable par rapport à son énergie thermique :  $z_i e v_i(r) \ll k_B T$ .

### Potentiel de Debye-Hückel

Le modèle chimique des solutions d'électrolytes à concentration faible modélise les ions  $n_i$  par des sphères dures chargés  $ez_i$  dans un milieu homogène et isotrope de permittivité relative  $\epsilon_r$ . La concentration de charge  $\rho(r)$  à la distance  $r$  autour de  $i$  est :

$$\rho_i(r) = \sum_{i=1}^k ez_i \rho_i g_{ij}(r) \quad (2.76)$$

En utilisant l'équation Poisson

$$-\epsilon_o \epsilon_r \text{div grad } v_i(r) = \rho_i(r) \quad (2.77)$$

On peut calculer les distributions  $g_{ij}(r)$  et les propriétés thermodynamiques. On note

$$\kappa^2 = \frac{N_A e^2}{\epsilon_o \epsilon_r k_B T} \sum_i c_i z_i^2 \quad (2.78)$$

dans laquelle,  $c_i$  est la concentration molaire d'ion  $i$  dans la solution.

### Le coefficient d'activité

Selon les références de Girault *et al* et Barthel *et al* [91, 109], le calcul de coefficient d'activité molaire d'un seul ion est alors

$$\ln y'_\pm = -\frac{(ez_i)^2}{8\pi\epsilon_o\epsilon_r k_B T} \frac{\kappa}{1 + \kappa R_{ij}} = -\frac{\kappa q}{1 + \kappa R_{ij}} \quad (2.79)$$

où  $R_{ij}$  est la distance de moindre approche entre  $i$  et  $j$

$$y'_\pm = \exp\left[-\frac{\kappa q}{1 + \kappa R_{ij}}\right] \quad (2.80)$$

En remplaçant  $\kappa$  par l'expression (2.78) et en passant aux logarithmes népériens, on obtient

$$\ln y'_\pm = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad (2.81)$$

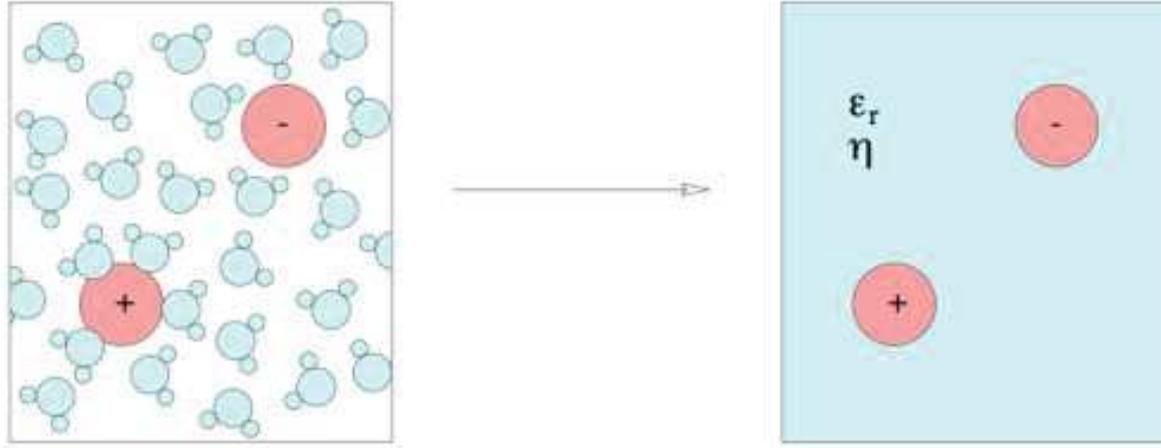


FIGURE 2.1 – Modélisation en solvant continu d'une solution aqueuse d'électrolytes (figure issue de la référence [87])

où  $A = 0,509 \text{ mol}^{-1/2} \text{ L}^{1/2}$  et  $B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1/2} \text{ L}^{-1/2} \text{ m}^{-1}$  sont les constantes pour l'eau à  $25^\circ\text{C}$  [109];  $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$  est la force ionique dans l'échelle des concentrations; et  $a$  peut en fait être considérée comme une distance inter-ionique moyenne. Le terme  $(-Az_i^2 \sqrt{I})$  représente les effets de la force coulombienne à longue distance. Et le dénominateur  $(1 + aB\sqrt{I})$  montre les interactions à courte distance entre les ions ayant des sphères non-déformables de mêmes rayons.

A concentration très diluée, le terme  $(aB\sqrt{I})$  est négligeable. L'équation (2.81) devient alors

$$\ln y'_\pm = -z_i^2 A \sqrt{I} \quad (2.82)$$

Cette équation présente la limite de Debye-Hückel acceptable à dilution élevée. A haute concentration, les coefficients d'activité peuvent être modélisé par la théorie MSA généralisant Debye-Hückel (Fig. 2.1).

### La constante d'association

Si l'électrolyte est chargé ou de petite taille, on observe des configurations des paires ioniques avec le solvant (S) de type  $[C^{z+}A^{z-}]$  (Contact Ion Pair - CIP),  $[C^{z+}SA^{z-}]$  (Solvent shared Ion Pair - SIP),  $[C^{z+}SSA^{z-}]$  (Solvent Separated Ion Pair - SSIP). Une troisième espèce, la paire, doit donc être considérée explicitement. La loi d'action des masses est :

$$K^{(c)} = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 c} \frac{1}{(y'_\pm)^2} \quad (2.83)$$

On a la relation suivante entre les deux échelles de molarité  $K^{(c)}$  et de molalité  $K^{(m)}$  :

$$K^{(m)} = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 m} \frac{1}{(\gamma'_{\pm})^2} = K^{(c)} d_w \quad (2.84)$$

avec  $d_w$  la densité du solvant (l'eau). Molina *et al.* [110] ont montré que

$$K^{(c)} = 4\pi N_A \int_0^R r^2 \exp\left(\frac{-V_{ij}^{MM}}{k_B T}\right) dr \quad (2.85)$$

avec  $R$  la distance maximale définissant la paire et  $V_{ij}^{MM}$  le potentiel moyenné sur le solvant entre  $i$  et  $j$ . La constante  $K^{(c)}$  peut donc se calculer par intégration de  $P(r) = 4\pi N_A r^2 \exp\left(\frac{-V_{ij}^{MM}}{k_B T}\right)$  suivant

$$K^{(c)} = \int_0^R P(r) dr \quad (2.86)$$

### 2.2.3 La théorie McMillan-Mayer

Le Hamiltonien d'un système comprenant à la fois des particules moléculaires de solvant et des solutés traduit les interactions entre les différents constituants :

$$H = \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V_i(\{\mathbf{r}_i\})}_{\text{soluté}} + \underbrace{\sum_w \frac{p_w^2}{2m_w} + V_w(\{\mathbf{r}_w\})}_{\text{solvant}} + \underbrace{V_{w/i}(\{\mathbf{r}_w, \mathbf{r}_i\})}_{\text{solvant/soluté}} \quad (2.87)$$

Le solvant est ici indexé par la lettre  $w$  (water-eau). Les particules de soluté  $i$  sont des ions, et les positions du solvant et des ions sont  $\mathbf{r}_w$  et  $\mathbf{r}_i$ . Mac Millan et Mayer ont proposé de ne s'intéresser qu'aux variables associées aux solutés [111]. Cette méthode a pour but de réduire l'espace des phases de  $\{\mathbf{r}_w, \mathbf{p}_w, \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$  à  $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ . Afin de pouvoir faire librement varier le nombre de particules, la fonction de partition du système se place dans l'ensemble grand-canonique [94, 97, 112] :

$$\Xi(T, V, \mu_w, \mu_i) = \sum_{N_w, N_i} \frac{\exp(\beta \mu_w N_w + \beta \mu_i N_i)}{N_w! N_i! \lambda_w^{3N_w} \lambda_i^{3N_i}} \int \dots \int \exp(-\beta V(\{\mathbf{r}_w, \mathbf{r}_i\})) d\mathbf{r}_w^{N_w} d\mathbf{r}_i^{N_i} \quad (2.88)$$

où  $T$  est la température et  $V$  est le volume du système,  $\mu_w$  ou  $\mu_i$  et  $N_w$  ou  $N_i$  sont respectivement les potentiels chimiques et les nombres de particules du solvant (eau) ou du soluté. Le potentiel d'interaction total  $V(\{\mathbf{r}_w, \mathbf{r}_i\})$  est la somme de  $V_w(\{\mathbf{r}_w\})$ ,  $V_i(\{\mathbf{r}_i\})$ , et  $V_{w/i}(\{\mathbf{r}_w, \mathbf{r}_i\})$ . Les longueurs d'onde de De Broglie associées au solvant et au soluté, qui sont obtenues par intégration sur les positions, sont  $\lambda_w$  et  $\lambda_i$ .

Pour une particule de masse  $m$ , la longueur d'onde de De Broglie correspondante est  $\frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$  (avec  $h$  est la constante de Planck). Alors, on obtient

$$\Xi(T, V, \mu_w, \mu_i) = \sum_{N_w, N_i} \frac{z_i^{N_i} z_w^{N_w}}{N_i! N_w!} \int \dots \int \exp(-\beta V(\{\mathbf{r}_w, \mathbf{r}_i\})) d\mathbf{r}_w^{N_w} d\mathbf{r}_i^{N_i} \quad (2.89)$$

où  $z_i$  et  $z_w$  sont les fugacités du soluté et du solvant.

La méthode de Mac Millan et Mayer consiste à séparer cette fonction de partition en deux termes de solvant et de soluté :

$$\Xi(T, V, \mu_w, \mu_i) = \sum_{N_w} \frac{z_w^{N_w}}{N_w!} \int \dots \int \exp(-\beta V(\{\mathbf{r}_w, \mathbf{r}_i\})) d\mathbf{r}_w^{N_w} \sum_{N_i} \frac{z_i^{N_i}}{N_i!} \int \dots \int d\mathbf{r}_i^{N_i} \quad (2.90)$$

Dans cette expression, le premier terme est la fonction de partition du solvant pur. On considère le terme d'intégration sur l'espace des phases du solvant comme un potentiel effectif agissant entre les particules de soluté. On obtient ainsi finalement

$$\Xi(T, V, \mu_w, \mu_i) = \Xi_{pur}(T, V, \mu_w) \times \Xi_{MM}(T, V, a) \quad (2.91)$$

avec  $\Xi_{pur}(T, V, \mu_w)$  la fonction de partition du solvant pur pour le même potentiel chimique  $\mu_w$  que dans la solution. Donc, cette fonction est obtenue en prenant  $\Xi(T, V, \mu_w, \mu_i = -\infty)$ . La fonction de partition de McMillan-Mayer  $\Xi_{MM}(T, V, a)$  s'écrit formellement comme celle d'un fluide simple (sans le solvant)

$$\Xi_{MM}(T, V, a) = \sum_{N_i} \frac{a_i^{N_i}}{N_i!} \int \dots \int \exp(-\beta V^{MM}(\{\mathbf{r}_i\})) d\mathbf{r}_i^{N_i} \quad (2.92)$$

Le potentiel effectif entre les particules de soluté est définie par

$$V^{MM}(\{\mathbf{r}_i\}) = -k_B T \ln g_{N_i}(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.93)$$

où  $g_{N_i}(\{\mathbf{r}_i\})$  est la fonction de corrélation à  $N_i$  corps du soluté dans la limite  $z \rightarrow 0$ , c'est à dire quand le soluté est infiniment dilué.

En solution, l'activité  $a_i$  est une fugacité effective définie par

$$a_i = z_i \lim_{x \rightarrow 0} \frac{C_i}{z_i} \quad (2.94)$$

avec  $C_i$  est la concentration molaire du soluté. Son potentiel chimique est calculé ainsi

$$\begin{aligned} \mu_i &= 3k_B T \ln \lambda_i + k_B T \ln z_i \\ &= 3k_B T \ln \lambda_i + k_B T \ln \gamma_i + k_B T \ln a_i \end{aligned} \quad (2.95)$$

$$\text{avec} \quad \gamma_i = \lim_{z_i \rightarrow 0} \frac{z_i}{C_i} \quad (2.96)$$

Les grandeurs thermodynamiques de la solution peuvent être calculées grâce à la formule précédente. Le grand potentiel  $\Omega$  est

$$\begin{aligned}\Omega &= -k_{\text{B}}T \ln \Xi(T, V, \mu_w, \mu_i) \\ &= -k_{\text{B}}T \ln \Xi_{\text{pur}}(T, V, \mu_w) - k_{\text{B}}T \ln \Xi_{\text{MM}}(T, V, a) \\ &= \Omega_{\text{pur}} + \Omega_{\text{MM}}\end{aligned}\tag{2.97}$$

Cette expression montre que  $\Omega$  est déterminé à partir du grand potentiel du solvant pur et de celui calculé par la fonction de partition de McMillan-Mayer. Les différentes grandeurs d'équilibre sont calculées selon les identités thermodynamiques habituelles. S'il y a plusieurs espèces de soluté  $i$ , on a :

$$d\Omega = -SdT - N_w d\mu_w - \sum_i N_i d\mu_i - PdV\tag{2.98}$$

en utilisant l'indice  $w$  pour le solvant. La pression de solution  $P = P_w + P_{\text{osm}}$  avec  $P_w$  est la pression du solvant pur en équilibre avec la solution, et  $P_{\text{osm}}$  est obtenue par la fonction de partition de soluté. Elle s'appelle la pression osmotique, parce que c'est la différence entre la pression de la solution et celle du solvant pur.

Cependant, les résultats obtenus par la fonction de partition de soluté ne sont pas directement ceux qu'on mesure expérimentalement. Car le potentiel chimique du solvant est constant, donc, il est nécessaire de trouver une conversion. Il y a plusieurs méthodes de conversion proposées, principalement par Friedman [113, 114] et Krienke *et al.* [115]. Notre approche a été présentée dans la section 2.2.1. La figure 2.2 représente la différence entre Lewis-Randall(LR) et McMillan-Mayer(MM).

En pratique, le potentiel McMillan-Mayer  $V_{ij}^{\text{MM}}$  est la somme du potentiel coulombien et du potentiel à courte distance  $V_{ij}^{\text{SR}}$

$$V_{ij}^{\text{MM}} = V_{ij}^{\text{Coulomb}} + V_{ij}^{\text{SR}}\tag{2.99}$$

La relation entre la fonction de partition de l'ensemble grand-canonique et la pression osmotique du système est

$$\Xi(V_{ij}^{\text{MM}}) = \exp(\beta P_{\text{osm}} V)\tag{2.100}$$

A partir de cette relation, on peut calculer le coefficient osmotique de la solution d'électrolyte à l'échelle McMillan-Mayer selon cette équation :

$$\phi^{\text{MM}} = \frac{P_{\text{osm}}}{\rho k_{\text{B}} T}\tag{2.101}$$

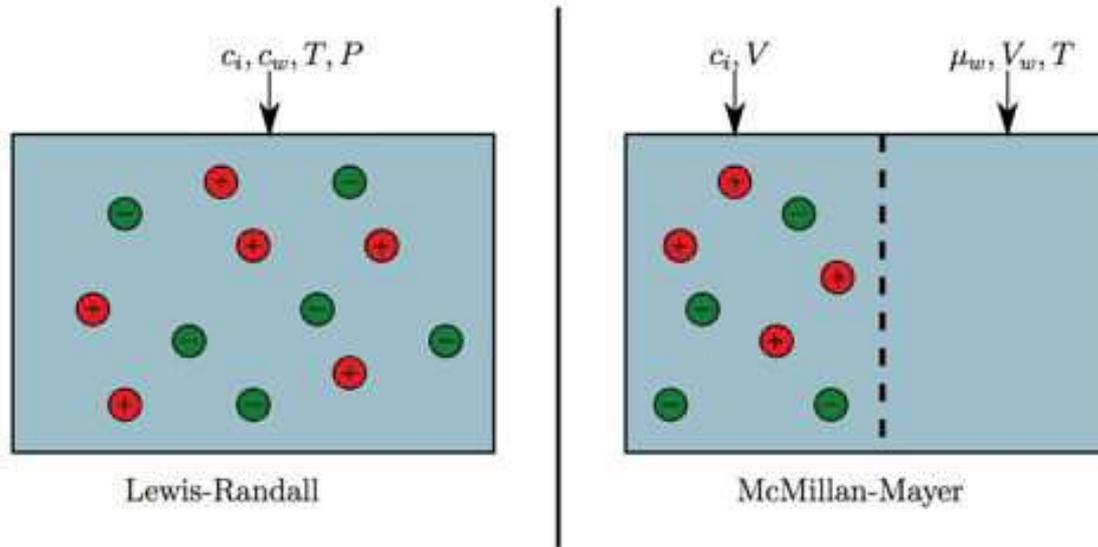


FIGURE 2.2 – Différence entre Lewis-Randall et McMillan-Mayer (figure issue de la référence [85])

### Approche sphérique moyenne associée - AMSA

Dans notre travail, nous avons utilisé l'approche sphérique moyenne associée (Associated Mean Spherical Approximation - AMSA) pour calculer les coefficients osmotiques. D'abord, la taille des ions est calculée à partir des potentiels à courte distance obtenus par simulations moléculaires

$$V_{ij}^{\text{SR}} = V_{ij}^{\text{MM}} - V_{ij}^{\text{Coulomb}} \quad (2.102)$$

Nous avons utilisé la formule du second coefficient du viriel pour calculer cette taille en intégrant toute la fonction de  $V_{ij}^{\text{SR}}$ .

$$B_2^{\text{SR}} = -2\pi \int_0^{\infty} (e^{-\beta V_{ij}^{\text{SR}}(r)} - 1) r^2 dr \quad (2.103)$$

En comparant ce coefficient à celui d'un système de sphères dures (hard-sphere - HS), on a

$$B_2^{\text{HS}} = -2\pi \int_0^{\infty} (e^{-\beta V_{ij}^{\text{HS}}(r)} - 1) r^2 dr = 2\pi \frac{\sigma^3}{3} \quad (2.104)$$

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

Nous définissons la taille de la paire ionique effective comme  $B_2^{\text{SR}} = B_2^{\text{HS}}$ , alors

$$\sigma_{ij}^3 = -3 \int_0^{\infty} (e^{-\beta V_{ij}^{\text{SR}}(r)} - 1) r^2 dr \quad (2.105)$$

Les valeurs  $\sigma_{ij}$  sont les données d'entrée pour calculer les coefficients osmotiques en utilisant l'approche AMSA [116]. Le potentiel chimique du soluté est donné par

$$\mu_i = \mu_i^o + k_B T \ln \frac{\rho_i}{\rho_o} + k_B T \ln \gamma_i \quad (2.106)$$

Alors, on a

$$k_B T \ln \gamma_i = \frac{\partial f_V}{\partial \rho_i} \quad (2.107)$$

et

$$F_V^{\text{MM}} = \frac{f_V}{k_B T} = A_{\text{Ex}}^{\text{el}} + \frac{A_{\text{Ex}}^{\text{HS}}}{k_B T N_i} \sum_i \rho_i \quad (2.108)$$

avec  $A_{\text{Ex}}^{\text{el}}$  et  $A_{\text{Ex}}^{\text{HS}}$  l'énergie libre d'électrostatique et de sphère dure. Ainsi

$$k_B T \ln \gamma_i^{\text{MM}} = \frac{\partial F_V^{\text{MM}}}{\partial \rho_i} \quad (2.109)$$

Donc, le coefficient osmotique McMillan-Mayer est

$$\phi^{\text{MM}} = 1 + \frac{\sum_i \rho_i \ln \gamma_i^{\text{MM}} - F_V^{\text{MM}}}{\sum_i \rho_i} \quad (2.110)$$

La théorie MSA assimile les ions d'une solution électrolytique à des sphères pleines de charge et taille données tandis que le solvant, comme dans le cas de la théorie de Debye-Hückel, est assimilé à un milieu diélectrique continu. L'énergie potentielle d'un tel système résulte des attractions coulombiennes et des répulsions des sphères. La valeur  $\gamma_i^{\text{MM}}$  se compose en 2 termes suivant

$$\ln \gamma_i^{\text{MM}} = \ln \gamma_i^{\text{HS}} + \ln \gamma_i^{\text{el}} \quad (2.111)$$

La variation d'énergie libre du système due à l'occupation volumique des ions est calculée à partir de l'approximation de Salacuse-Mansoori [117, 118]. L'expression mathématique du terme MSA de sphère dure  $\ln \gamma_i^{\text{HS}}$  a pour expression :

$$\ln \gamma_i^{\text{HS}} = \frac{\partial A_{\text{Ex}}^{\text{HS}}}{\partial N_i} \quad (2.112)$$

$$\frac{A_{\text{Ex}}^{\text{HS}}}{k_B T N_i} = \left( \frac{\xi_2^3}{\xi_0 \xi_3^2} - 1 \right) \ln \Delta + \frac{3\xi_1 \xi_2}{\xi_0 \Delta} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3 \xi_0 \Delta^2} \quad (2.113)$$

$$\xi_i = \frac{\pi}{6} \sum_j \frac{N_j}{V} \sigma_j^i \quad i = 0, 1, 2, 3 \quad (2.114)$$

$$\Delta = 1 - \xi_3 \quad (2.115)$$

Les ions d'un électrolyte donné sont assimilés à des sphères pleines chargées qui sont identifiées par différents paramètres physiques : leur diamètre  $\sigma_i$ , leur valence  $z_i$  et leur densité volumique  $N_i/V$  exprimée en nombre d'ions par  $\text{m}^3$ . Dans le contexte de la théorie MSA, la variation d'énergie interne par unité de volume, relative à la présence des ions dans le système, est utilisée pour calculer  $\ln \gamma_i^{el}$ . Donc, l'expression mathématique du terme MSA électrostatique  $\ln \gamma_i^{el}$  est définie par [99, 100]

$$\ln \gamma_i^{el} = \frac{\partial A_{\text{Ex}}^{\text{el}}}{\partial N_i} \quad (2.116)$$

$$A_{\text{Ex}}^{\text{el}} = E + \frac{\Gamma^3}{3\pi} \quad (2.117)$$

$$E = -L_B \left( \Gamma \sum_i \frac{N_i}{V} \frac{z_i^2}{1 + \Gamma \sigma_i} + \frac{\pi \Omega P n^2}{2\Delta} \right) \quad (2.118)$$

$$\Gamma^2 = \pi L_B \left( \sum_i \frac{N_i z_i}{V} \frac{P n \sigma_i^2 \frac{\pi}{2\Delta}}{1 + \Gamma \sigma_i} \right)^2 \quad (2.119)$$

$$P n = \frac{1}{\Omega} \sum_i \frac{N_i \sigma_i z_i}{V(1 + \Gamma \sigma_i)} \quad (2.120)$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_i \frac{N_i \sigma_i^3}{V(1 + \Gamma \sigma_i)} \quad (2.121)$$

avec  $L_B$  la distance Bjerrum définie par

$$L_B = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \quad (2.122)$$

## 2.3 Simulations moléculaires

Un système microscopique se compose de  $N$  atomes qui sont définies par les positions et les moments  $\Gamma = (\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$  correspondant à un point dans son espace des phases. Un état thermodynamique correspond à des conditions macroscopiques données qui définissent des contraintes sur les parties de l'espace des phases accessibles au système, au sein d'un ensemble statistique. La mécanique statistique nous permet de relier les configurations microscopiques aux propriétés macroscopiques par des prises de moyenne appropriées. Ces propriétés peuvent être de nature :

- structurale : elles peuvent être obtenues à partir des densités et des fonctions de distribution radiale qui présentent la position entre les atomes ou les particules,

- thermodynamique : les constantes d'association et les coefficients osmotiques (ou les coefficients d'activité) sont déterminés à partir des potentiels ioniques.

De manière générale, dans système macroscopique, la moyenne de la valeur du propriété  $A(\Gamma)$  est définie par

$$\langle A(\Gamma) \rangle = \frac{\int A(\Gamma) e^{-\beta(U(\mathbf{r}_N)+K(\mathbf{p}_N))} d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N}{\int e^{-\beta(U(\mathbf{r}_N)+K(\mathbf{p}_N))} d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N} = \frac{\int A(\Gamma) e^{-\beta U(\mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\beta U(\mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_N} \quad (2.123)$$

avec  $U$  et  $K$  les énergies potentielle et cinétique totales et  $\beta=1/k_B T$ . Pour obtenir ces moyennes, il faut pouvoir échantillonner l'espace des phases correspondant à un ensemble statistique donné. C'est ce que permettent les simulations de dynamique moléculaire, qui repose sur l'intégration numérique des équations du mouvement pour obtenir les trajectoires des particules, et les simulations de type Monte-Carlo, qui reposent sur une exploration stochastique de l'espace des configurations. Parmi les grandeurs mentionnées ci-dessus, la dynamique moléculaire permet d'obtenir les informations structurales. Par ailleurs, l'obtention des grandeurs thermodynamiques, comme la constante d'association et le coefficient osmotique, nécessite une approche spécifique.

### 2.3.1 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire consiste à étudier la trajectoire d'une molécule en lui appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne. Chaque particule est considérée comme un assemblage d'atomes dont les positions spatiales varient au cours du temps. Chaque atome est considéré comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces qui s'exercent sur elle. L'algorithme permet de calculer l'accélération  $a_i$  s'appliquant sur chaque atome  $i$  de masse  $m_i$  :

$$\mathbf{F}_i = m_i \cdot a_i \quad (2.124)$$

La température instantanée du système est calculée à partir de l'équation de Clausius basée sur la théorie de l'équipartition de l'énergie

$$E_C = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2(t) = \frac{1}{2} N_{dl} k_B T(t) \quad (2.125)$$

où  $N_{dl}$  est le nombre de degré de liberté du système,  $k_B$  est la constante de Boltzman,  $v_i$  est la vitesse de l'atome  $i$  de masse  $m_i$ . Sous l'hypothèse d'ergodicité, la moyenne d'ensemble et la moyenne temporelle sont égales, ce qui permet de déterminer des observables

macroscopiques

$$\langle A(\Gamma) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\Gamma(t)) dt \quad (2.126)$$

### Algorithme de Verlet

Les trajectoires de particules en interaction sont calculées par résolution numérique des équations du mouvement de Newton :

$$\mathbf{p}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{j \rightarrow i} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U_{intra} \quad (2.127)$$

où  $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$  désigne la quantité de mouvement de la particule  $i$  qui subit une force totale égale à l'opposée du gradient du potentiel d'interaction (Eq.2.157). Pour résoudre ces équations couplées, l'algorithme le plus couramment utilisé est celui de Verlet [119, 120]. Verlet a ainsi proposé cet algorithme simple offrant une dérive très petite de l'énergie et permettant de calculer les positions et vitesses des particules à chaque pas de temps. L'algorithme de Verlet permet de calculer les vitesses et les positions des atomes à un temps  $t + \delta t$  lorsqu'on connaît ces dernières au temps  $t$  et à condition qu'on choisisse un pas  $\delta t$  suffisamment petit. On procède ainsi par subdivision de la trajectoire en une série d'états discrets séparés par un intervalle de temps  $\delta t$  très court qui définit alors le pas d'intégration des équations précédentes. En appliquant un développement limité de Taylor, les positions des atomes sont calculées d'après les équations suivantes

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m}(\delta t)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}}{dt^3}(\delta t)^3 + O((\delta t)^4) \quad (2.128)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m}(\delta t)^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}}{dt^3}(\delta t)^3 + O((\delta t)^4) \quad (2.129)$$

En sommant ces deux expressions, on obtient

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) + \mathbf{r}_i(t - \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m}(\delta t)^2 + O((\delta t)^4) \quad (2.130)$$

La nouvelle position est donc calculée avec une précision de  $(\delta t)^4$ . On remarque que la vitesse n'intervient pas dans cet algorithme. Elle peut être obtenue comme suit

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.131)$$

Le couplage de la température au temps  $t + \delta t$  s'effectue avec les vitesses à  $t + (\delta t)/2$ . Si on a défini les vitesses pour les temps  $t + (\delta t)/2$  et  $t - (\delta t)/2$ , on obtient alors :

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\delta t} \quad (2.132)$$

$$\mathbf{v}_i(t - \frac{\delta t}{2}) = \frac{\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{\delta t} \quad (2.133)$$

Ainsi, on a

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2})\delta t \quad (2.134)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t - \frac{\delta t}{2})\delta t \quad (2.135)$$

d'où

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t - \frac{\delta t}{2}) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m}\delta t \quad (2.136)$$

Lors de l'évolution selon l'algorithme de Verlet, le Hamiltonien du système, qui est la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle, est conservé

$$H = K_N + U_N = \sum_I \frac{p_i^2}{2m_i} + U_{\text{intra}} \quad (2.137)$$

En principe, l'intégration des équations de Newton conserve l'énergie totale du système. Ainsi, l'évolution se fait à nombre de particules  $N$ , volume  $V$  et énergie totale  $E$  constants, de sorte que le système échantillonne l'ensemble microcanonique ( $NVE$ ). Il est souvent préférable de maintenir la température ou la pression constante durant les simulations de dynamique moléculaire plutôt que l'énergie totale. Dans ce cas, la température ou la pression deviennent des variables indépendantes dont on peut choisir la valeur. Nous avons donc effectué des simulations de dynamique moléculaire dans les ensemble  $NPT$  et  $NVT$ .

### Fonctions de distribution radiale

Les fonctions de distribution radiale  $g(r_i, r_j)$  indiquent la probabilité de trouver une paire d'atomes  $(r_i, r_j)$  dans une coquille d'épaisseur  $\Delta r$ . Dans le cas de liquides simples,  $g(r_i, r_j)$  devient  $g(r_{ij})$  où  $r_{ij}$  représente la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ . Cette valeur est représentative de la structure des particules  $i$  autour d'une particule  $j$  centrale (Fig. 2.3).

Pour des simulations de dynamique moléculaire avec les conditions périodiques aux limites, la structure n'est pas connue au delà de  $L/2$ , où  $L$  est la longueur de la boîte cubique. La fonction de distribution radiale (RDF) est calculée en construisant un histogramme sur une couronne sphérique d'épaisseur  $\Delta r$ .

### Nombre de coordination

Le nombre de coordination (CN) d'une espèce  $i$  correspond au nombre moyen d'entité  $j$  situé à une distance  $r$  de l'espèce  $i$ , ou le nombre de particules en fonction de la distance

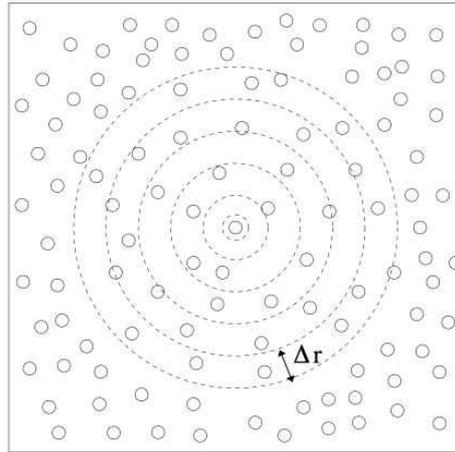


FIGURE 2.3 – Schéma représentant le principe du calcul de la fonction de distribution radiale (figure issue de la référence [84])

entre ces deux même particules. Il se calcule en intégrant la fonction de distribution radiale

$$CN = 4\pi\rho \int_0^L g(r_{ij})r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (2.138)$$

où  $\rho=N/V$  est la densité du système. Ce nombre de coordination moyen représente la moyenne d'une distribution de complexes différents. Ainsi, le nombre de configurations de chaque complexe peut être calculé.

### 2.3.2 Potentiel de force moyenne ion - ion

L'énergie libre d'un système dépend de tous ses degrés de liberté, et mesure la probabilité  $P$  avec laquelle chaque partie de l'espace des phases est explorée. Cette relation est représentée par

$$F(\xi) = -k_B T \ln P(\xi) + F(\xi_o) \quad (2.139)$$

où  $F(\xi_o)$  est une constante assurant la normalisation de la probabilité  $P$ . Le potentiel de force moyenne ion-ion (IIP) est donc relié à la probabilité d'une valeur  $\xi$  de la coordination de réaction, moyennée sur tous les autres degrés de liberté du système. Ce potentiel est la force thermodynamique conduisant le système vers son état final. En pratique, on utilise une approche en deux étapes pour le calculer :

- Dans un premier temps, on force le système à explorer des régions d'énergie libre élevée en utilisant, par exemple, une méthode de dynamique moléculaire biaisée de type Umbrella Sampling [96].

- Ensuite, on débiaise la quantité échantillonnée pour reconstruire le potentiel de force moyenne ion-ion en utilisant la méthode WHAM (Weighted Histogram Analysis Method) introduite par Kumar *et al.* et B.Roux *et al.* [121–125].

### Umbrella Sampling

Pour calculer le potentiel de force moyenne d'une valeur  $\xi_i$  de la coordonnée de réaction, on utilise un potentiel biaisé qui a une forme harmonique :

$$V_{\text{biais}}^i(\xi) = \frac{1}{2}k_{\text{biais}}(\xi - \xi_o^i)^2 \quad (2.140)$$

où  $k_{\text{biais}}$  représente la constante de raideur et  $\xi_o^i$  la coordonnée de réaction de référence. On échantillonne la coordonnée de réaction au cours de ces simulations biaisées. Ces positions de rappel  $\xi_o^i$  définissent un ensemble de fenêtres, et pour chacune des simulations biaisées on construit un histogramme de probabilité (biaisée)  $P_{\text{biais}}^i(\xi)$  de trouver l'ion ou la molécule à la position  $\xi$ . Ensuite, on utilise WHAM [124] pour reconstruire le potentiel de force moyenne, à partir  $P_{\text{biais}}^i(\xi)$ . Dans chaque fenêtre, la probabilité biaisée obtenue par échantillonnage de la coordonnée de réaction vérifie :

$$P_{\text{biais}}^i(\xi) \propto \exp\left(-\frac{F(\xi) + V_{\text{biais}}^i(\xi)}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.141)$$

et doit être corrigée d'un facteur  $\exp(+V_{\text{biais}}^i(\xi)/k_{\text{B}}T)$ . Enfin, le potentiel de force moyenne ion-ion  $F$  est reconstruit de manière à assurer la cohérence entre les différentes fenêtres.

### Weighted Histogram Analysis Method

Weighted Histogram Analysis Method (WHAM) [125] est une technique permettant d'estimer le potentiel ionique de force moyenne en fonction d'une ou plusieurs coordonnée(s) de réaction  $\xi$ , à partir d'une série de simulations biaisées effectuées avec la méthode Umbrella Sampling. Le potentiel de force moyenne ion-ion est défini à partir de la distribution d'équilibre  $P(\xi)$  par

$$F(\xi) = F(\xi_o) - k_{\text{B}}T \ln \frac{P(\xi)}{P(\xi_o)} \quad (2.142)$$

où  $\xi_o$  est une valeur arbitraire de la coordonnée de réaction, et  $F(\xi_o)$  est une constante arbitraire. La méthode WHAM permet de débiaiser cette série de simulations d'Umbrella Sampling pour reconstruire le potentiel de force moyenne. La relation de distribution entre  $P_{\text{biais}}^i(\xi)$  et  $P(\xi)$  est donnée par

$$P_{\text{biais}}^i(\xi) = e^{-\beta V_{\text{bias}}^i(\xi)} P(\xi) e^{\beta F_i} \quad (2.143)$$

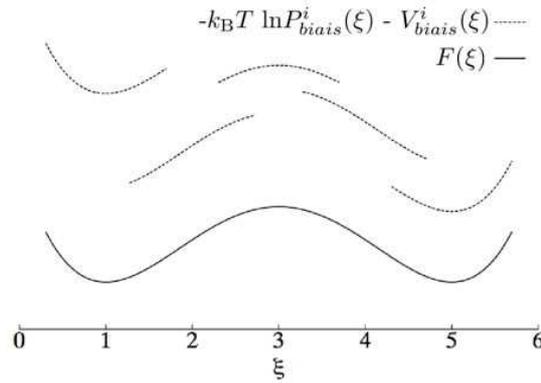


FIGURE 2.4 – Schéma représentant le principe de la méthode WHAM (figure issue de la référence [86])

où on a défini

$$\langle e^{-\beta V_{\text{biais}}^i(\xi)} \rangle = e^{-\beta F_i} \quad (2.144)$$

La constante  $F_i$  correspond à l'énergie libre associée à l'introduction du potentiel  $V_{\text{biais}}^i(\xi)$ . Cette constante devra être déterminée par la suite. A partir de la distribution  $P_{\text{biais}}^i(\xi)$ , le potentiel de force moyenne ion-ion sans biais est calculé par

$$F(\xi) = F(\xi_o) - k_B T \ln \frac{P_{\text{biais}}^i(\xi)}{P(\xi_o)} - V_{\text{biais}}^i(\xi) + F_i \quad (2.145)$$

Dans la mesure où le potentiel sans biais ne doit pas dépendre de la fenêtre  $i$  considérée, on doit déterminer les constantes  $F_i$  pour assurer la cohérence entre les différentes fenêtres. Ceci nécessite un recouvrement entre ces dernières. Le principe de cet ajustement est illustré sur la figure 2.4.

### Relation de potentiel McMillan-Mayer et potentiel Umbrella Sampling

Considérons le cas où la coordonnée de réaction  $\xi$  est la distance  $r$  entre 2 particules. La probabilité débiaisée peut être obtenue à partir des simulations biaisées :

$$\begin{aligned} P(r) &= \exp\left(\frac{-F(r)}{k_B T}\right) = \exp(-\beta V^{\text{US}}(r)) \\ dP(r) &= \exp(-\beta V^{\text{US}}(r)) dr = \exp(-\beta V^{\text{MM}}(r)) 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (2.146)$$

Ce potentiel est alors converti en potentiel McMillan-Mayer pour déterminer des pro-

propriétés thermodynamiques

$$\begin{aligned}
 \exp(-\beta V^{\text{US}}(\xi))dr &= \exp(-\beta V^{\text{MM}}(r))4\pi r^2 dr \\
 -\beta V^{\text{US}}(r) &= -\beta V^{\text{MM}}(r) + \ln 4\pi + \ln r^2 \\
 \beta V^{\text{MM}}(r) &= \beta V^{\text{US}}(r) + \ln r^2 + \text{const} \\
 \beta V^{\text{MM}}(r) &= \beta V^{\text{US}}(r) + 2 \ln r + \text{const}
 \end{aligned} \tag{2.147}$$

Cette relation permet de calculer le potentiel McMillan-Mayer  $V^{\text{MM}}(r)$  en fonction du potentiel obtenu par Umbrella Sampling  $V^{\text{US}}(r)$  dans le cas de deux solutés ponctuels (comme  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Cl}^-$ ). De nombreux solutés d'intérêt, comme en particulier l'uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ , sont en fait moléculaires et le potentiel dépend ainsi non seulement de la distance  $r$  entre solutés mais aussi de l'orientation angulaire. Le potentiel  $V^{\text{MM}}$  dépend alors non seulement de  $r$  mais aussi des angles d'orientation. Néanmoins, si on néglige le couplage entre rotation et translation des solutés, on peut appliquer l'équation (2.147) définissant un potentiel  $V^{\text{MM}}(r)$  moyenné sur les orientations.

Dans le cas de l'interaction entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et un ion atomique X (comme  $\text{Cl}^-$ ),  $V^{\text{MM}}$  dépend plus précisément de  $r$  et d'un angle  $\theta$  que l'on peut choisir comme étant  $\theta = \widehat{\text{O}_1\text{U}_R\text{X}}$ , comme représenté sur la figure 2.5. L'angle  $\theta$  varie de 0 à 180 degrés pendant les simulations. La probabilité en fonction de la distance  $r$  et de l'angle  $\theta$  s'écrit

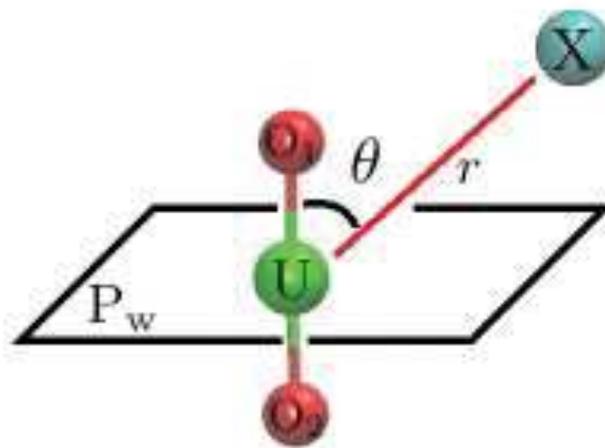


FIGURE 2.5 – Schéma représentant la distance  $r$  et l'angle  $\theta$  utilisés pour les calculs du potentiel en fonction de la distance et de l'angle. X est un ion monoatomique comme  $\text{Cl}^-$ , le plan  $P_w$  est perpendiculaire à l'axe de l'uranyle et le divise en deux parties communes.

$$\begin{aligned}
P(r, \theta) &= e^{-\beta V^{\text{US}}(r, \theta)} \\
dP(r, \theta) &= e^{-\beta V^{\text{US}}(r, \theta)} d\vartheta \\
dP(r, \theta) &= e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)} 2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta
\end{aligned} \tag{2.148}$$

avec  $d\vartheta$  le volume élémentaire, et  $d\vartheta = 2\pi r^2 \sin \theta$ .

La relation  $dP(r, \theta) = \alpha'(r) N'_{\text{calc}}(r, \theta)$  permet d'écrire

$$e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)} = \frac{\alpha'(r) N'_{\text{calc}}(r, \theta)}{2\pi r^2 \sin \theta} = \frac{\alpha'(r) N'_{\text{calc}}(r, \theta)}{2\pi r^2 \sin \theta} = \frac{N_{\text{calc}}(r, \theta)}{\alpha(r)} \tag{2.149}$$

Le potentiel  $V^{\text{MM}}(r, \theta)$  est ainsi

$$e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)} = \frac{N_{\text{calc}}(r, \theta)}{\alpha(r)} \tag{2.150}$$

A partir des équations (2.146) et (2.148), la relation entre le potentiel de force moyenne dépendant de la distance  $V^{\text{MM}}(r)$  moyenné sur l'orientation  $\theta$  et celui dépendant à la fois de la distance et de l'angle  $V^{\text{MM}}(r, \theta)$  s'écrit

$$\begin{aligned}
dP(r) &= dP(r, \theta) \\
\exp(-\beta V^{\text{MM}}(r)) 4\pi r^2 dr &= \int_0^\pi \exp(-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)) 2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta \\
\exp(-\beta V^{\text{MM}}(r)) &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \exp(-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)) \sin \theta d\theta
\end{aligned} \tag{2.151}$$

A partir de cette équation, on utilise l'équation (2.150) pour déterminer la valeur  $\alpha(r)$

$$\begin{aligned}
\exp(-\beta V^{\text{MM}}(r)) &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \exp(-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)) \sin \theta d\theta \\
\exp(-\beta V^{\text{MM}}(r)) &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{N_{\text{calc}}(r, \theta)}{\alpha(r)} \sin \theta d\theta \\
\alpha(r) &= \frac{0,5}{\exp(-\beta V^{\text{MM}}(r))} \int_0^\pi N_{\text{calc}}(r, \theta) \sin \theta d\theta
\end{aligned} \tag{2.152}$$

En remplaçant  $\alpha(r)$  dans l'équation (2.150), on a le potentiel McMillan-Mayer en fonction de la distance et de l'angle

$$\begin{aligned}
\exp(-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)) &= \frac{N_{\text{calc}}(r, \theta)}{\alpha(r)} \\
\exp(-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)) &= \frac{N_{\text{calc}}(r, \theta) \exp(-\beta V^{\text{MM}}(r))}{0,5 \int_0^\pi N_{\text{calc}}(r, \theta) \sin \theta d\theta}
\end{aligned} \tag{2.153}$$

Cette relation permet le calcul de  $V^{\text{MM}}(r, \theta)$  à partir des simulations Umbrella Sampling en fonction de la distance. Comme dans le cas de la dépendance en  $r$ , la constante d'association dépendant de la distance  $r$  et de l'angle  $\theta$  peut être obtenue à partir du potentiel  $V^{\text{MM}}(r, \theta)$

$$\begin{aligned}
 K(r, \theta) &= \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} dr d\theta d\varphi = \int_0^R \int_0^\pi (2\pi - 0) r^2 \sin \theta e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)} dr d\theta \\
 K(r, \theta) &= \int_0^R \int_0^\pi 2\pi r^2 \sin \theta e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)} dr d\theta
 \end{aligned} \tag{2.154}$$

### 2.3.3 Potentiels d'interaction

Les simulations ont été effectuées avec le module SANDER10 faisant partie du code AMBER 10 [126]. La méthode utilisée pour décrire ces interactions est une méthode dite classique, les interactions sont décrites par des potentiels semi-empiriques permettant de reproduire les propriétés structurales et dynamiques des molécules dans un milieu donné. On utilise une représentation empirique de l'énergie potentielle dont l'expression la plus simple est

$$\begin{aligned}
 U_{\text{Tot}} = U_{\text{intra}} + U_{\text{inter}} &= \sum_{\text{liaisons}} k_b(b - b_o)^2 + \sum_{\text{angles}} k_\theta(\theta - \theta_o)^2 + \sum_{\text{dièdres}} \sum_n V_n(1 + \cos(n\varphi - v)) \\
 &+ V_{\text{Coul}} + V_{\text{Pol}} + V_{\text{LJ}}
 \end{aligned} \tag{2.155}$$

Les interactions sont séparées en deux catégories : les interactions intramoléculaires et intermoléculaires.

#### Potentiels d'interaction intramoléculaires

Au sein d'une même molécule, ses interactions ont été décrites par des potentiels différents. Ces potentiels calculés sont les interactions faisant intervenir les distances (énergie de liaison), les angles (énergie de pliage) et les dièdres (énergie de torsion) (Fig. 2.6). Dans notre modèle, ces interactions sont décrites par des oscillateurs harmoniques.

$$U_{\text{intra}} = \sum_{\text{liaisons}} k_b(b - b_o)^2 + \sum_{\text{angles}} k_\theta(\theta - \theta_o)^2 + \sum_{\text{dièdres}} \sum_n V_n(1 + \cos(n\varphi - v)) \tag{2.156}$$

Les déformations des liaisons et des angles sont représentées par un oscillateur harmonique avec une sommation sur toutes les liaisons covalentes ou sur tous les angles entre atomes liés par liaisons covalentes.

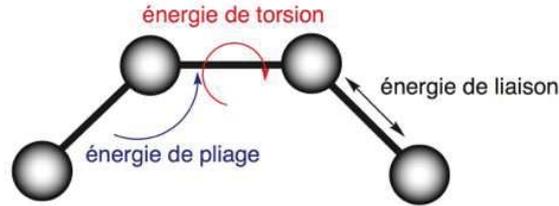


FIGURE 2.6 – Schéma représentant les énergies de liaison, de pliage et de torsion pour une molécule flexible (figure issue de la référence [84])

### Potentils d'interaction intermoléculaires

Les potentiels intermoléculaires décrivent les interactions entre deux particules non liées  $i$  et  $j$ . L'énergie d'interaction entre ces deux particules est une somme de plusieurs énergies d'interaction : l'énergie électrostatique et une énergie à courte distance, composée d'une énergie de répulsion et d'autres termes énergétiques. L'énergie totale associée à ces potentiels d'interaction est :

$$U_{\text{inter}} = V_{\text{Elec}} + V_{\text{LJ}} = V_{\text{Coul}} + V_{\text{Pol}} + V_{\text{LJ}} \quad (2.157)$$

L'énergie électrostatique  $V_{\text{Elec}}$ , se compose d'un potentiel coulombien  $V_{\text{Coul}}$

$$V_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad (2.158)$$

et d'une énergie de polarisation induite  $V_{\text{Pol}}$  qui se calcule de manière auto-cohérente :

$$V_{\text{Pol}} = -\frac{1}{2} \sum_i \mu_i \vec{E}_i^o \quad (\mu_i = \alpha_i \vec{E}_i) \quad (2.159)$$

où  $\alpha_i$  représente la polarisation atomique de l'atome  $i$ ,  $\vec{E}_i$  est le champ électrique généré par l'atome  $i$ ,  $\mu_i$  est le moment dipolaire induit, et  $\vec{E}_i^o$  est le champ électrique total.

L'énergie non électrostatique  $V_{\text{LJ}}$  correspond aux interactions de van Der Waals qui sont représentées par l'expression suivante :

$$V_{\text{LJ}} = \sum_i \left[ -2\varepsilon_{ij} \left( \frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^6 + \varepsilon_{ij} \left( \frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (2.160)$$

où  $\varepsilon_{ij}$  et  $R_{ij}^*$  sont les paramètres de Lennard-Jones [96, 127, 128] :  $\varepsilon_{ij}$  représente la profondeur du puits de Van Der Waals à la distance  $R_{ij}^*$ . Le terme en  $-(R_{ij}^*/R_{ij})^6$  représente l'attraction de London entre deux atomes et celui en  $(R_{ij}^*/R_{ij})^{12}$  la répulsion due à l'exclusion de Pauli [129] (Fig.2.7). Cependant, le paramètre utilisé dans le logiciel est  $\sigma_{ij} = 2^{5/6} R_{ij}^*$ .

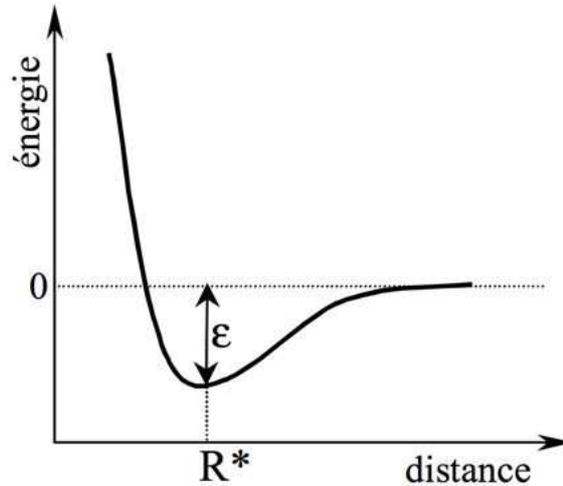


FIGURE 2.7 – Potentiel de Lennard-Jones en fonction de distance (figure issue de la référence [88])

### 2.3.4 Conditions périodiques aux limites

Dans la simulation de dynamique moléculaire, un échantillon réel est représenté par une boîte qui contient un nombre de particules  $N$  avec un volume  $V$  et une longueur  $L$ . Quelques particules, qui se trouvent à la surface de la boîte, entraînent des effets de bords importants. Donc, les conditions périodiques aux limites sont utilisées afin d'éviter ces effets tout en ayant un système contenant un nombre fini de particules [130]. Dans la pratique, ces conditions consistent à répliquer l'ensemble fini de particules réparties dans une boîte généralement parallélépipédique, selon les trois directions de l'espace. Donc, la boîte cubique centrale rouge est répliquée à l'infini (Fig. 2.8). Durant la simulation de dynamique moléculaire, le mouvement d'une particule dans cette boîte centrale est le même mouvement de son image dans les boîtes répliquées. Par exemple, quand une particule sort d'un côté de la boîte rouge et pénètre dans une boîte voisine, tout de suite, une de ses images dans les boîtes répliquées entrera dans la boîte rouge par le côté opposé. Ainsi, la boîte de simulation n'a plus de bords, et les effets à la surface sont éliminés. Cette périodisation introduit un biais, en particulier pour le calcul des interactions, puisque le système réel n'est en général pas périodique. Les interactions entre particules ne sont calculées qu'entre les plus proches images pour limiter cet effet. L'énergie potentielle du système est calculée par

$$U_{\text{Tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,n}^{\zeta} u(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|) \quad (2.161)$$

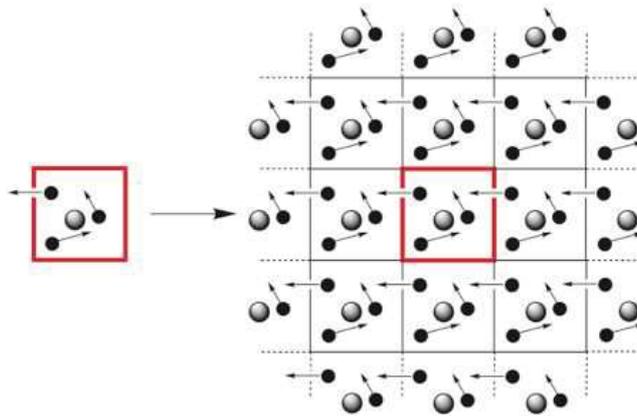


FIGURE 2.8 – Illustration des conditions périodiques aux limites. La boîte rouge est reproduite dans toutes les directions à l’infini. (figure issue de la référence [84] )

où  $\zeta$  est la somme de toutes les images périodique  $\mathbf{n}$  et de toutes les particules  $i$  et  $j$ . Pour des potentiels décroissant rapidement (comme des potentiels tels que  $\int dV u(r)$  en pratique avec  $dV$  le volume élémentaire du système), la convention d’image minimale peut limiter la somme. Entre les deux particules  $i$  et  $j$ , on peut calculer son énergie d’interaction selon cette procédure : d’abord, on teste pour chaque coordonnée spatiale , par exemple, si  $|x_i - x_j|$  est plus petite que la taille de la demi-boîte  $L/2$ . Si le nombre  $|x_i - x_j|$  est plus grand que la valeur absolue à  $L/2$ , on calcule  $|x_i - x_j| \bmod L$ , cette méthode revient à considérer la particule  $j$  qui est située dans la boîte la plus proche. La même méthode est utilisée pour calculer  $|y_i - y_j|$  et  $|z_i - z_j|$ .

### 2.3.5 Rayon de coupure

Les interactions de type Lennard-Jones décroissent très vite en raison des termes en  $r^{-n}$  (avec  $n \geq 3$ ), où  $r$  est la distance entre des particules. On peut se limiter aux interactions d’une particule avec celles situées à une distance limite appelée rayon de coupure  $r_{\text{cut}}$ , afin de réduire le nombre de paires d’atomes pris en compte dans le calcul. Au delà de cette distance, les interactions intermoléculaires ne sont plus calculées, alors cela permet de réduire le temps de calcul. Il doit, de plus, être inférieur à la plus petite dimension de la boîte de simulation divisé par deux pour être sûr que seules les interactions entre plus proches images sont prises en compte, et éviter ainsi un biais lié aux conditions périodiques aux limites. Ceci implique une dimension minimale pour le système simulé. Pour calculer l’énergie, il faut corriger cette troncature en introduisant un terme évalué analytiquement. Pour  $r \geq r_{\text{cut}}$ , les corrélations entre atomes ont disparu au-delà de ce

rayon, c'est-à-dire  $g(r) = 1$ . Donc, l'énergie est calculée selon l'équation suivante

$$u_{\text{LJ}}^{\text{cut}} = \sum_{i < j} \frac{N_i N_j}{V} \int_{r_{\text{cut}}}^{\infty} V_{ij}^{\text{LJ}}(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.162)$$

où  $N_i$  ( $N_j$ ) désigne le nombre d'atomes de type  $i$  ( $j$ ), et  $V$  est le volume de la boîte de simulation.

### 2.3.6 Les sommes d'Ewald

La méthode de la sommation d'Ewald [131] est utilisée pour calculer la somme des interactions entre une particule et toutes ses images périodiques. Cette méthode suppose qu'une particule de la boîte centrale interagit avec toutes les particules de la boîte et avec toutes leurs images se trouvant dans une matrice infinie de boîtes périodiques, construite en translatant la maille initiale suivant les trois directions de l'espace  $x$ ,  $y$ , et  $z$  [127, 130].

On considère un ensemble ayant  $N$  particules, tel que la charge totale du système est neutre, c'est-à-dire,  $\sum q_i = 0$ , dans une boîte de simulation de longueur  $L$ . Dans une boîte référence, chaque particule  $i$  située à la position  $\mathbf{r}_i$  correspond à une infinité d'images situées dans les copies de cette boîte initiale avec les coordonnées en  $\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L$ , où les composantes ( $nx$ ,  $ny$ ,  $nz$ ) du vecteur  $\mathbf{n}$  sont entières. Dans le cas des conditions périodiques aux limites, l'énergie coulombienne totale est calculée

$$V_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \Phi(\mathbf{r}_i) \quad (2.163)$$

où  $\Phi(\mathbf{r}_i)$  est le potentiel électrostatique de la position de l'ion  $i$ ,

$$\Phi(\mathbf{r}_i) = \sum_{j,n}^{\zeta} \frac{q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|} \quad (2.164)$$

et  $\zeta$  est la somme sur toutes les images périodiques  $\mathbf{n}$  et sur toutes les particules  $j$ , hormis  $j=i$  quand  $\mathbf{n}=0$ . D'un point de vue mathématique, en calculant une partie des interactions dans l'espace réciproque par transformation de Fourier, c'est le fait que les charges soient ponctuelles (ce qui conduit à une interaction en  $1/r$ ) qui pose problème. Pour contourner cette difficulté, Ewald a proposé de superposer à chaque charge ponctuelle  $q_i$  une distribution gaussienne de charge totale opposée

$$\rho(\mathbf{r}_i) = -q_i (\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha r^2) \quad (2.165)$$

avec la largeur de la distribution  $\sqrt{2/\alpha}$  et la distance  $r$  par rapport à  $\mathbf{r}_i$  (Fig. 2.9). La somme d'Ewald des interactions électrostatiques se calcule alors sous la forme de la

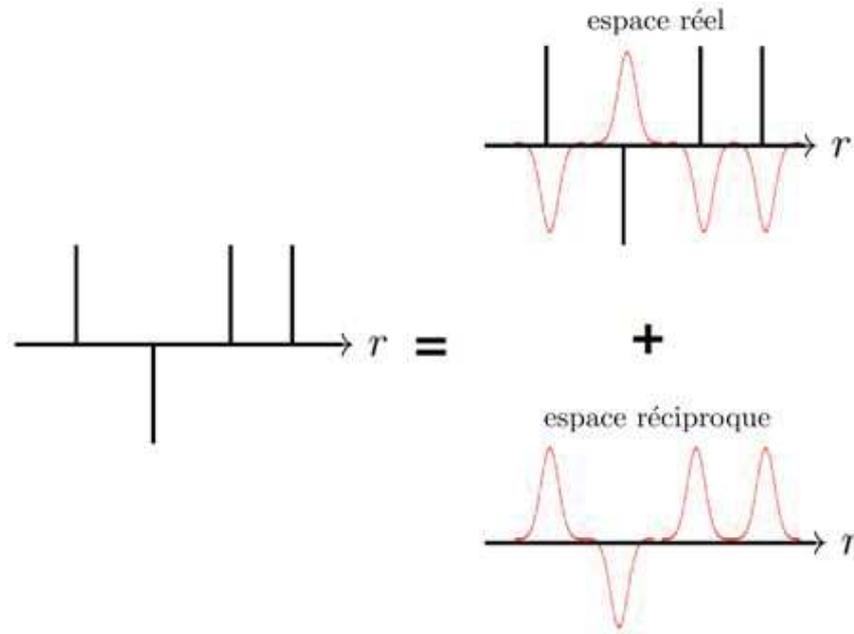


FIGURE 2.9 – Schéma représentant les distributions de charges gaussiennes utilisées pour les sommes d’Ewald (figure issue de la référence [86] )

somme de deux termes : un terme à courte portée (espace réel), un terme à longue portée calculé dans l’espace de Fourier (espace réciproque)

$$\begin{aligned}
 V_{\text{Coul}} &= V_{\text{short}} + V_{\text{long}} + V_{\text{self}} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij}) + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\mathbf{k})|^2 \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha}\right) - \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (2.166)
 \end{aligned}$$

où la fonction erreur complémentaire  $\text{erfc}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$  ; le paramètre  $\alpha$  est choisi pour que le terme dans l’espace direct puisse être tronqué au-delà du rayon de coupure  $r_{\text{cut}}$ , sans que l’évaluation du terme dans l’espace réciproque ne nécessite un trop grand nombre de vecteurs  $\mathbf{k}$ .

### 2.3.7 Simulations Monte-Carlo

La méthode Monte Carlo tient une place spéciale en modélisation moléculaire. Elle a été utilisée ici pour mesurer des moyennes d’ensemble statistique d’un système moléculaire. Elle génère de manière aléatoire un grand nombre d’échantillons d’un système moléculaire (et donc de son énergie) afin d’en explorer la surface d’énergie potentielle. Cette méthode permet de déterminer des observables macroscopiques :

$$\langle A(\Gamma) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A(\Gamma)_i \quad (2.167)$$

où  $n$  est le nombre total des déplacements aléatoires du système. Ces déplacements peuvent être de plusieurs types :

- déplacement d'une particule libre (comme un ion) ou d'une molécule rigide, ou déplacement concerté de plusieurs particules ou molécules,
- changement du volume de la boîte de simulation, dans le cas de simulations à pression constante, ou déformation à volume constant,
- changement du nombre de particules dans la boîte par échange avec un réservoir pour des simulations à potentiel chimique constant.

### Algorithme de Metropolis

Dans l'ensemble  $NVT$ , des configurations de faible énergie potentielle correspondent à un facteur de Boltzmann  $\exp(-\beta U)$  élevé. La probabilité  $P(i)$  d'un état  $i$  de l'ensemble indique la contribution de cet état à la moyenne d'ensemble :

$$P(i) = \frac{e^{\beta U(i)}}{Q} \quad (2.168)$$

Il est nécessaire d'évaluer, en principe, la connaissance de toutes les configurations pour déterminer le dénominateur appelé fonction de partition. A partir des fonctions thermodynamiques de l'ensemble canonique, l'énergie libre du système est calculée  $F = -k_B T \ln Q$ . En pratique, l'algorithme Metropolis a été proposé pour générer des configurations avec le bon poids relatif par rapport à la configuration précédente [132]. Une chaîne de Markov est utilisée pour échantillonner le système à l'équilibre. Cependant, sa probabilité doit être toujours positive et sa normalisation  $\sum_i P(i) = 1$  en passant d'un ancien état  $a$  à un nouvel état  $b$  doit satisfaire la condition de bilan détaillé :

$$P(a)W_{a \rightarrow b} = P(b)W_{b \rightarrow a} \quad (2.169)$$

avec  $W_{a \rightarrow b}$  et  $W_{b \rightarrow a}$  les probabilités de transition de l'état  $a$  à l'état  $b$  et de l'état  $b$  à l'état  $a$ , respectivement. Le principe général d'une simulation utilisant la méthode de Monte Carlo-Metropolis peut être décrit de la manière suivante :

1. A partir d'une configuration initiale, calculer l'énergie du système  $U(a)$  dans son état  $a$ ,
2. Effectuer un changement aléatoire (d'une particule libre ou d'une molécule rigide) pour obtenir la nouvelle conformation  $b$ ,
3. Calculer l'énergie du système  $U(b)$  dans son état  $b$ ,
4. Effectuer le test d'acceptabilité :

– Si  $U(b)$  est inférieur ou égal à  $U(a)$  accepter le changement et garder la conformation  $b$ . Elle sera comptabilisée dans la statistique de la simulation.

– Si  $U(b)$  est supérieur à  $U(a)$ , évaluer la valeur de changement selon la probabilité  $P_{ab} = \exp[\beta(U(b) - U(a))]$ . Il s'agit de tirer un nombre aléatoirement  $\iota$  entre 0 et 1. Si ce nombre  $\iota$  est supérieur à  $P_{ab}$ , rejeter le changement et garder la conformation  $a$ . Si ce nombre  $\iota$  est inférieur à  $P_{ab}$ , accepter le changement et garder la conformation  $b$ . Ceci permet garantir que l'acceptation de la tentative  $a \rightarrow b$  ait la probabilité  $P_{ab}$ .

– Collecter les variables et les faire contribuer à la moyenne globale.

5. Retourner à l'étape numéro 1 avec la nouvelle conformation ( $a$  ou  $b$ ).

La génération d'un nombre aléatoire entre 0 et 1 permet éventuellement l'acceptation de la conformation  $n+1$  si son énergie est supérieure à celle de la conformation  $n$ . Le cas particulier où l'on rejette systématiquement des structures d'énergie supérieure à la structure de départ conduit en fait à une minimisation de l'énergie, dans la mesure où cette dernière ne peut que diminuer.

### Relation entre l'ensemble canonique et l'ensemble grand-canonique

La fonction de partition  $\Xi$  est définie en fonction de la fonction de partition  $Q$

$$\Xi = \sum_N \exp(\beta\mu N) Q \quad (2.170)$$

où  $\exp(\beta\mu)$  est l'activité dimensionnelle et s'écrit souvent en  $\lambda$ . La probabilité du système dans l'ensemble grand-canonique  $P_N$ , qui contient  $N$  particules, est

$$P_N = \frac{\lambda^N Q_N}{\Xi} \quad (2.171)$$

Alors, les propriétés thermodynamiques  $X$  sont calculées par une équation simple qui représente la relation entre celles de l'ensemble grand-canonique  $\langle X \rangle_{\mu VT}$  et celles de l'ensemble canonique  $\langle X \rangle_{NVT}$

$$\langle X \rangle_{\mu VT} = \sum_N P_N \langle X \rangle_{NVT} \quad (2.172)$$

La variation de nombre de particules dans l'ensemble grand-canonique peut être calculée à partir de la compressibilité, on obtient

$$\frac{(\Delta N)^2}{\langle N \rangle^2} = \frac{k_B T}{V} \rho \chi_T \quad (2.173)$$

Cette équation représentent les fluctuations de concentration particulière relative. En regardant l'équation (2.173) dans la limite thermodynamique quand  $V \rightarrow \infty$  et  $\langle N \rangle \rightarrow \infty$

on obtient

$$\lim_{\langle N \rangle \rightarrow \infty} \frac{(\Delta N)}{\langle N \rangle} \sim \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{V}} = 0 \quad (2.174)$$

Dans la limite thermodynamique, les fluctuations sont négligeables, et le nombre de particule est pratiquement constant. Si ce nombre est presque constant, on peut utiliser l'ensemble canonique pour décrire un système ayant un nombre de particule fixé. Donc, on peut conclure que dans cette limite ( $V \rightarrow \infty$ ), les ensembles canonique et grand-canonique donnent des résultats similaires.

### Modèle à gros grains et Coefficients osmotiques

Un modèle à gros grains représente un système par des interactions effectives entre groupes d'atomes ou de particules. D'une certaine façon, il s'agit du prolongement de l'approche consistant à passer d'une description quantique (en terme de champ de force décrivant les interactions entre atomes) à une description classique (en terme de champ de force décrivant les interactions entre atomes). En utilisant les simulations Monte Carlo, ce modèle permet ensuite d'accéder à des données thermodynamiques indispensables, comme les coefficients osmotiques, pour la description de la thermodynamique dans les milieux concentrés. Nous avons alors utilisé cette équation pour calculer les coefficients osmotiques à partir des potentiels à courte distance selon l'équation suivante

$$\phi^{\text{MM}} = \frac{\beta P_{\text{osm}}}{\rho_N} = 1 - \frac{1}{3N} \left\langle \sum_i \frac{\partial V_{ij}^{\text{SR}}}{\partial r_i} r_i \right\rangle + \frac{\langle V_{ij}^{\text{LR}} \rangle}{3N} \quad (2.175)$$

Grâce à ce modèle gros-grains basé sur les interactions entre paires d'ions, les coefficients osmotiques calculés sont comparés avec ceux expérimentaux pour vérifier notre modèle. En fonction de la constante diélectrique utilisée pour décrire le modèle d'eau, ces coefficients osmotiques calculés auront montrées sur sa validité à faible concentration et aussi à concentration élevée.

# Chapitre 3

## Modélisation multi-échelle des solutions de chlorure d'uranyle

### 3.1 Introduction

Les propriétés d'hydratation de  $\text{UO}_2^{2+}$  ont été déterminées par des mesures expérimentales et aussi théoriques en phase aqueuse. Les spectres EXAFS [20, 22, 28, 31, 36, 37, 48, 133] ont montré la présence de 5 molécules d'eau situées à une distance de 2,39-2,48 Å. Concernant les études théoriques, le nombre de coordination calculé dans la première sphère d'hydratation de l'uranyle est de 5 molécules d'eau avec une distance  $U_R-O_W=2,42-2,49$  Å, à partir de simulations de dynamique moléculaire [59, 60, 73]. Les résultats déterminés par DFT ont également déterminé 5 molécules d'eau situées à une distance  $U_R-O_W=2,40-2,55$  Å [48, 56, 62, 65, 68, 72, 134]. Concernant la deuxième sphère de coordination de l'uranyle, la distance  $U_R-O_W$  est calculée entre 4,4 et 4,5 Å [36–38]. Cependant le nombre de molécules d'eau en deuxième sphère est très mal caractérisé : expérimentalement, il varie entre 10 [36, 37] et 14 [38], et des simulations ont déterminé qu'il pouvait aller jusqu'à 14 [89].

Les propriétés d'hydratation de  $\text{Cl}^-$  ont été étudiées par diffraction de rayons X (XRD) [135–137] et de neutrons (ND) [138–140], infrarouge (IR) [141] et simulations de dynamique moléculaire [135, 142]. Les résultats de ND ont montré la présence de 6 à 7 molécules d'eau situées à une distance  $\text{Cl}-O_W$  de 3,20-3,34 Å dans la première sphère de coordination du chlorure [138–140]. Bergstroem *et al.* ont rapporté par IR que la première sphère d'hydratation du chlorure se composait de 6 molécules d'eau situées à 3,23 Å [141]. Les simulations de dynamique moléculaire ont montré la présence de 7 à 10 molécules d'eau qui se trouve à une distance  $\text{Cl}-O_W$  de 3,22-3,27 Å.

Les propriétés thermodynamiques du chlorure d'uranyle, comme la valeur de constante

d'association et des coefficients osmotiques, sont reportés dans la littérature [74, 79–81, 83]. Guillaumont *et al.* ont calculé une constante d'association  $K_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}^{\text{exp}} = 1,48 \text{ L mol}^{-1}$  [74]. Les coefficients osmotiques ont été calculés par les mesures expérimentales [79–81] et aussi en utilisant des approches théoriques [83].

Ce chapitre correspond à l'article « *Multi-scale modelling of uranyl chloride solutions* » publié dans The Journal of Chemical Physics [143]. A partir des simulations de dynamique moléculaire, nous avons étudié l'hydratation des ions ( $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ ) et l'interaction entre eux en fonction de la concentration. Les potentiels de force moyenne ont été calculés à dilution infinie pour comprendre les processus de dissociation/association entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  en phase aqueuse. A partir de ces potentiels, nous avons calculé les propriétés thermodynamiques comme la constante d'association et les coefficients osmotiques en utilisant une approche couplant la théorie moléculaire et l'approche AMSA.

## 3.2 Simulations de dynamique moléculaire

### 3.2.1 Modèles

#### Modèle de l'ion uranyle

Les simulations de l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  par dynamique moléculaire classique ont été étudiées par P. Guilbaud *et al.* [60, 61]. Pour nos simulations, nous avons utilisé le modèle non polarisable de l'ion uranyle qui a été développé par Greathouse *et al.* [59]. La géométrie de l'uranyle est la suivante : une distance  $\text{U}_R\text{-O}_R$  de 1,75 Å et un angle  $\theta_{\text{OUO}}$  de 180 degrés correspondant aux données expérimentales obtenues par Den Auwer *et al.* [133]. Nous avons ensuite modifié ce modèle non polarisable afin de prendre en compte explicitement la polarisation. Les charges atomiques de  $\text{U}_R$  et de  $\text{O}_R$  sont les mêmes que celles du modèle non polarisable. La valeur de la polarisabilité atomique de l'uranium a été obtenue par les calculs de DFT par Dominique Guillaumont [144].

Ces paramètres du potentiel LJ (Tab. 3.1) reproduisent les propriétés structurales de la première sphère d'hydratation les plus en accord avec les mesures expérimentales [20, 22, 31, 32, 34, 38, 39, 42, 43, 48], *i.e.* cinq molécules d'eau autour de l'uranium, à une distance de 2,42 Å.

#### Modèle d'eau POL3

Les paramètres du modèle d'eau utilisé, *i.e.*, le modèle d'eau rigide polarisable POL3 [145–147], ont été développés par Caldwell *et al.* [147]. Ce modèle d'eau a la même géo-

Tableau 3.1 – Paramètres utilisés pour décrire  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , et  $\text{H}_2\text{O}$  par simulation de dynamique moléculaire classique traitant explicitement la polarisation :  $\varepsilon_{ii}$  en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $\sigma_{ii}$  en  $\text{Å}$ ,  $\alpha$  en  $\text{Å}^3$ , et  $q$  en  $e$ .

Atome	$\varepsilon_{ii}$	$\sigma_{ii}$	$\alpha$	$q$
$\text{U}_R^a$	1,356	2,815	0,720	2,500
$\text{O}_R^a$	0,653	3,164	0,434	-0,250
$\text{O}_W^b$	0,652	3,204	0,528	-0,730
$\text{H}_W^b$	-	-	0,170	0,365
$\text{Cl}^-$	0,418	4,401	3,235	-1,00

<sup>a</sup> Indice R pour uranyle.

<sup>b</sup> Indice W pour eau.

métrie que celui d'eau non polarisable SPC/E [148, 149], *i.e.*, une distance  $\text{O}_W\text{-H}_W$  de 1  $\text{Å}$  et une distance  $\text{H}_W\text{-H}_W$  de 1,633  $\text{Å}$  correspondant à un angle de 109,47 degrés. Cependant, les charges atomiques partielles des oxygènes et hydrogènes doivent être modifiées en incluant explicitement la polarisation dans le modèle. Cette modification permet ainsi d'obtenir le bon moment dipolaire de l'eau liquide. Les polarisabilités atomiques sont étudiées par Van Duijnen *et al.* [150]. Les paramètres de Lennard Jones sont représentés dans le tableau 3.1 .

### Modèle de l'ion chlorure

A partir du modèle de chlorure polarisable développé par Smith *et al.* [151], nous l'avons utilisé pour décrire les interactions des molécules d'eau et d'uranyle avec les ions chlorure. Les paramètres utilisés sont représentés dans le tableau 3.1. Ces paramètres permettent de calculer des propriétés structurales d'hydratation des ions chlorure en accord avec les données expérimentales : 6 à 7 molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation de  $\text{Cl}^-$  situées à une distance  $\text{Cl-O}_W$  de 3,2  $\text{Å}$ .

### 3.2.2 Détails des simulations

Les simulations de dynamique moléculaire de la dilution infinie à la concentration élevée ont été effectuées avec AMBER 10 [126] en prenant en compte explicitement la polarisation. Dans un premier temps, nous avons simulé différentes concentrations en chlorure d'uranyle : de la dilution infinie à 3  $\text{mol kg}^{-1}$  (Fig. 3.1). Pour les solutions à dilution infinie, un seul ion  $\text{UO}_2^{2+}$  dans 1524 molécules d'eau, et un seul ion  $\text{Cl}^-$  dans 2118 molécules d'eau ont été simulés. Les caractéristiques des boîtes de simulation utilisées pour les simulations de dynamique moléculaire des chlorures d'uranyle sont représentées

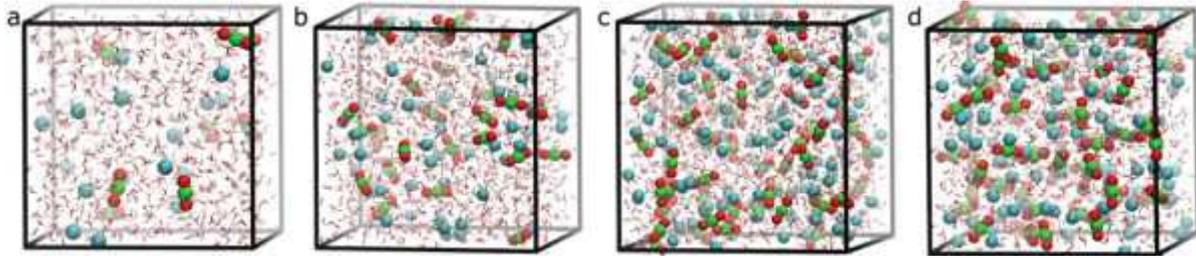


FIGURE 3.1 – Boîtes de simulation utilisées pour modéliser les solutions de chlorure (en turquoise) d’uranyle (en rouge et vert) à différentes concentrations en sel : (a)  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ , (b)  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$ , (c)  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$ , (d)  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$ .

dans le tableau 3.2.

Ces simulations ont été réalisées dans l’ensemble  $NPT$ , c’est-à-dire à pression ( $P = 1 \text{ atm}$ ) et température constante ( $T = 300 \text{ K}$ ) en appliquant les conditions périodiques aux limites et en calculant les interactions à longue portée par la méthode d’Ewald. Après une équilibration des boîtes de simulations pendant  $100 \text{ ps}$  à  $300 \text{ K}$ , les simulations ont été réalisées pendant  $3 \text{ ns}$ .

A partir des simulations dynamique moléculaire, nous avons étudié les propriétés d’hydratation et d’interaction des ions. Ces propriétés sont calculées à partir des fonctions de distribution radiale. Cela nous permet de déterminer la distance moyenne entre 2 ions, l’hydratation des ions dans les première et deuxième sphères de coordination et le nombre de coordination. Ces résultats sont comparés aux données expérimentales afin de vérifier la validité de notre modèle, et aussi l’influence de la concentration sur l’hydratation et l’interaction des ions. Les propriétés structurales sont analysées dans la partie suivante.

Tableau 3.2 – Caractéristiques des boîtes de simulation utilisées pour représenter les solutions de chlorure d’uranyle.

	$N(\text{UO}_2^{2+})^a$	$N(\text{Cl}^-)^b$	$N(\text{H}_2\text{O})^c$	$V_{\text{box}}^d$
Sim( $\text{Cl}^-$ )	0	1	2118	64000
Sim( $\text{UO}_2^{2+}$ )	1	0	1524	43928
Sim(0,5 m)	8	16	888	27000
Sim(1,0 m)	27	54	1499	46656
Sim(2,0 m)	64	128	1776	59319
Sim(3,0 m)	64	128	1184	42875

<sup>a</sup> Nombre total d’uranyle dans la boîte de simulation.

<sup>b</sup> Nombre total de chlorure dans la boîte de simulation.

<sup>c</sup> Nombre total des molécules d’eau dans la boîte de simulation.

<sup>d</sup> Volume moyen de la boîte de simulation (en  $\text{Å}^3$ ).

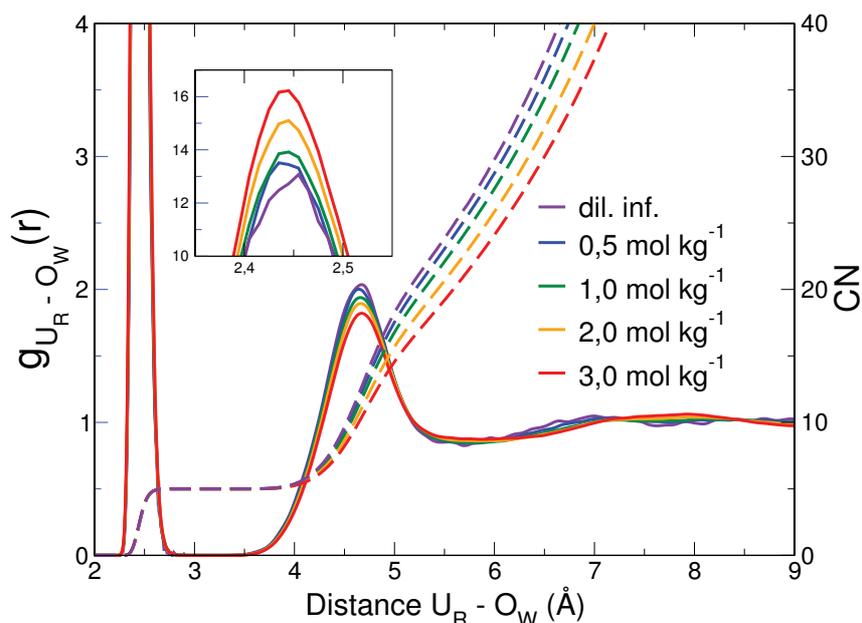


FIGURE 3.2 – Fonctions de distribution radiale  $U_R-O_W$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) pour les différentes concentrations simulées : dilution infinie (violet),  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (bleu),  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (vert),  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (orange) et  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (rouge).

### 3.3 Propriétés structurales des ions en solution

#### 3.3.1 Propriétés d'hydratation de l'uranyle $\text{UO}_2^{2+}$

Dans un premier temps, nous avons déterminé les propriétés structurales d'hydratation de l'ion uranyle à dilution infinie. Sur la figure 3.2, nous avons présenté les fonctions de distribution radiale entre l'uranyle et les molécules d'eau aux différentes concentrations en sels de chlorure d'uranyle, de la dilution infinie à  $3 \text{ mol kg}^{-1}$ . La fonction de distribution radiale  $U_R-O_W$  calculée à dilution infinie présente deux pics clairement définis correspondant respectivement à la première et seconde sphère d'hydratation. Le nombre de coordination moyen de l'uranyle calculé est de 5,0 pour la première sphère (à  $2,45 \text{ \AA}$ ) et de 22,3 pour la deuxième sphère (à  $4,64 \text{ \AA}$ ) (Tab. 3.3). Ces propriétés structurales calculées de la première sphère d'hydratation d'uranyle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [20–27, 29, 31–36, 38, 39, 42, 43, 48].

Concernant les propriétés structurales de la seconde sphère d'hydratation de  $\text{UO}_2^{2+}$ , c'est-à-dire de 17,1 à 22,3 molécules d'eau situées à une distance comprise entre 4,64 et 4,66  $\text{\AA}$ . Il est assez difficile de les déterminer expérimentalement. Åberg *et al.* ont rapporté par XRD que la deuxième de sphère de coordination d'uranyle se composait de 14 molécules d'eau à 4,4  $\text{\AA}$  [38]. Un autre résultat de spectroscopie HEXS effectué par Soderholm *et*

Tableau 3.3 – Propriétés structurales d’hydratation de  $\text{UO}_2^{2+}$  en solution aqueuse à 300 K.

	$r_{\text{U-O}_W}^{(1)}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ <sup>b</sup>	$r_{\text{U-O}_W}^{(2)}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{WAT}}^{(2)}$ <sup>b</sup>
Sim( $\text{UO}_2^{2+}$ )	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

<sup>a</sup> Premier ( $r_{\text{U-O}_W}^{(1)}$ ) et deuxième ( $r_{\text{U-O}_W}^{(2)}$ ) pics de la fonction de distribution radiale  $\text{U}_R\text{-O}_W$  (en Å).

<sup>b</sup> Nombre de molécules d’eau dans la première ( $N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ) et la deuxième ( $N_{\text{WAT}}^{(2)}$ ) sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$ .

*al.* a montré la présence de 10 molécules d’eau dans cette sphère de coordination situées à 4,5 Å [36, 37]. Ces propriétés structurales sont légèrement sous-estimées par rapport à nos résultats. Cependant, il est bien connu que de telles techniques expérimentales sont bien adaptées pour déterminer les propriétés structurales la première sphère d’hydratation, mais pas la deuxième sphère [152]. Par rapport à d’autres études théoriques [48, 56, 59, 60, 62, 65, 68, 72, 73, 134], nous obtenons le même nombre de molécules d’eau autour de cation uranyle à 2,41-2,55 Å. Le tableau 3.4 regroupe les résultats des différentes études expérimentales et théoriques.

L’atome d’oxygène de l’uranyle peut l’interagir avec les hydrogènes des molécules d’eau pour former des liaisons hydrogène appelées *liaisons apicales*. Ces interactions sont observées à l’état solide dans des complexes de type  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [153], mais c’est encore une question de savoir si ces liaisons apicales existent dans la phase liquide. Quelques calculs

Tableau 3.4 – Propriétés structurales d’hydratation de  $\text{UO}_2^{2+}$  déterminées par des études expérimentales et théoriques.

	$r_{\text{U-O}_W}^{(1)}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ <sup>b</sup>
EXAFS [20, 22, 28, 31, 48]	2,39-2,48	5,0
XANES [133]	2,42	5,0
XRD,NMR [38, 43]	2,42	5,0
HEXS [36, 37]	2,42	4,7
MD [59, 60, 73]	2,42-2,49	5,0
DFT [48, 56, 62, 65, 68, 72, 134]	2,40-2,55	5,0
Notre étude	2,45	5,0

<sup>a</sup> Premier ( $r_{\text{U-O}_W}^{(1)}$ ) pic de la fonction de distribution radiale  $\text{U}_R\text{-O}_W$  (en Å).

<sup>b</sup> Nombre de molécules d’eau ( $N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ) dans la première sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$ .

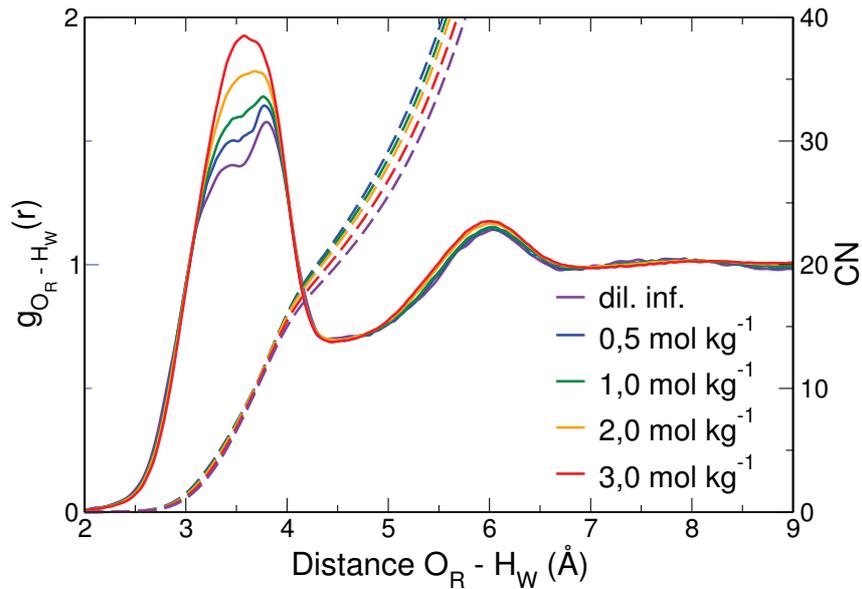


FIGURE 3.3 – Fonctions de distribution radiale  $\text{O}_R - \text{H}_W$  (ligne continue) et nombre de coordination (ligne pointillée) correspondant calculés à différentes concentrations : dilution infinie (violet),  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (bleu),  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (vert),  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (orange) et  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (rouge).

numériques ont reporté que cette liaison apicale entre l'atome d'oxygène de l'uranyle et les molécules d'eau n'existait pas [62, 67], ou était très faible [56, 61, 68, 69, 72]. Dans toutes nos simulations, quelle que soit la concentration simulée, le premier pic de fonction distribution radiale  $\text{O}_R - \text{H}_W$  est localisé à  $3,6 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à une très longue distance pour une liaison hydrogène (Fig. 3.3). Ce pic correspond à la position d'un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau liées à l'atome d'uranium dans le plan équatorial, ou à la position d'une molécule d'eau dans la deuxième sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$ . Ce résultat est cohérent avec les études de Guilbaud *et al.* [61] sur les premières simulations de dynamique moléculaire publiées sur l'uranyle : les interactions apicales sont seulement observées pour des distributions de charge sur l'uranium de l'uranyle non raisonnable ( $q_{\text{U}_R} \geq +4$ ).

En regardant l'influence de la concentration en sel sur les propriétés d'hydratation de l'uranyle, il n'y a pas d'influence des ions chlorure sur sa première sphère d'hydratation. En effet, la distance  $\text{U}_R - \text{O}_W$  calculée dans la première sphère de coordination est constante ( $2,45 \text{ \AA}$ ) à toutes concentrations, ainsi que le nombre de molécules d'eau (Tab. 3.3). Nous observons aussi sur les RDFs  $\text{U}_R - \text{Cl}$ , qu'aucun pic correspondant à la configuration *Contact Ion Pair*<sup>1</sup> (CIP) n'est calculé (Fig. 3.4). Nos résultats sont en bon d'accord

1. En français : « Pair au contact »

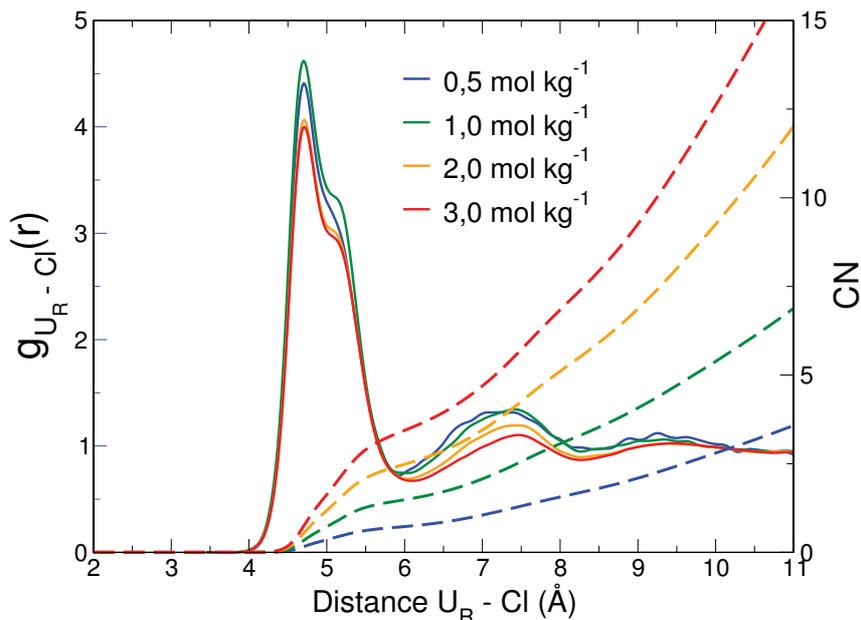


FIGURE 3.4 – Fonctions de distribution radiale U<sub>R</sub>–Cl (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées : 0,5 mol kg<sup>-1</sup> (bleu), 1,0 mol kg<sup>-1</sup> (vert), 2,0 mol kg<sup>-1</sup> (orange) et 3,0 mol kg<sup>-1</sup> (rouge).

avec les résultats expérimentaux. En effet, Allen *et al.* ont reporté par EXAFS que la configuration CIP UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> – Cl<sup>-</sup> ne se forme qu’à partir d’une concentration en chlorure très élevée ([UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>] : [Cl<sup>-</sup>] = 1 : 10) [20]. Ceci a également été confirmé par Hennig *et al.* par EXAFS [22] et Soderholm *et al.* par HEXS [37].

En dépit du fait qu’aucun anion chlorure ne se trouve dans la première sphère de coordination de l’uranyle, cet anion est localisé dans la deuxième sphère d’hydratation de l’uranyle. En effet, l’augmentation de la concentration en sel tend à diminuer le nombre de molécules d’eau dans cette sphère. Ainsi, nous avons calculé 22,3 molécules d’eau à dilution infinie, et 17,1 à 3,0 mol kg<sup>-1</sup>. Cette diminution a également été observée dans les solutions binaires de chlorure de lanthanide et elle a été interprétée en terme diminution de l’hydratation pour l’anion et le cation en fonction de la concentration [4].

### 3.3.2 Propriétés d’hydratation du chlorure Cl<sup>-</sup>

Concernant les propriétés d’hydratation de Cl<sup>-</sup> en fonction de la concentration (Fig. 3.5), une différence est observée par rapport aux résultats obtenus pour UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. D’abord, les propriétés d’hydratation de l’ion chlorure à la dilution infinie sont en accord avec les données expérimentales [138–141], c’est-à-dire environ 6-7 molécules d’eau dans la première sphère de coordination à une distance Cl–O<sub>W</sub> de 3,20-3,23 Å. En effet, pour la première et

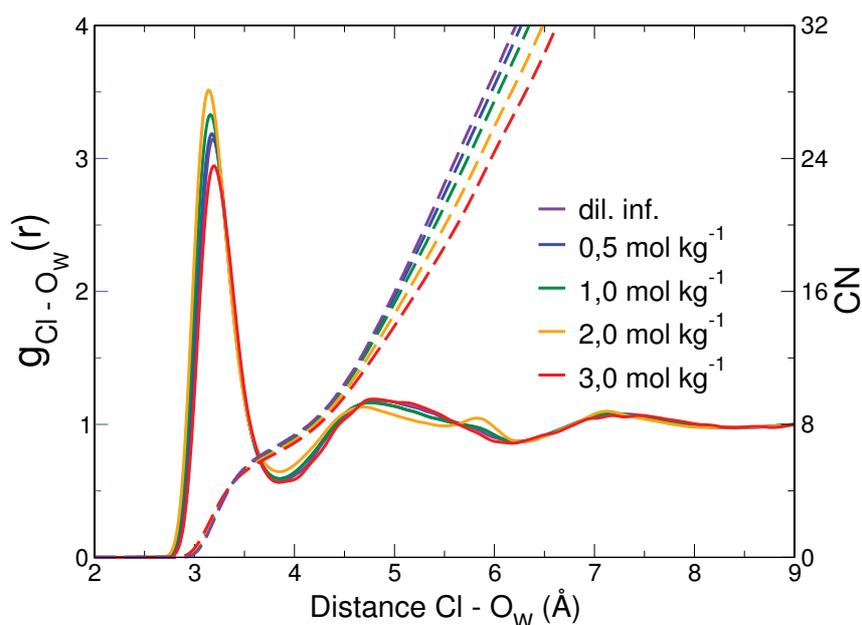


FIGURE 3.5 – Fonctions de distribution radiale  $\text{Cl-O}_\text{W}$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) pour les concentrations simulées : dilution infinie (violet),  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (bleu),  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (vert),  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (orange) et  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (rouge).

la deuxième sphère d'hydratation, nous avons respectivement calculé 6,8 et 15,7 molécules d'eau à 3,23 Å et 4,69 Å (Tab. 3.5).

Contrairement à ce qui a été obtenu pour l'hydratation de l'uranyle en fonction de la concentration, les propriétés de solvation de  $\text{Cl}^-$  dépendent de la concentration puisqu'un changement de la distance  $\text{Cl-O}_\text{W}$  est observé, ainsi que du nombre de coordination. Le petit décalage du premier pic de la RDF correspond à la diminution de la distance  $\text{Cl-O}_\text{W}$  de 3,23 à 3,17 Å. Ceci conduit ensuite à la diminution du nombre de molécules d'eau de 6,8 à 6,2 dans la première sphère. Cette diminution est aussi observée pour d'autres

Tableau 3.5 – Propriétés structurales d'hydratation de  $\text{Cl}^-$  en solution aqueuse à 300 K.

	$r_{\text{Cl-O}_\text{W}}^{(1)}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ <sup>b</sup>	$r_{\text{Cl-O}_\text{W}}^{(2)}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{WAT}}^{(2)}$ <sup>b</sup>
Sim( $\text{Cl}^-$ )	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

<sup>a</sup> Premier ( $r_{\text{Cl-O}_\text{W}}^{(1)}$ ) et deuxième ( $r_{\text{Cl-O}_\text{W}}^{(2)}$ ) pics de la fonction de distribution radiale  $\text{Cl-O}_\text{W}$  (en Å).

<sup>b</sup> Nombre de  $\text{H}_2\text{O}$  dans les première ( $N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ) et deuxième ( $N_{\text{WAT}}^{(2)}$ ) sphère de coordination de  $\text{Cl}^-$ .

Tableau 3.6 – Propriétés structurales d’hydratation de  $\text{Cl}^-$  déterminées par des études expérimentales et théoriques de  $\text{Cl}^-$ .

	$r_{\text{Cl-O}_w}^{(1)}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ <sup>b</sup>
ND [138–140]	3,20-3,34	6-7
IR [141]	3,23	6
EPSR [154]	3,2	6-7
XRD [135–137]	3,15-3,25	4-7
MD [135, 142]	3,22-3,27	7-10
Cette étude	3,23	6-7

<sup>a</sup> Premier ( $r_{\text{U-O}_w}^{(1)}$ ) pic de la fonction de distribution radiale  $\text{Cl} - \text{O}_w$  (en Å).

<sup>b</sup> Nombre de molécules d’eau dans la première ( $N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ) sphère de coordination de  $\text{Cl}^-$ .

solutions en sels de chlorure [138, 140, 154]. En effet, Mancinelli *et al.* ont reporté par EPSR (Empirical Potential Structure Refinement) une diminution du nombre de molécules d’eau de 6,9 à 6,3 pour les solutions de chlorure de sodium [154]. Nos résultats sont en accord avec des simulations de dynamique moléculaire qui ont permis de calculer une distance  $\text{Cl-O}_w$  de 3,22-3,27 Å et le nombre de molécules d’eau de 7-10 [135, 142]. Pour la deuxième sphère de coordination de  $\text{Cl}^-$ , le nombre de coordination et la position du pic correspondante diminuent quand la concentration augmente. Les résultats expérimentaux et théoriques sont comparés dans le tableau 3.6.

### 3.3.3 Interactions entre les ions

A partir de nos simulations de dynamique moléculaire, les RDFs ioniques ont été calculées pour bien comprendre les interactions entre tous les ions présents en phase aqueuse. Nous avons reporté les propriétés d’interaction obtenues à partir des RDFs de  $\text{UO}_2^{2+}-\text{Cl}^-$ ,  $\text{UO}_2^{2+}-\text{UO}_2^{2+}$ , et  $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$  aux différentes concentrations dans le tableau 3.7. La position des pics et le nombre de coordination sont déterminés à partir des simulations. Des vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire permettent de voir les différentes configurations des interactions ioniques en solution.

#### Interactions entre $\text{UO}_2^{2+}$ et $\text{Cl}^-$

Même si la distance  $U_R-\text{Cl}$  ne change pas dans les deuxième et troisième sphères de coordination en fonction de la concentration, l’augmentation du nombre de chlorures est observée dans ces deux sphères. Pour la deuxième sphère de coordination, nous avons obtenu deux pics assez mal séparés à 4,72 et 5,27 Å sur la RDF  $U_R-\text{Cl}$  à toutes les concentrations étudiées (Fig.3.4). Ces deux pics correspondent à la deuxième sphère, c’est-

Tableau 3.7 – Propriétés structurales d’interaction des ions en solution aqueuse à 300 K.

	$r_{\text{U-Cl}}^{(\text{SIP})\text{a}}$	$N_{\text{Cl}}^{(\text{SIP})\text{b}}$	$r_{\text{U-Cl}}^{(\text{SSIP})\text{a}}$	$N_{\text{Cl}}^{(\text{SSIP})\text{b}}$
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
	$r_{\text{U-U}}^{(\text{SIP})\text{c}}$	$N_{\text{U}}^{(\text{SIP})\text{d}}$	$r_{\text{U-U}}^{(\text{SSIP})\text{c}}$	$N_{\text{U}}^{(\text{SSIP})\text{d}}$
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
	$r_{\text{Cl-Cl}}^{(\text{SIP})\text{e}}$	$N_{\text{Cl}}^{(\text{SIP})\text{f}}$	$r_{\text{Cl-Cl}}^{(\text{SSIP})\text{e}}$	$N_{\text{Cl}}^{(\text{SSIP})\text{f}}$
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

<sup>a</sup> Premier ( $r_{\text{U}_R\text{-Cl}}^{(\text{SIP})}$ ) et deuxième ( $r_{\text{U}_R\text{-Cl}}^{(\text{SSIP})}$ ) pics de la fonction de distribution radiale  $\text{U}_R\text{-Cl}$  (en Å).

<sup>b</sup> Nombre de  $\text{Cl}^-$  correspondant au premier ( $N_{\text{Cl}}^{(\text{SIP})}$ ) et deuxième ( $N_{\text{Cl}}^{(\text{SSIP})}$ ) pic de la fonction de distribution radiale  $\text{U}_R\text{-Cl}$ .

<sup>c</sup> Premier ( $r_{\text{U}_R\text{-U}_R}^{(\text{SIP})}$ ) et deuxième ( $r_{\text{U}_R\text{-U}_R}^{(\text{SSIP})}$ ) pics de la fonction de distribution radiale  $\text{U}_R\text{-U}_R$  (en Å).

<sup>d</sup> Nombre de  $\text{UO}_2^{2+}$  correspondant au premier ( $N_{\text{UO}_2^{2+}}^{(\text{SIP})}$ ) et deuxième ( $N_{\text{UO}_2^{2+}}^{(\text{SSIP})}$ ) pic de la fonction de distribution radiale  $\text{U}_R\text{-U}_R$ .

<sup>e</sup> Premier ( $r_{\text{Cl-Cl}}^{(\text{SIP})}$ ) et deuxième ( $r_{\text{Cl-Cl}}^{(\text{SSIP})}$ ) pics de la fonction de distribution radiale  $\text{Cl-Cl}$  (en Å).

<sup>f</sup> Nombre de  $\text{Cl}^-$  correspondant au premier ( $N_{\text{Cl}}^{(\text{SIP})}$ ) et deuxième ( $N_{\text{Cl}}^{(\text{SSIP})}$ ) pic de la fonction de distribution radiale  $\text{Cl-Cl}$ .

à-dire, Solvent Shared Ion Pair (SIP)<sup>2</sup>. Ils correspondent aux deux positions préférées de  $\text{Cl}^-$  dans la deuxième sphère de coordination. Ces modes de coordination des ions  $\text{Cl}^-$  ont aussi été observés dans le cas des sels lanthanides et actinides [4, 5, 18] (Fig.3.6).

Le premier mode de coordination ( $\text{U}_R\text{-Cl} = 4,72 \text{ \AA}$ ) correspond à deux liaisons hydrogènes (coordination « bi ») entre l’ion  $\text{Cl}^-$  et deux molécules d’eau dans la première sphère d’hydratation de l’uranyle (Fig.3.6 a). Pour le deuxième mode de coordination ( $\text{U}_R\text{-Cl} = 5,27 \text{ \AA}$ ), nous n’observons seulement qu’une liaison hydrogène (coordination « mono ») entre une molécule d’eau de la première sphère et l’ion chlorure (Fig.3.6 b). En deuxième sphère d’hydratation, le nombre de  $\text{Cl}^-$  est d’autant plus grand que la concentration augmente, ce qui s’explique la diminution du nombre total de molécules d’eau libres dans la

2. En français : « Paire d’ion séparée par une couche de solvant »

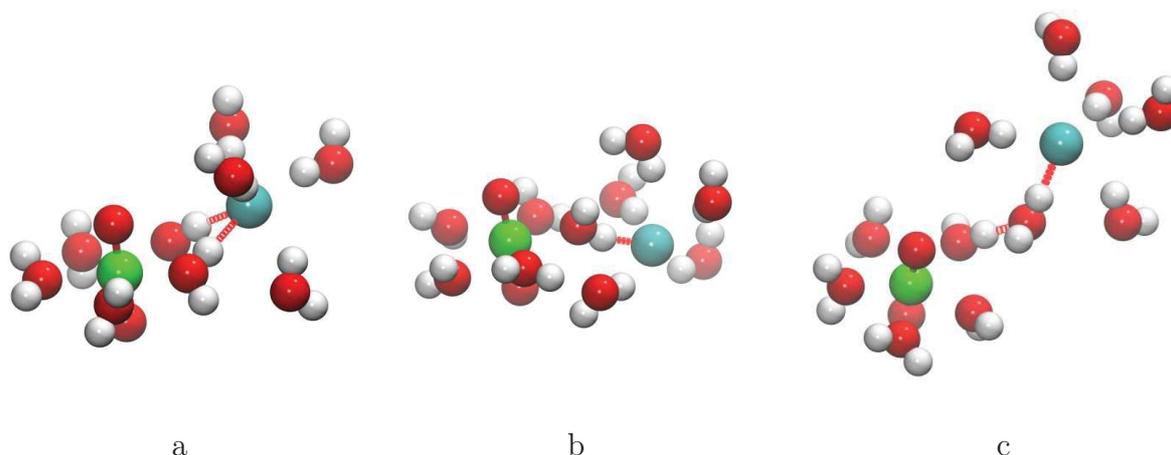


FIGURE 3.6 – Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire représentant les différents modes de coordination de  $\text{Cl}^-$  dans la deuxième sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$  : (a) 4,72 Å, (b) 4,96 Å, et dans la troisième sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$  : (c) 7,20 Å.

Pour la représentation,  $\text{Cl}^-$  est représenté en turquoise, l'atome d'uranium de  $\text{UO}_2^{2+}$  en vert, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc.

solution. Par exemple, en comparant la structure de cette sphère à dilution infinie et à la concentration de  $3 \text{ mol kg}^{-1}$ , le nombre des molécules d'eau diminue de 22,3 à 17,1. Les ions chlorures n'entrent pas dans la première sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$ . Il apparaît donc, à travers l'étude de solutions concentrées en chlorures d'uranyle, que l'uranyle ne complexe pas les ions chlorures. Ce résultat est en accord avec les données expérimentales présentées dans la partie concernant l'hydratation de l'uranyle. Concernant les propriétés structurales de la troisième sphère de coordination d'uranyle (Fig.3.6 c), c'est-à-dire Solvent Separated Ion Pair (SSIP)<sup>3</sup>, aucune influence de la concentration n'est observée sur la position du pic  $U_R\text{-Cl}$ . Cette position est à 7,3 Å aux toutes concentrations étudiées. En regardant la configuration de SSIP, chaque ion est entouré de sa propre sphère de coordination avec deux couches de molécules d'eau par rapport aux configurations CIP et SIP.

### Interactions entre $\text{UO}_2^{2+}$ et $\text{UO}_2^{2+}$

Les fonctions de distribution radiale  $U_R\text{-}U_R$  montrent deux pics à toutes les concentrations étudiées. Ces deux pics correspondent à deux structures différentes de l'uranyle dans la phase aqueuse (Fig.3.7). Ces configurations sont représentées sur la figure 3.8. Le premier pic correspond à une configuration de type SIP, i.e, une couche de molécule d'eau entre les deux uranyles. Pour cette configuration, une molécule d'eau forme deux liai-

3. En français : « Paire d'ions séparée par plus d'une couche de solvant »

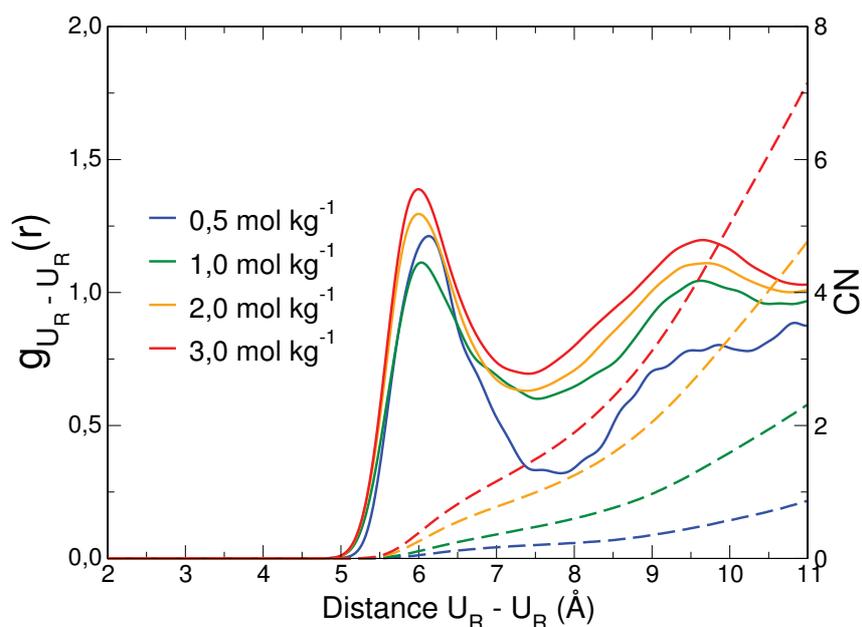


FIGURE 3.7 – Fonctions de distribution radiale  $U_R-U_R$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées :  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (bleu),  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (vert),  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (orange),  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (rouge).

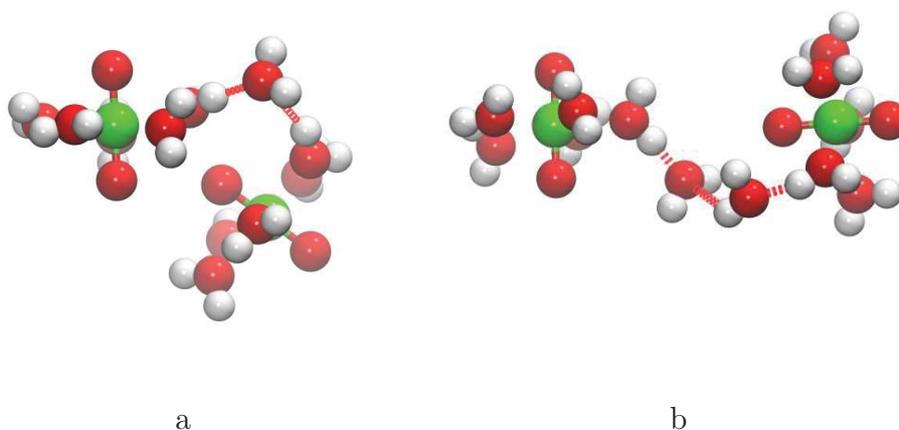


FIGURE 3.8 – Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire représentant les différents modes de coordination entre les ions uranyle : (a)  $7,09 \text{ \AA}$  et (b)  $9,20 \text{ \AA}$ .

Pour la représentation, l'atome d'uranium de  $\text{UO}_2^{2+}$  est représenté en vert, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc.

sons hydrogène avec deux molécules d'eau de la première coordination de l'autre uranyles (Fig. 3.8 a). La deuxième configuration correspond à la structure du deuxième pic de la RDF  $U_R-U_R$  (Fig. 3.8 b). A partir des RDFs  $U_R-U_R$ , on observe que la concentration a une légère influence sur la position du premier pic, et donc entre uranyle. En effet, la dis-

tance  $U_R-U_R$  calculée varie de 6,12 Å ( $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ ) à 6,07 Å ( $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$ ). Cependant, cette diminution n'est pas suffisante pour attribuer le changement de position du pic à l'augmentation de la concentration. Le nombre de molécules d'uranyle autour d'un autre uranyle augmente de 0,2 à 1,2 en fonction de la concentration. Le deuxième pic correspondant à la troisième sphère d'hydratation de l'uranyle se trouve à 9,8 Å. L'augmentation de nombre d'ions uranyle dans cette sphère passe de 2,3 à 6,0.

### Interactions entre $\text{Cl}^-$ et $\text{Cl}^-$

Pour toutes les simulations de dynamique moléculaire, nous avons calculé les RDFs Cl-Cl. Ces RDFs présentent deux pics, chaque pic correspondant à une sphère de coordination de l'ion chlorure : la deuxième et la troisième (Fig. 3.9). Les propriétés d'interaction des chlorures dépendent de la concentration puisqu'un changement de la distance Cl-Cl et du nombre de chlorures est observé (Tab.3.7). Concernant le deuxième pic des RDFs Cl-Cl, sa position se trouve à 7,5 Å et aucune influence de la concentration n'est observée. Cependant, le nombre de  $\text{Cl}^-$  augmente dans la troisième sphère de coordination de  $\text{Cl}^-$ . La configuration de ce pic est représentée sur la figure 3.10 b. Il y a un changement de la position du premier pic des RDFs Cl-Cl correspondant à la diminution de ce pic de 5,11 Å à 5,03 Å. Le nombre de  $\text{Cl}^-$  augmente de 0,3 à 1,9 dans la deuxième sphère de coordination de chlorure. La configuration structurale correspondant à ce pic peut-être

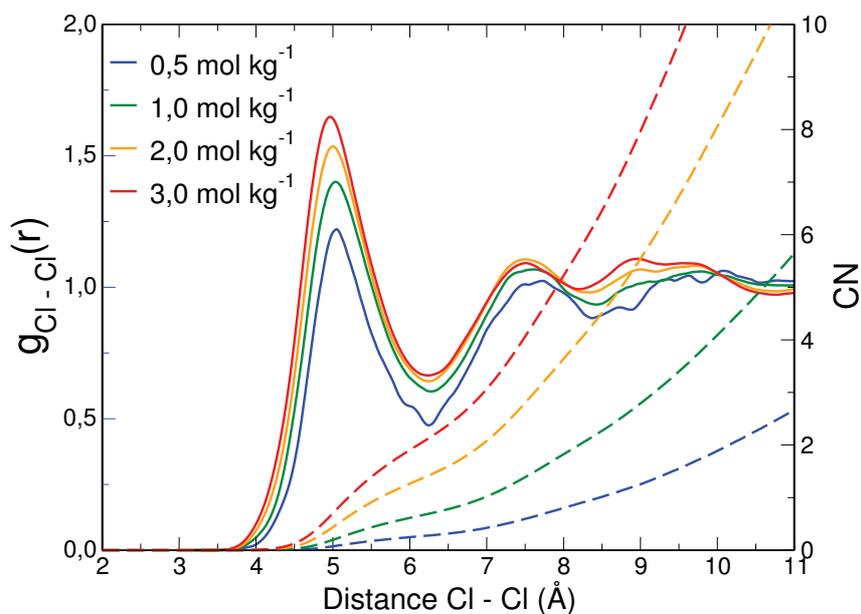


FIGURE 3.9 – Fonctions de distribution radiale Cl-Cl (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées :  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (bleu),  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (vert),  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (orange),  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (rouge).

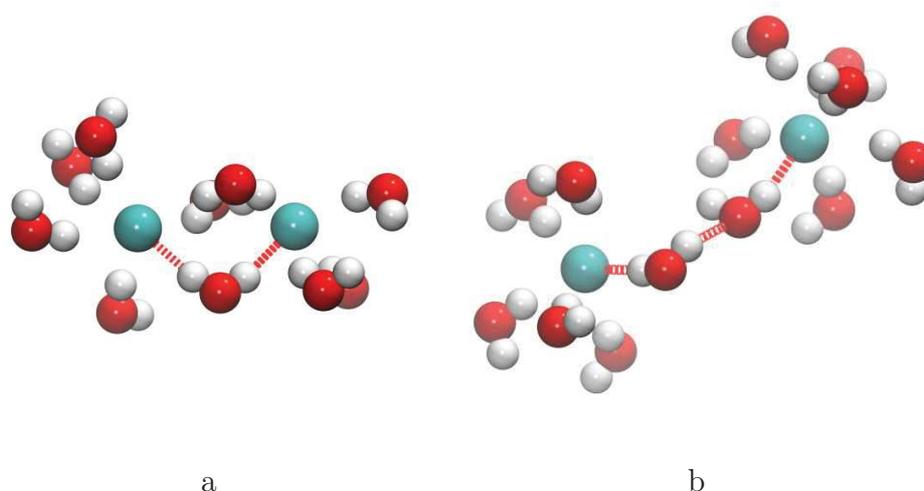


FIGURE 3.10 – Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire représentant les différents modes de coordination entre les ions chlorure : (a) 4,92 Å, (b) 7,82 Å.

Pour la représentation,  $\text{Cl}^-$  est représenté en turquoise, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc.

interprété comme Solvent-Shared Ion Pair (SIP) (Fig. 3.10 a).

### 3.4 Vers un modèle macroscopique

A partir des simulations de dynamique moléculaire, les propriétés thermodynamiques des solutions de chlorure d'uranyle ont été déterminées. Les simulations de type « Umbrella Sampling » ont été effectuées sur les paires  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$ ,  $\text{UO}_2^{2+} - \text{UO}_2^{2+}$ , et  $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$  afin de comprendre les processus de dissociation et d'association de ce sel. Les potentiels ion - ion ont été calculés en phase aqueuse. Ces potentiels nous ont permis d'évaluer la constante d'association des paires d'ions et de calculer les coefficients osmotiques. Les simulations de dynamique moléculaire de type « Umbrella Sampling » ont été réalisées dans l'ensemble  $NVT$  à 300K par SANDER 10 [126]. Elles ont été réalisées pour des distances ion-ion allant de 2,0 à 12,0 Å avec un pas 0,5 Å, sauf le potentiel  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$ . Comme nous ne voyons aucun pic sur les fonctions de distribution radiales correspondant à la présence du chlorure dans la première sphère d'hydratation de l'uranyle, le potentiel  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$  a été calculé à partir de 4,0 (jusqu'à 12,0 Å) afin d'éliminer les interactions  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$  dans la première sphère de coordination de l'uranyle. L'étude précise de cette première association et la justification de sa non prise en compte est présentée dans le chapitre 5. Les potentiels ont été reconstruits en utilisant WHAM [124].

Nous pouvons voir clairement la corrélation entre les potentiels et la structure, c'est-à-

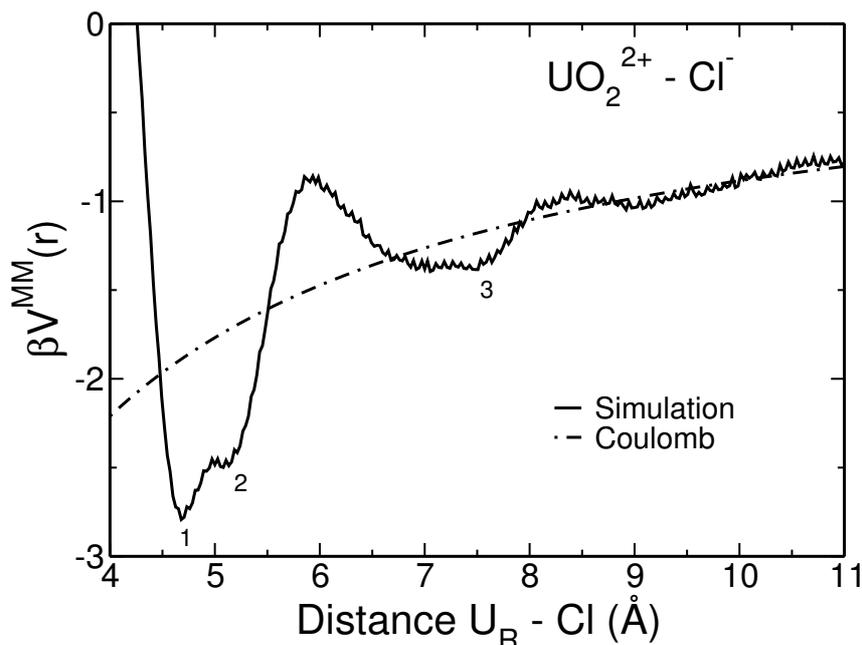


FIGURE 3.11 – Potentiel McMillan-Mayer  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$  à dilution infinie (trait plein) et potentiel coulombien (trait point).

dire que chaque minimum du potentiel correspond à un maximum des pics de la fonction de distribution radiale (Fig. 3.4, 3.7 et 3.9), sauf le premier minimum du potentiel  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$  qui ne correspond à aucune structure observée par dynamique moléculaire (pas de paire au contact dans les simulations). Les configurations géométriques sont celles précédemment mentionnées CIP, SIP, et SSIP.

Les simulations pour calculer le potentiel  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$  ont été effectuées avec une constante de force de  $29,3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$  ( $7 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ ). Chaque simulation a été effectuée pendant 5,0 ns après une équilibration d'au moins 100 ps. Le résultat obtenu est représenté sur la figure 3.11. Ce potentiel calculé à dilution infinie présente trois minima. Ces trois minima (1), (2) et (3) correspondent aux trois configurations structurales proposées en figure 3.6. Le pic dédoublé de la RDF  $\text{U}_R - \text{Cl}$  à 4,72 et 5,27  $\text{ \AA}$  (Fig. 3.4) correspond au deuxième et troisième minimum (2) et (3) du potentiel (Fig. 3.11). Ces deux minima correspondent à la configuration SIP : le premier (1) correspond à deux liaisons hydrogène entre le chlorure et deux molécules d'eau de la première sphère d'hydratation de l'uranyle (Fig. 3.6 a), et le deuxième (2) à une seule liaison hydrogène entre l'ion chlorure et une molécule d'eau de la première sphère d'hydratation de l'uranyle (Fig. 3.6 b). Le troisième minimum (3) correspond au deuxième pic de la RDF localisé à 7,3  $\text{ \AA}$  qui définit la région des configurations de type SSIP (Fig. 3.6 c). Ce potentiel représente aussi

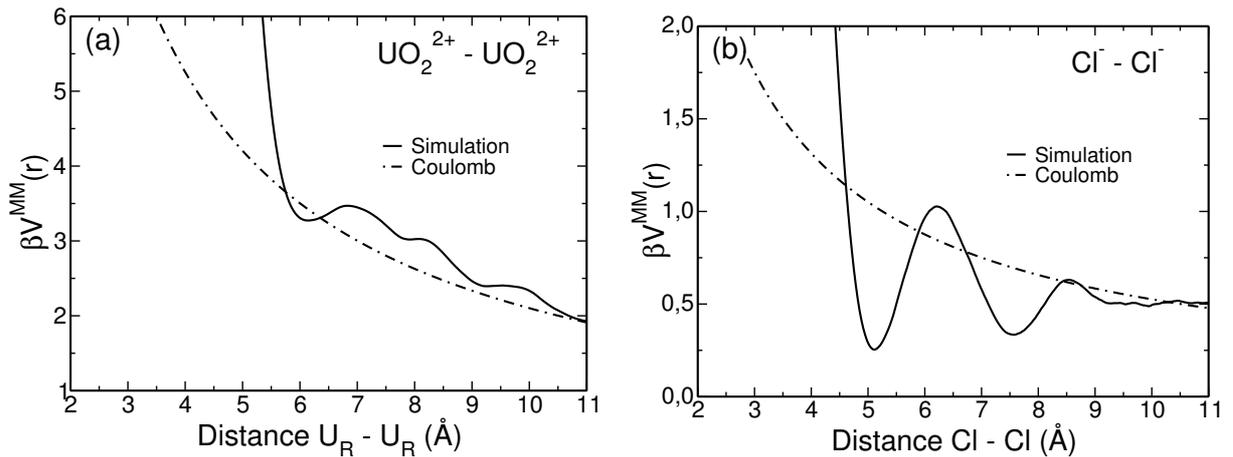


FIGURE 3.12 – Potentiels McMillan-Mayer (a)  $\text{UO}_2^{2+} - \text{UO}_2^{2+}$  et (b)  $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$  à dilution infinie (traits pleins) et potentiels coulombiens (traits points).

l'énergie du mouvement de chlorure entre la deuxième sphère d'hydratation de l'uranyle et sa troisième sphère. Pour passer de la configuration SIP à SSIP, le chlorure doit passer une barrière énergétique de  $1,8 k_B T$  ( $1 \rightarrow 3$ ) et de  $1,4 k_B T$  ( $2 \rightarrow 3$ ). En revanche, la transition inverse (de la troisième vers la deuxième sphère de coordination de l'uranyle) montre que l'anion chlorure n'a besoin que de  $0,5 k_B T$  ( $3 \rightarrow 2$  ou  $1$ ) pour entrer dans sa seconde sphère d'hydratation. La barrière de potentiel de  $1 \rightarrow 3$  est environ 3 fois plus grande que celle correspondant à la transition  $3 \rightarrow 2$  ou  $1$ . Il est donc plus facile pour un  $\text{Cl}^-$  d'entrer dans la deuxième sphère de coordination de l'uranyle que d'en sortir.

Les simulations pour calculer les potentiels de force moyenne  $\text{UO}_2^{2+} - \text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$  ont été effectuées avec une constante de force  $41,9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$  ( $10 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ ). Le temps de chaque simulation est de 1 ns. Ces potentiels montrent le comportement des cations et des anions en solution aqueuse à dilution infinie. Le potentiel  $\text{UO}_2^{2+} - \text{UO}_2^{2+}$  présente deux minima correspondant aux deux pics de la RDF  $\text{U}_R - \text{U}_R$  localisés à 6 et 9 Å (Fig. 3.7). De plus, on observe un autre minimum à 7,5 Å sur la figure 3.12 a, mais on ne voit pas le pic correspondant dans les RDFs  $\text{U}_R - \text{U}_R$ . Ces deux minima localisés à 6 et 9 Å correspondent aux deux configurations qui ont été décrites dans la partie précédente (Fig. 3.8). Chaque minimum correspond à une couche de molécules d'eau supplémentaire entre les deux cations. Contrairement au potentiel  $\text{U}_R - \text{Cl}$ , les différences énergétique entre les sphères de coordination sont faibles, typiquement moins de  $1 k_B T$ . Par conséquent, les uranyles se déplacent facilement entre les sphères de coordination d'un autre uranyle.

Les interactions des ion chlorure en solution aqueuse sont présentées sur la figure 3.12 b. On observe deux minima correspondant aux deux pics de la RDF  $\text{Cl} - \text{Cl}$ . Le premier pic

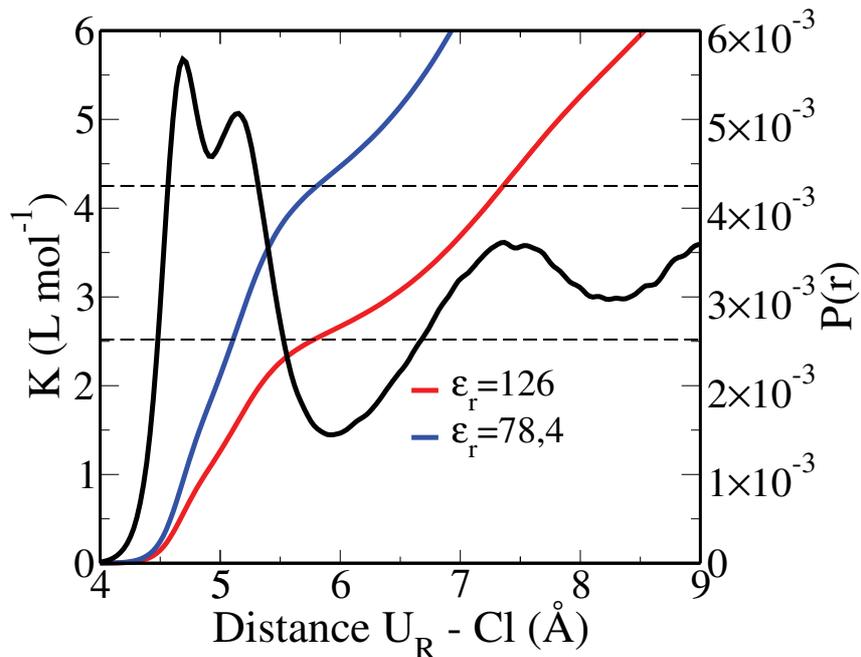


FIGURE 3.13 – Evolution de la constante d’association déterminée à partir du potentiel McMillan-Mayer  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$  à dilution infinie et calculée pour différentes valeurs de constante diélectrique de l’eau :  $\epsilon_r=78,4$  (bleu) et 126 (rouge). La ligne noire représente la probabilité de présence d’un  $\text{Cl}^-$  autour d’un uranyle.

correspond à la configuration SIP (Fig. 3.10 a), et le deuxième à SSIP (Fig. 3.10 b). Ces deux minima sont au même niveau énergétique, c’est-à-dire que l’énergie pour entrer et pour sortir de la deuxième sphère d’hydratation du chlorure est presque la même (environ  $0,8 k_B T$ ).

A partir de ces potentiels McMillan-Mayer, nous avons calculé les propriétés thermodynamiques : la constante d’association et les coefficients osmotiques. La méthode appliquée est la même que celle utilisée pour les solutions de sels lanthanides [11]. A partir du potentiel  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$ , nous avons calculé la constante d’association  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  en utilisant l’équation (2.85). La constante calculée en fonction de la distance entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  est présentée sur la figure 3.13. Nos résultats dépendent de la constante diélectrique utilisée pour le calcul du potentiel coulombien (Eq. 3.1) :

$$V_{ij}^{\text{MM}} = V_{ij}^{\text{Coulomb}} + V_{ij}^{\text{SR}} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 r_{ij}} + V_{ij}^{\text{SR}} \quad (3.1)$$

Les différentes valeurs de constante diélectrique que nous avons utilisées pour le calcul du potentiel coulombien nous permettent d’estimer la dépendance du modèle d’eau choisi sur la valeur de la constante d’association. La première valeur de constante diélectrique est  $\epsilon_r=78,4$  et correspond à la valeur de la constante diélectrique déterminée expérimen-

Tableau 3.8 – Tailles des ions et constantes d'association en fonction de la constante diélectrique.

$\epsilon_r^{(a)}$	$\sigma_{\text{UO}_2^+ - \text{UO}_2^+}^{(b)}$	$\sigma_{\text{Cl}^- - \text{Cl}^-}^{(b)}$	$\sigma_{\text{UO}_2^+ - \text{Cl}^-}^{(b)}$	$K^{(c)}$	$\sigma_{\text{UO}_2^+}^{(b)}$	$\sigma_{\text{Cl}^-}^{(b)}$
78,4	7,29	5,25	6,11	4,25	7,13	5,09
126	8,03	6,16	4,73	2,52	5,83	3,62

(a) Constante diélectrique.

(b) Taille de l'ion (Å).

(c) Constante d'association ( $\text{L mol}^{-1}$ ).

talement [11]. Dans la mesure où nos simulations ont été effectuées avec le modèle d'eau polarisable POL3, nous avons également utilisé la valeur de la constante diélectrique correspondante à ce modèle d'eau déterminée par Wang *et al.*, c'est-à-dire  $\epsilon_r=126$  [145]. Pour le calcul de la constante d'association, nous avons choisi comme distance de coupure  $R = 5,8 \text{ \AA}$ , cette distance correspondant à la fin de la deuxième sphère de coordination de l'uranyle. Nous calculons ainsi une constante d'association  $K_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}^{\text{cal}} = 2,52 \text{ L mol}^{-1}$  (Tab. 3.8), cette valeur étant du même ordre que celle déterminée expérimentalement ( $K_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}^{\text{exp}} = 1,48 \text{ L mol}^{-1}$ ) [74].

Dans un second temps, nous avons calculé les coefficients osmotiques à partir des potentiels effectifs en utilisant deux approches différentes : par simulations Monte-Carlo (MC) et en utilisant l'approche AMSA. Par la théorie moléculaire, les simulations Monte-Carlo ont été effectuées en utilisant le modèle à gros grains. Dans le cas de l'approche AMSA, la taille des ions et la constante d'association sont des données d'entrée. La taille des ions est calculée à partir du potentiel McMillan-Mayer par l'équation (2.105).

Cependant, en utilisant cette équation, la valeur de la taille de la paire  $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$  est négative. Par conséquent, nous devons modifier le potentiel afin d'obtenir une valeur proche de celle déterminée expérimentalement : la taille de  $\text{Cl}^-$  du modèle POL3 est fixée comme celle de Pauling ( $\sigma_{\text{Cl}^-} = 3,62 \text{ \AA}$ ). Pour cela, de 0 à la distance de coupure choisie, les potentiels sont fixés à l'infini et le reste de la courbe est gardée. La taille de la paire  $\text{UO}_2^{2+} - \text{UO}_2^{2+}$  est calculée à partir de la distance de coupure de  $7,11 \text{ \AA}$ . La distance de coupure choisie pour la paire  $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$  est de  $6,16 \text{ \AA}$  et le potentiel  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$  est calculé à partir de la distance de coupure de  $4,85 \text{ \AA}$ . Les tailles de l'uranyle et du chlorure sont obtenues en utilisant les équations suivantes :

$$\begin{cases} \sigma_+ + \sigma_- = 2\sigma_{+-} \\ \sigma_+ - \sigma_- = \sigma_{++} - \sigma_{--} \end{cases} \quad (3.2)$$

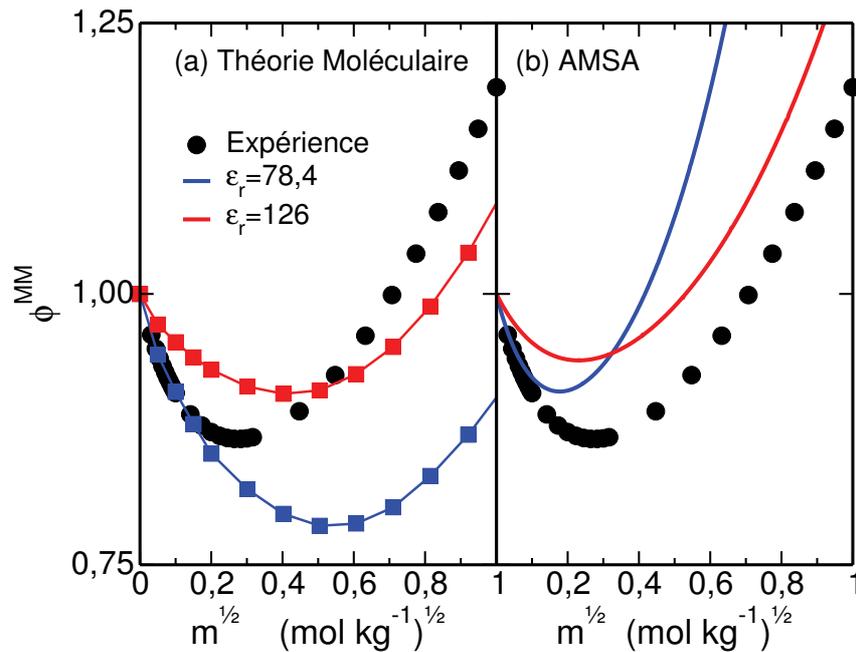


FIGURE 3.14 – Evolution du coefficient osmotique en fonction de la molalité : expériences [79] (noir) et calculés en utilisant (a) la Théorie Moléculaire et (b) l’approche AMSA obtenu avec  $\epsilon_r=78,4$  (bleu) et  $\epsilon_r=126$  (rouge).

Les valeurs des constantes d’association et des tailles calculées en fonction de la constante diélectrique sont regroupées dans le tableau 3.8. La taille de chaque ion et de la paire  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$  diminue quand la valeur de constante diélectrique augmente. Cependant, la taille des paires  $\text{UO}_2^{2+} - \text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$  augmente. Les coefficients osmotiques sont calculés en utilisant ces données d’entrée par l’approche AMSA.

En utilisant la conversion de l’échelle Lewis Randall à McMillan-Mayer (Eq. 2.68), les coefficients osmotiques calculés sont comparés aux valeurs expérimentales (Fig. 3.14). A dilution infinie, où la limite Debye-Hückel est valable, un bon accord entre les approches théoriques (AMSA et MC à  $\epsilon_r = 78,4$ ) et les résultats expérimentaux est obtenu. En revanche, les coefficients osmotiques calculés avec  $\epsilon_r = 126$  sont surestimés. Ceci montre que l’attraction entre les ions dans notre modèle ( $\epsilon_r = 126$ ) est plus forte que dans celle du modèle d’eau réel ( $\epsilon_r = 78,4$ ). A fortes concentrations, les coefficients calculés avec  $\epsilon_r = 126$  sont plus proches des résultats expérimentaux que ceux calculés avec  $\epsilon_r = 78,4$ . Il représente bien la force d’association des sels en solution aqueuse et le phénomène de déshydratation en raison de l’augmentation de la concentration en sel.

Concernant la position des courbes, la courbe bleue ( $\epsilon_r = 126$ ) correspondant aux simulations MC avec  $\epsilon_r = 78,4$ , est au dessous de la courbe rouge, mais elle n’est qu’au dessus à haute concentration dans le cas de AMSA. Le modèle POL3 ( $\epsilon_r = 126$ ) permet de

bien ajuster les coefficients osmotiques expérimentaux, cependant cet ajustement n'est pas suffisant. Généralement, l'augmentation de la constante diélectrique diminue l'attraction électrostatique, ce qui tend à augmenter la valeur du coefficient osmotique, comme dans le cas de AMSA (à dilution infinie) et dans le cas des simulations MC (à toutes les concentrations). Les coefficients osmotiques dépendent de la taille des ions et de la constante d'association dans le modèle AMSA. Quand ces paramètres d'entrée augmentent, sa valeur diminue. Le plus intéressant dans nos résultats est le changement d'ordre de la dilution infinie à la concentration élevée dans le cas AMSA en fonction de la constante diélectrique. Pour toutes les concentrations, la valeur de coefficient osmotique augmente avec l'augmentation de la constante diélectrique, et en même temps, elle diminue en raison de la diminution de la taille ionique et de la constante d'association. Cependant, la diminution des paramètres d'entrée est plus forte que la croissance de la constante diélectrique. Donc, nous observons la diminution de coefficient osmotique à plus haute concentration. Dans tous les cas, le résultat obtenu avec la constante diélectrique  $\epsilon_r = 126$  permet de réduire clairement la différence avec les données expérimentales.

En utilisant l'approche AMSA, nous observons la dépendance de coefficient osmotique avec la constante diélectrique et la taille ionique. Ces coefficients osmotiques sont en bon accord avec les coefficients expérimentaux à dilution infinie avec la constante diélectrique

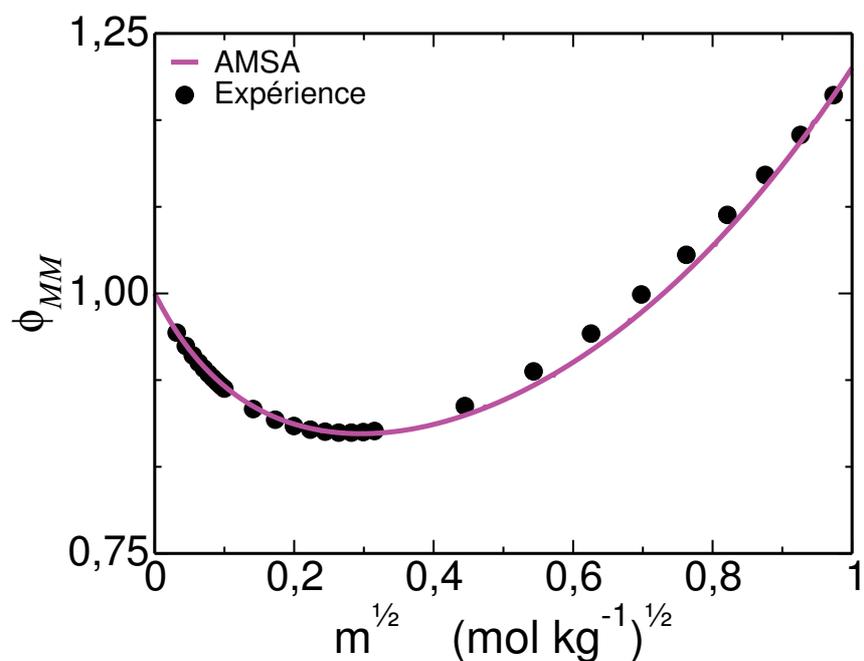


FIGURE 3.15 – Evolution du coefficient osmotique en fonction de la molalité : résultats expérimentaux [79] (noir) et calculés avec l'approche AMSA combinée (rose).

de l'eau réelle ( $\epsilon_r = 78,4$ ), et à concentration élevée avec la constante diélectrique du modèle POL3 ( $\epsilon_r = 126$ ). Alors, nous proposons une combinaison pour diminuer la différence entre les coefficients osmotiques calculés et expérimentaux. En pratique, la constante d'association et la taille des ions du modèle POL3 sont utilisées pour calculer ces coefficients, tout en utilisant la constante diélectrique de l'eau réelle ( $\epsilon_r = 78,4$ ). Cela revient à utiliser les résultats des simulations moléculaires en corrigeant la surestimation des effets à longue distance par la prise en compte de la constante diélectrique réelle de l'eau. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 3.15. La courbe rose nous montre que les coefficients obtenus sont en parfait accord avec les données expérimentales.

### 3.5 Conclusion

Les propriétés structurales et thermodynamiques du sel  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  ont été étudiées par simulations de dynamique moléculaire et Monte Carlo. Les propriétés structurales du chlorure d'uranyle que nous avons calculées sont en bon accord avec les données expérimentales. Le nombre des molécules d'eau coordonnées à l'uranyle est cinq à une distance  $\text{U}_R\text{-O}_W$  de 2,45 Å. Le nombre de coordination des chlorures est de 6 à 7 avec une distance  $\text{Cl-O}_W$  de 3,23 Å. Aux différentes concentrations étudiées, le chlorure n'a aucune influence sur la première sphère d'hydratation de l'uranyle.

Les processus de dissociation/association entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  en phase aqueuse ont été étudiés à partir des simulations « Umbrella Sampling ». Ces potentiels nous donnent une description microscopique claire et précise de l'influence du solvant sur les interactions d'une paire ionique. A partir du potentiel  $\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-$ , nous avons calculé la constante d'association qui est en bon accord avec celle déterminée par Guillaumont *et al.* [74]. Les coefficients osmotiques calculés en utilisant notre modèle présentent un accord acceptable avec les données expérimentales grâce à la sélection de taille des ions et la constante diélectrique.

# Chapitre 4

## Modélisation multi-échelle des solutions de perchlorate et nitrate d'uranyle

### 4.1 Introduction

Comme dans le chapitre sur le chlorure d'uranyle, ce chapitre montre l'hydratation de l'uranyle, du perchlorate et du nitrate et l'interaction entre les ions en fonction de la concentration. Les vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire montrent les différents modes de coordination entre les ions. Les potentiels de force moyenne ont été calculés à dilution infinie pour comprendre les processus de dissociation/association entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et les anions ( $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{NO}_3^-$ ) en phase aqueuse. Les propriétés thermodynamiques, comme la constante d'association et les coefficients osmotiques, ont été calculées à partir de ces potentiels et comparées aux données expérimentales.

Selon des données expérimentales, la présence de perchlorate en solution n'a pas d'influence sur la structure de la première sphère d'hydratation de  $\text{UO}_2^{2+}$  [25, 34, 38, 39, 42, 48, 49, 51]. Åberg *et al.* ont rapporté par XRD et NMR que la première sphère de coordination de l'uranyle se composait de 5 molécules d'eau à 2,39-2,50 Å [38, 42] en solution de perchlorate d'uranyle. Les résultats de spectroscopie Raman obtenus par Brooker *et al.* confirment cette observation [49]. L'étude de Ikeda-Ohno *et al.* par EXAFS montre qu'il n'y a pas de contact entre le perchlorate et l'uranyle. Contrairement aux solutions de perchlorate et chlorure d'uranyle, les résultats de spectroscopie Raman obtenus par Brooker *et al.* [49] et Nguyen-Trung *et al.* [52] ont montré que les nitrates entraient dans la première sphère d'hydratation de  $\text{UO}_2^{2+}$  à concentration élevée. Il y a deux modes de coordination du nitrate dans cette première sphère de coordination : monodentate et bidentate. Le mode bidentate, correspondant à une distance  $\text{U}_R\text{-N}_n$  de 2,38-3,04 Å, est reporté dans les études expérimentales et théoriques [21, 48, 53, 58]. Uniquement dans les

études théoriques, on trouve facilement le mode de coordination monodentate [48, 70].

Les propriétés structurales des anions, c'est-à-dire le perchlorate et le nitrate, ont été étudiées pour bien comprendre leur hydratation en phase aqueuse. Les paramètres déterminés sont la distance  $\text{Cl}_p\text{-O}_W$  et le nombre de coordination de leurs sphères de coordination. Pour l'hydratation du perchlorate, les résultats de spectroscopie XRD obtenus par Johansson *et al.* montrent que la première sphère de coordination du perchlorate se composait de 8 molécules d'eau à une distance  $\text{Cl}_p\text{-O}_W=3,80 \text{ \AA}$  [155]. La distance  $\text{Cl}_p\text{-O}_W$  de Neilson *et al.* obtenue par diffraction de neutrons est de  $3,70 \text{ \AA}$  [156]. Cependant, son nombre de coordination est plus petit que celui déterminé par Johansson *et al.* (CN=4-5). Les résultats de spectroscopie EXAFS obtenus par Lindqvist-Reis *et al.* ont déterminé la présence de cinq molécules d'eau dans la première sphère de coordination du perchlorate [157]. Les simulations de dynamique moléculaire présentent également que le perchlorate est entouré de 8 molécules d'eau à une distance  $\text{Cl}_p\text{-O}_W=3,68\text{-}4,10 \text{ \AA}$  [158, 159]. Pour l'hydratation du nitrate, les études de Caminiti *et al.* et Dagnall *et al.* par XDR montrent que le nitrate est entouré de 6-8 molécules d'eau dans sa première sphère de coordination à une distance  $\text{N}_n\text{-O}_W$  de  $3,34 - 3,50 \text{ \AA}$  [160-164]. Les résultats de spectroscopie IR obtenus par Bergstroem *et al.* ont rapporté une distance  $\text{N}_n\text{-O}_W$  de  $3,07 \text{ \AA}$ . Les fonctions de distribution radiale déduites à partir des simulations de dynamique moléculaire montrent que la première sphère d'hydratation du nitrate se compose de 8-11 molécules d'eau à une distance  $3,51\text{-}3,60 \text{ \AA}$  [158, 159].

Après une analyse détaillée des propriétés structurales des ions, les propriétés thermodynamiques, et plus précisément comme les constantes d'association et les coefficients osmotiques, ont été calculées. Ce sont des paramètres cruciaux dans les procédés d'extraction liquide-liquide. Plusieurs études sur la constante d'association ont été reportées dans le rapport de l'OECD [74]. Ces constantes d'association de  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  sont  $K_{\text{UO}_2\text{ClO}_4^+}^{\text{exp}}=0,00 \text{ L mol}^{-1}$  et  $K_{\text{UO}_2\text{NO}_3^+}^{\text{exp}}= 2,00 \text{ L mol}^{-1}$  [74]. Les coefficients osmotiques expérimentaux ont été rapportés par Goldberg *et al.* et Robinson *et al.* [79-81] et les numériques ont été calculés par Ruas *et al.* en utilisant l'approche BIMSA [83].

## 4.2 Simulations de dynamique moléculaire

### 4.2.1 Modèles

Les molécules utilisées pour les simulations de dynamique moléculaire (perchlorate, nitrate, uranyle et eau,) sont décrites par différents modèles. Les modèles de l'ion uranyle et

Tableau 4.1 – Paramètres utilisés pour décrire  $\text{ClO}_4^-$ , de  $\text{NO}_3^-$  par simulation de dynamique moléculaire classique traitant explicitement la polarisation :  $\varepsilon_{ii}$  en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $\sigma_{ii}$  en  $\text{Å}$ ,  $\alpha$  en  $\text{Å}^3$ , et  $q$  en  $e$ .

Atome	$\varepsilon_{ii}$	$\sigma_{ii}$	$\alpha$	$q$
$\text{Cl}_p^a$	1,109	3,471	1,910	0,580
$\text{O}_p^a$	0,879	2,958	0,434	-0,395
$\text{N}_n^b$	0,711	3,250	0,530	0,896
$\text{O}_n^b$	0,880	3,066	0,434	-0,632

<sup>a</sup> Indice p pour perchlorate.

<sup>b</sup> Indice n pour nitrate.

des molécules d'eau sont les même que ceux présentés dans la partie précédente concernant la modélisation multi-échelle des solutions de chlorure d'uranyle. Les paramètres utilisés pour décrire les ions perchlorate et nitrate doivent permettre de représenter correctement les propriétés d'hydratation de ces anions (Tab. 4.1).

### Modèle de l'ion perchlorate $\text{ClO}_4^-$

Le modèle utilisé pour décrire l'ion perchlorate est le modèle polarisable développé par Duvaill *et al.* basé sur un modèle non polarisable déjà existant [4]. La géométrie du perchlorate est la même que celle utilisée par Liu *et al.* [165], c'est-à-dire une distance  $\text{Cl}_p\text{-O}_p$  de 1,45  $\text{Å}$ , un angle  $\text{O}_p\text{-Cl}_p\text{-O}_p$  de 109,4°. Pour tenir compte de la polarisation, les charges atomiques partielles ont été modifiées en leur appliquant le même facteur multiplicatif que celui utilisé pour le modèle d'eau POL3 par rapport au modèle SPC/E. Les paramètres du potentiel de Lennard Jones utilisés par Liu *et al.* [165] et les polarisabilités atomiques se trouvent dans le tableau 4.1. Des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées avec ces paramètres et permettent d'obtenir des propriétés structurales d'hydratation en accord avec les données expérimentales, c'est-à-dire une distance  $\text{Cl}_p\text{-O}_w$  d'environ 3,6 - 4,1  $\text{Å}$ .

### Modèle de l'ion nitrate $\text{NO}_3^-$

Le modèle  $\text{NO}_3^-$  polarisable pour décrire les ions nitrate a été développé en utilisant la même méthodologie que celle utilisée pour les perchlorates. Les anions nitrates ont la même géométrie que celle utilisée par Velardez *et al.* [166] : une distance  $\text{N}_n\text{-O}_n$  de 1,45  $\text{Å}$ , un angle  $\text{-O}_n$  de 120°, et un angle dièdre impropre  $\Phi_{\text{ONNO}}$  de 180°. Les paramètres de Lennard Jones sont ceux modifiés par P. Guilbaud et ils sont représentés dans le tableau 4.1. En utilisant ces paramètres, nous obtenons des propriétés d'hydratation en accord

Tableau 4.2 – Caractéristiques des boîtes de simulation de perchlorate et nitrate d'uranyle.

$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$	$\text{N}(\text{UO}_2^{2+})^a$	$\text{N}(\text{ClO}_4^-)^b$	$\text{N}(\text{H}_2\text{O})^d$	$V_{\text{box}}^e$
Sim( $\text{ClO}_4^-$ )	0	1	2118	64000
Sim(0,5 m)	8	16	888	27956
Sim(1,0 m)	27	54	1499	49564
Sim(2,0 m)	27	54	749	26978
Sim(3,0 m)	64	128	1184	46627

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{N}(\text{UO}_2^{2+})^a$	$\text{N}(\text{NO}_3^-)^c$	$\text{N}(\text{H}_2\text{O})^d$	$V_{\text{box}}^e$
Sim( $\text{NO}_3^-$ )	0	1	1524	62400
Sim(0,5 m)	8	16	888	27702
Sim(1,0 m)	27	54	1499	48779
Sim(2,0 m)	27	54	749	26522
Sim(3,0 m)	64	128	1184	46627

<sup>a</sup> Nombre total d'uranyle dans la boîte de simulation.

<sup>b</sup> Nombre total de perchlorate dans la boîte de simulation.

<sup>c</sup> Nombre total de nitrate dans la boîte de simulation.

<sup>d</sup> Nombre total des molécules d'eau dans la boîte de simulation.

<sup>e</sup> Volume moyen de la boîte de simulation (en  $\text{\AA}^3$ ).

avec celles obtenues expérimentalement par diffraction de neutrons [160–164], c'est-à-dire 6-7 molécules d'eau à une distance  $N_n\text{-O}_W$  d'environ 3,6  $\text{\AA}$ .

## 4.2.2 Détails des simulations

Comme pour les solutions de chlorure d'uranyle, les simulations de dynamique moléculaire des solutions de perchlorate et de nitrate d'uranyle ont été effectuées avec AMBER 10 [126] en utilisant la polarisation explicite à différentes concentrations : de 0,5 mol  $\text{kg}^{-1}$  à 3 mol  $\text{kg}^{-1}$ . Les deux simulations de référence sont les simulations à dilution infinie des anions : un seul anion  $\text{ClO}_4^-$  dans 2118 molécules d'eau et un seul anion  $\text{NO}_3^-$  dans 1524 molécules d'eau. Les caractéristiques des boîtes de simulation utilisées pour les simulations de dynamique moléculaire des perchlorate et nitrate d'uranyle sont présentées dans le tableau 4.2. La figure 4.1 représente les boîtes de simulations aux différentes concentrations. Les solutions binaires de nitrate et perchlorate d'uranyle à différentes concentrations en sel ont été étudiées afin de comprendre l'influence de la concentration sur l'hydratation des ions et les interactions ioniques en phase aqueuse. Les simulations ont été effectuées à pression ( $P = 1 \text{ atm}$ ) et température ( $T = 300 \text{ K}$ ) constantes dans l'ensemble  $NPT$ . Les conditions périodiques aux limites ont été appliquées pour réduire

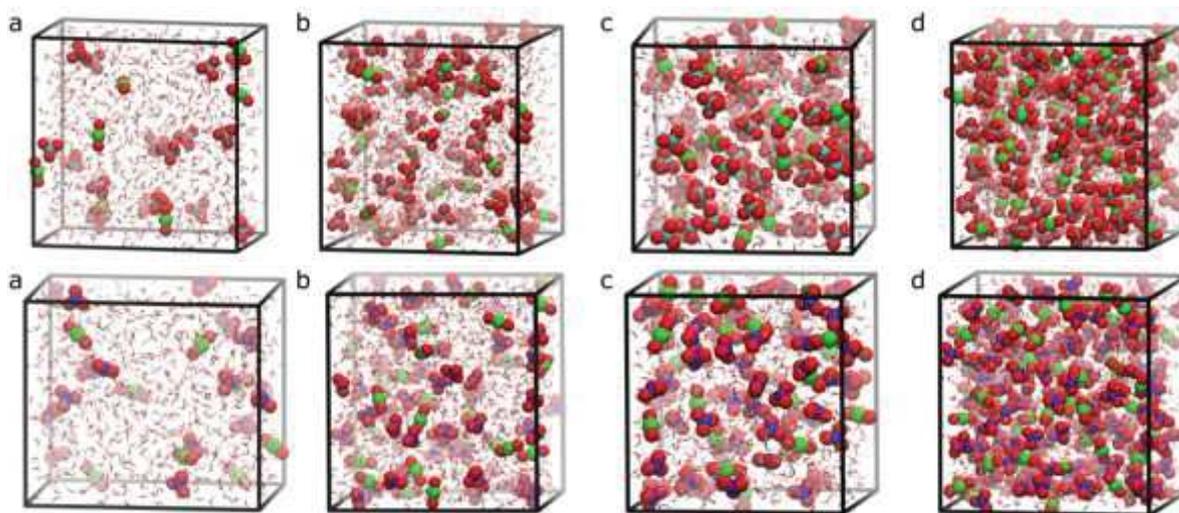


FIGURE 4.1 – Boîtes de simulation utilisées pour modéliser les solutions de (haut) perchlorate (en cyan et rouge) et (bas) nitrate (en bleu et rouge) d’uranyle (en rouge et vert) à différentes concentrations en sel : (a)  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ , (b)  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$ , (c)  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$ , (d)  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$ .

les effets de bord. Les interactions à longue distance ont été calculées selon la méthode d’Ewald. Le temps de simulation est de 6 ns, après une équilibration à 300 K de 600 ps.

A partir de ces boîtes de simulations, nous avons calculé les fonctions de distribution radiale pour déterminer les propriétés d’hydratation et d’interaction entre les ions. Cela nous permet de comprendre la structure d’hydratation des ions, les interactions des ions et le nombre de coordination.

## 4.3 Propriétés structurales des ions en solution

### 4.3.1 Propriétés d’hydratation de l’uranyle $\text{UO}_2^{2+}$

Les propriétés d’hydratation de l’uranyle dans les solutions de perchlorate et de nitrate d’uranyle sont déduites des fonctions de distribution radiale (Fig. 4.2). Pour chaque sel d’uranyle, ces fonctions montrent deux pics bien définis correspondant chacun à la première et la deuxième sphère de coordination de l’uranyle, comme dans le cas du chlorure d’uranyle (Sec. 3.3). Comme nous l’avons montré dans la partie concernant les sels de chlorure d’uranyle, la structure de solvatation de l’uranyle est composée de 5 molécules d’eau dans le plan équatorial de l’uranyle à une distance de  $2,45 \text{ \AA}$ .

D’après nos simulations de dynamique moléculaire, la présence de perchlorate n’a pas d’influence sur la structure de la première sphère d’hydratation de  $\text{UO}_2^{2+}$ . En effet, la distance  $U_R-O_W$  et le nombre de coordination de cette sphère ne varient pas en fonction

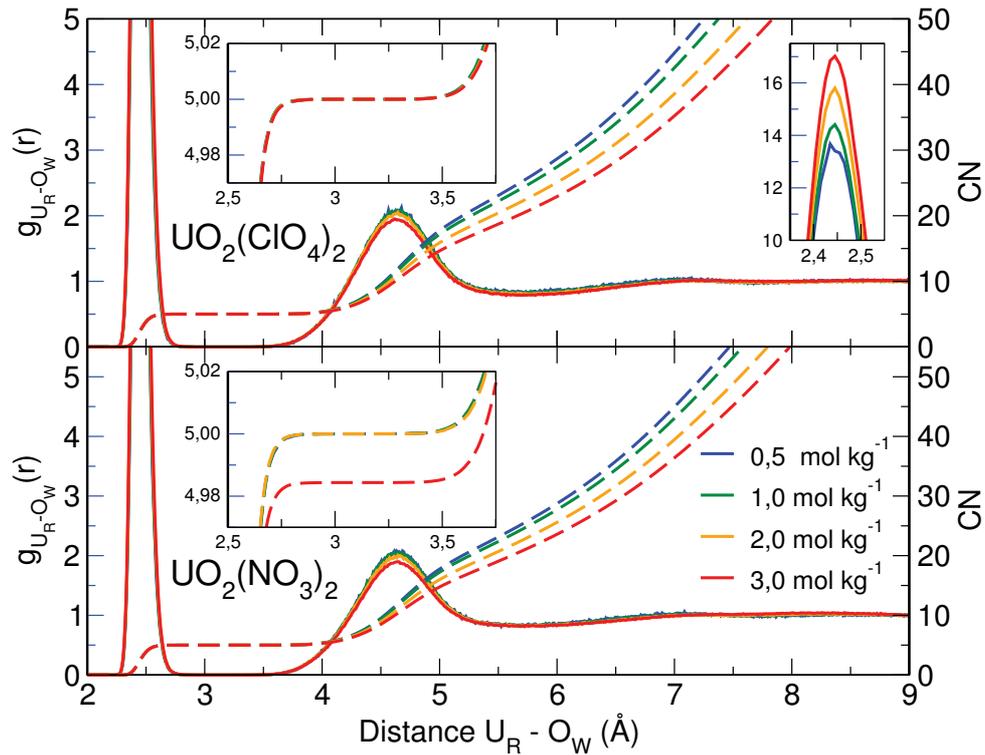


FIGURE 4.2 – Fonctions de distribution radiale  $U_R-O_W$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les différentes concentrations simulées : dilution infinie (violet), 0,5 mol kg<sup>-1</sup> (bleu), 1,0 mol kg<sup>-1</sup> (vert), 2,0 mol kg<sup>-1</sup> (orange) et 3,0 mol kg<sup>-1</sup> (rouge).

de la concentration. La distance  $U_R-O_W$  calculée est de 2,45 Å comme dans le cas des solutions de chlorure d'uranyle et le nombre de coordination est de 5 molécules d'eau. Nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales [25, 34, 38, 39, 42, 48, 49, 51]. L'anion perchlorate est généralement considéré comme un ion « spectateur » pour lequel l'association avec les cations est très faible. Les résultats de spectroscopie Raman obtenus par Brooker *et al.* montrent qu'il n'y a pas de contact entre le perchlorate et l'uranyle [49]. L'étude de Ikeda-Ohno *et al.* par EXAFS confirme cette observation [48]. La présence de cinq molécules d'eau dans le plan équatorial de l'uranyle en présence d'anions perchlorate est reportée dans la littérature [35].

Contrairement aux solutions de perchlorate d'uranyle, les nitrates entrent dans la première sphère d'hydratation de  $\text{UO}_2^{2+}$  à concentration élevée. De 0,5 à 2,0 mol kg<sup>-1</sup>, l'uranyle garde les mêmes propriétés d'hydratation que dans le cas des chlorure et des perchlorate d'uranyle, c'est-à-dire 5 molécules d'eau dans sa première sphère de coordination avec une distance  $U_R-O_W$  de 2,45 Å. A 3 mol kg<sup>-1</sup>, on observe qu'il y a une légère diminution d'environ 0,02 du nombre de molécules d'eau dans la première sphère d'hy-

Tableau 4.3 – Propriétés structurales d’hydratation de  $\text{UO}_2^{2+}$  en solution aqueuse à 300 K calculées dans le cas des solutions de perchlorate et nitrate d’uranyle.

$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$	$r_{\text{UR}-\text{OW}}^{(1)}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ <sup>b</sup>	$r_{\text{UR}-\text{OW}}^{(2)}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{WAT}}^{(2)}$ <sup>b</sup>
Sim(0,5 m)	2,45	5,00	4,64	21,4
Sim(1,0 m)	2,45	5,00	4,64	20,3
Sim(2,0 m)	2,45	5,00	4,63	18,2
Sim(3,0 m)	2,45	5,00	4,63	16,2

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	$r_{\text{UR}-\text{OW}}^{(1)}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ <sup>b</sup>	$r_{\text{UR}-\text{OW}}^{(2)}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{WAT}}^{(2)}$ <sup>b</sup>
Sim(0,5 m)	2,45	5,00	4,64	21,4
Sim(1,0 m)	2,45	5,00	4,64	20,5
Sim(2,0 m)	2,45	5,00	4,64	18,6
Sim(3,0 m)	2,45	4,98	4,64	16,7

<sup>a</sup> Premier ( $r_{\text{UR}-\text{OW}}^{(1)}$ ) et deuxième ( $r_{\text{UR}-\text{OW}}^{(2)}$ ) pics de la fonction de distribution radiale  $\text{U}_R - \text{O}_W$  (en Å).

<sup>b</sup> Nombre de molécules d’eau dans la première ( $N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ) et la deuxième ( $N_{\text{WAT}}^{(2)}$ ) sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$ .

dratation de  $\text{UO}_2^{2+}$  (Tab. 4.3). Cela montre que le nitrate entre dans la première sphère de coordination de l’uranyle à cette concentration. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux de spectroscopie Raman obtenus par Brooker *et al.* [49] et Nguyen-Trung *et al.* [52]. Par nos simulations, nous voyons que le nitrate se coordine uniquement de façon monodentate dans la première sphère de  $\text{UO}_2^{2+}$  et non bidentate. Ces modes de coordination (monodentate et bidentate) seront détaillés dans la partie sur les interactions ioniques (Sec. 4.3.4).

Les propriétés structurales de la seconde sphère d’hydratation de  $\text{UO}_2^{2+}$  calculées pour les solutions de perchlorate et de nitrate d’uranyle sont presque les mêmes que celles calculées pour les solutions de chlorure d’uranyle. La position du pic correspondant se trouve à 4,64 Å avec un changement très faible à la concentration la plus élevée pour les solutions de perchlorate d’uranyle (4,63 Å). L’influence de la concentration est représentée par la diminution du nombre de molécules d’eau dans cette sphère qui passe de 21 à 16. Nos résultats sont du même ordre de grandeur que ceux calculés par Bühl *et al.*, i.e., 14,5 molécules d’eau dans cette sphère [56]. Les études expérimentales par XRD de Åberg *et al.* confirment la présence d’environ 14 molécules d’eau dans la deuxième sphère de coordination de cation uranyle [38].

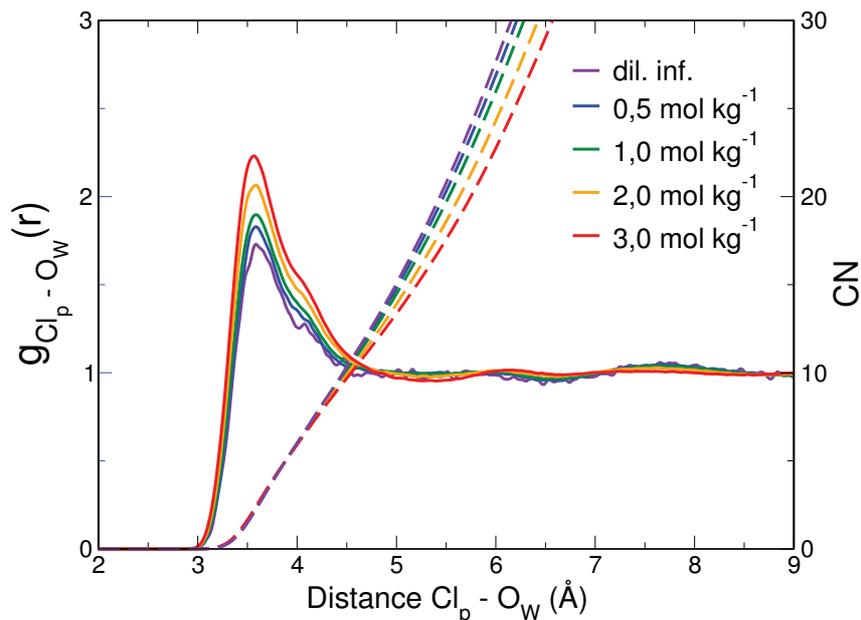


FIGURE 4.3 – Fonctions de distribution radiale  $\text{Cl}_p\text{-O}_w$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour toutes les concentrations simulées : dilution infinie (violet),  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (bleu),  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (vert),  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (orange) et  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (rouge).

### 4.3.2 Propriétés d'hydratation du perchlorate $\text{ClO}_4^-$

De la dilution infinie à la concentration la plus élevée ( $3 \text{ mol kg}^{-1}$ ), nous avons calculé les fonctions de distribution radiale entre le perchlorate et les molécules d'eau. Les fonctions  $\text{Cl}_p\text{-O}_w$  représentent bien les propriétés d'hydratation de perchlorate dans la phase aqueuse (Fig. 4.3). Les résultats détaillés, qui se composent de la distance  $\text{Cl}_p\text{-O}_w$  avec le nombre de coordination correspondant à chaque concentration, se trouvent dans le tableau 4.4. Les RDFs montrent un pic bien défini correspondant à la première sphère de coordination du perchlorate. Par ailleurs, il est plus difficile de définir la position du

Tableau 4.4 – Propriétés structurales d'hydratation de  $\text{ClO}_4^-$  en solution aqueuse à 300 K calculées pour les différentes concentrations en sel.

	$r_{\text{Cl}_p\text{-O}_w}^{(1)}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ <sup>b</sup>
Sim( $\text{ClO}_4^-$ )	3,63 - 4,11	10,4
Sim(0,5 m)	3,59 - 4,11	10,3
Sim(1,0 m)	3,58 - 4,11	10,2
Sim(2,0 m)	3,56 - 4,11	9,9
Sim(3,0 m)	3,55 - 4,11	9,7

<sup>a</sup> Premier pic ( $r_{\text{Cl}_p\text{-O}_w}^{(1)}$ ) de la fonction de distribution radiale  $\text{Cl}_p\text{-O}_w$  (en Å).

<sup>b</sup> Nombre de molécules d'eau dans la première ( $N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ) sphère de coordination de  $\text{ClO}_4^-$ .

Tableau 4.5 – Propriétés structurales d’hydratation de  $\text{ClO}_4^-$  déterminées par des études expérimentales et théoriques.

	$r_{\text{Cl}_p-\text{O}_w}^{(1)}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ <sup>b</sup>
XRD [155]	3,80	8
ND [156]	3,70	4-5
LAXS [159]	3,76	12
EXAFS [157]	3,68	5
MD [158, 159]	3,68-4,1	8
Cette étude	3,63 - 4,11	10

<sup>a</sup> Premier pic ( $r_{\text{Cl}_p-\text{O}_w}^{(1)}$ ) de la fonction de distribution radiale  $\text{Cl}_p - \text{O}_w$  (en Å).

<sup>b</sup> Nombre de molécules d’eau dans la première ( $N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ) sphère de coordination de  $\text{ClO}_4^-$ .

deuxième pic, ce pic correspondant à la deuxième sphère d’hydratation du perchlorate. Par conséquent, on ne voit aucun pic après le premier. Les fonctions de distribution radiale sont presque plates.

Grâce aux fonctions de distribution radiale  $\text{Cl}_p-\text{O}_w$ , nous calculons les propriétés d’hydratation du perchlorate aux différentes concentrations. A dilution infinie, un pic doublé est observé et correspond à sa première sphère d’hydratation. Il est situé à 3,63-4,11 Å et le nombre de molécules d’eau calculé est de 10,4. Ces résultats sont en bon accord avec les données expérimentales [155–157, 159], c’est-à-dire qu’il y a environ 4-12 molécules d’eau autour de l’anion perchlorate localisées à une distance  $\text{Cl}_p-\text{O}_w$  de 3,68-3,80 Å (Tab. 4.5). En effet, l’étude de Eklund *et al.* par LAXS a montré que l’anion possède 12 molécules d’eau dans sa première sphère d’hydratation avec une distance  $\text{Cl}_p-\text{O}_w$  de 3,76 Å [159]. Concernant l’influence de concentration sur l’hydratation du perchlorate, le changement de distance et du nombre de coordination se trouvent regroupés dans le tableau 4.4. Cependant, ce changement est très léger et ne concerne que la position du premier pic et le nombre de coordination. Le nombre de molécules d’eau diminue de 10,4 à 9,7 en fonction de la concentration. Cette variation est en bon accord avec les autres résultats des études théoriques [158, 159]. En effet, ils calculent 8 molécules d’eau localisées à une distance  $\text{Cl}_p-\text{O}_w$  de 3,68-4,1 Å.

### 4.3.3 Propriétés d’hydratation du nitrate $\text{NO}_3^-$

Après avoir effectué les simulations de dynamique moléculaire à différentes concentrations en sels de nitrate d’uranyle, nous avons calculé les fonctions de distribution radiale (Fig. 4.4). Les propriétés d’hydratation de nitrate dans la phase aqueuse sont déterminées

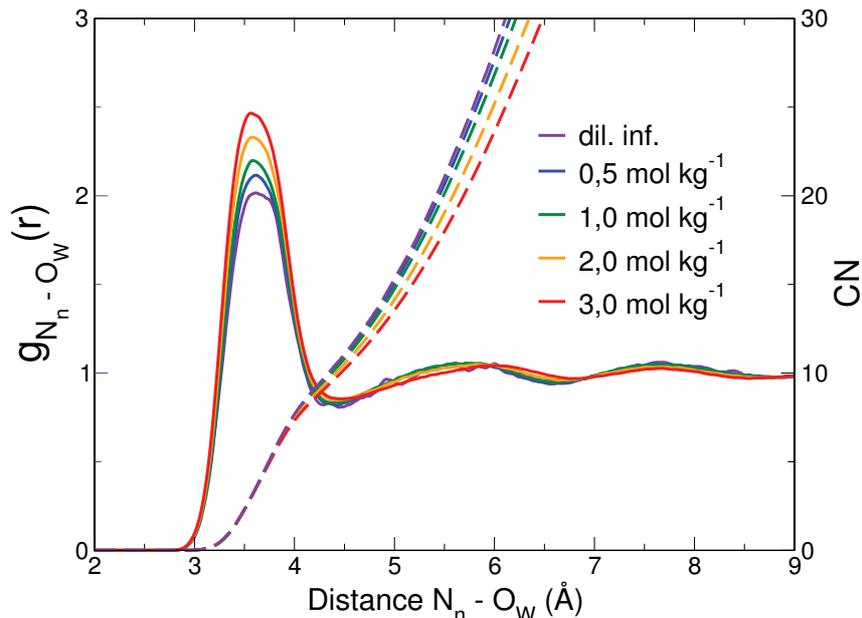


FIGURE 4.4 – Fonctions de distribution radiale  $N_n-O_W$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour toutes les concentrations simulées : dilution infinie (violet),  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (bleu),  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (vert),  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (orange) et  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (rouge).

à partir des fonctions  $N_n-O_W$ .

Le tableau 4.6 présente les propriétés structurales des sels aux différentes concentrations, comme la distance  $N_n-O_W$  et le nombre de coordination. Les RDFs montrent un pic bien défini correspondant à la première sphère de coordination du nitrate. De plus, nous observons un autre pic très large localisé vers 4,5 à 6,5 Å. Il correspond à la deuxième sphère de coordination du nitrate.

Nous avons étudié les propriétés d'hydratation de  $\text{NO}_3^-$  en phase aqueuse pour les différentes concentrations (Tab. 4.6). A dilution infinie, la fonction de distribution radiale

Tableau 4.6 – Propriétés structurales d'hydratation de  $\text{NO}_3^-$  en solution aqueuse à 300 K calculées pour les différentes concentrations en sel.

	$r_{N_n-O_W}^{(1)}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ <sup>b</sup>
Sim( $\text{NO}_3^-$ )	3,63	10.4
Sim(0,5 m)	3,63	10.3
Sim(1,0 m)	3,62	10.1
Sim(2,0 m)	3,62	9.9
Sim(3,0 m)	3,61	9.6

<sup>a</sup> Premier pic ( $r_{N_n-O_W}^{(1)}$ ) de la fonction de distribution radiale  $N_n-O_W$  (en Å).

<sup>b</sup> Nombre de molécules d'eau dans la première ( $N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ) sphère de coordination de  $\text{NO}_3^-$ .

Tableau 4.7 – Propriétés structurales d’hydratation de  $\text{NO}_3^-$  déterminées par des études expérimentales et théoriques.

	$r_{\text{N}_n-\text{O}_W}^{(1)}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ <sup>b</sup>
XDR [160–164]	3,34 - 3,50	6 - 9
IR [141]	3,07	3,8
NMR relaxation [169]	-	6
MD [167, 168]	3,51-3,60	8-11
Cette étude	3,63	10

<sup>a</sup> Premier pic ( $r_{\text{N}_n-\text{O}_W}^{(1)}$ ) de la fonction de distribution radiale  $\text{N}_n - \text{O}_W$  (en Å).

<sup>b</sup> Nombre de molécules d’eau dans la première ( $N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ) sphère de coordination de  $\text{NO}_3^-$ .

calculée présente un pic bien défini à 3,63 Å. Le nombre de molécules d’eau correspondant à ce pic est de 10,4. Ces résultats structuraux sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [141, 160–164]. En effet, les études de XRD ont reporté une structure d’hydratation du nitrate composée de 6 à 9 molécules d’eau à une distance  $\text{N}_n-\text{O}_W$  de 3,34-3,50 Å et un nombre de coordination de 6-9 [160–164].

En comparant avec les études théoriques publiées dans la littérature [167, 168], nous observons des résultats similaires. En effet, Vchirawongkwin *et al.* a reporté que la première sphère d’hydratation de  $\text{NO}_3^-$  se composait de 8 molécules d’eau localisées à 4,1 Å [168]. Concernant ces propriétés en fonction de la concentration en nitrate d’uranyle, un léger effet de la concentration est observé : la distance  $\text{N}_n-\text{O}_W$  et le nombre de coordination changent. On observe une diminution de la distance de 3,63 à 3,61 Å et une diminution du nombre de molécules d’eau de 10,4 à 9,6, quand la concentration de la solution en nitrate d’uranyle augmente. La différence entre les études expérimentales et théoriques est présentée dans le tableau 4.7.

#### 4.3.4 Interactions entre les ions

Les fonctions de distribution radiale ont été calculées afin de comprendre l’interaction des ions en solution. Les RDFs  $\text{UO}_2^{2+} - \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{UO}_2^{2+} - \text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^- - \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^- - \text{NO}_3^-$  à différentes concentrations présentent les propriétés d’interaction des ions. Des vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire nous permettent de voir clairement ces interactions en phase aqueuse.

Dans un premier temps, les fonctions de distribution radiale entre les cations et les anions ( $\text{UO}_2^{2+} - \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{UO}_2^{2+} - \text{NO}_3^-$ ) ont été calculées en fonction de la concentration. L’influence de la présence des anions dans la première sphère de coordination de l’uranyle

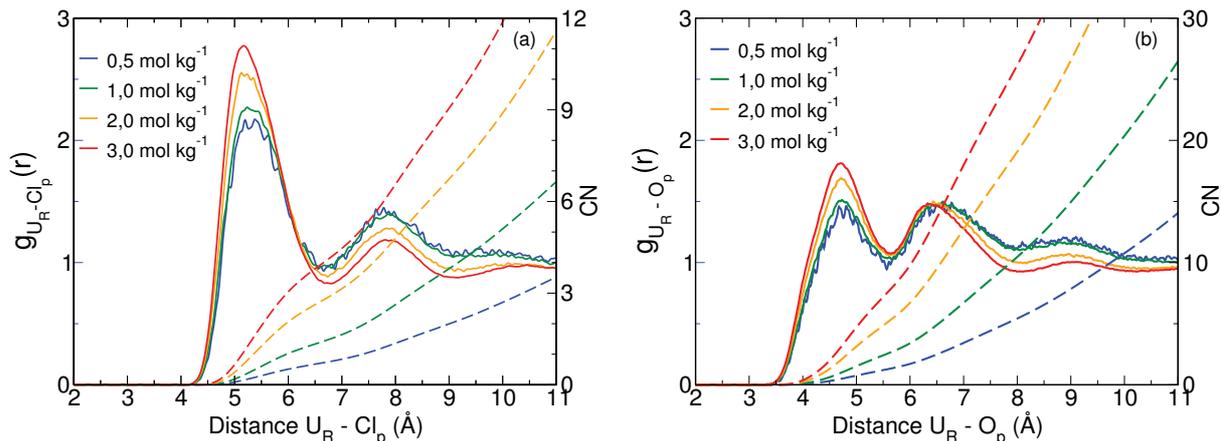


FIGURE 4.5 – Fonctions de distribution radiale (a)  $U_R-Cl_p$  et (b)  $U_R-O_p$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) pour les concentrations simulées :  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (bleu),  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (vert),  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (orange) et  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (rouge).

a déjà été présentée dans la partie précédente concernant les propriétés d'hydratation (Sec. 4.3.1). Nous avons calculé la position des pics d'interactions entre les ions et le nombre de coordination correspondant.

### Interactions entre $UO_2^{2+}$ et $ClO_4^-$

Les fonctions de distribution radiale  $U_R-Cl_p$  présentent 2 pics différents bien définis correspondant chacun à la position de cet anion dans la deuxième et troisième sphère de coordination de l'uranyle (Fig. 4.5) avec les vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire correspondantes (Fig. 4.6). Quelque soit la concentration, la présence d'ions perchlorate n'a pas d'influence sur les propriétés structurales de la première sphère d'hydratation de  $UO_2^{2+}$  : la distance  $U_R-O_W$  reste à  $2,45 \text{ \AA}$  et le nombre de molécules d'eau à 5. La position du premier pic se trouve à environ  $5,30 \text{ \AA}$  (pour  $U_R-Cl_p$ ) et  $4,75 \text{ \AA}$  (pour  $U_R-O_p$ ) à toutes les concentrations étudiées (Tab. 4.8). Le deuxième pic est localisé à  $7,9 \text{ \AA}$  (pour  $U_R-Cl_p$ ) et  $6,5 \text{ \AA}$  (pour  $U_R-O_p$ ). En regardant la variation de la position des pics, on trouve que la concentration a plus d'influence sur le premier pic que sur le deuxième. Cependant, l'augmentation du nombre de perchlorates est observée dans les deux sphères en fonction de la concentration.

Les différents modes de coordination du perchlorate dans les deuxième et troisième sphères de coordination de  $UO_2^{2+}$  sont présentés sur la figure 4.6. Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas du sel de chlorure d'uranyle, la première configuration correspond à la configuration Solvent Shared Ion Pair (SIP). Pour cette configuration, nous

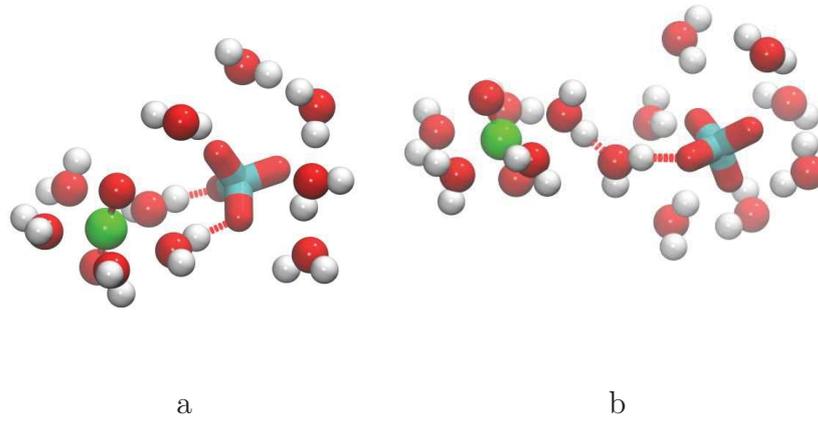


FIGURE 4.6 – Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire représentant les différents modes de coordination de  $\text{ClO}_4^-$  dans la deuxième sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$  : (a) 5,00 Å, et dans la troisième sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$  : (b) 7,80 Å. Pour la représentation, l'atome de chlore de  $\text{ClO}_4^-$  est représenté en turquoise, l'atome d'uranium de  $\text{UO}_2^{2+}$  en vert, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc.

observons deux liaisons hydrogène entre deux molécules d'eau de la première sphère de coordination de l'uranyle et deux atomes d'oxygène du perchlorate (Fig. 4.6 a). La deuxième

Tableau 4.8 – Propriétés structurales d'interaction entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{ClO}_4^-$  à 300 K calculées pour les différentes concentrations en sel.

$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$	$r_{\text{U}_R-\text{Cl}_p}^{(\text{SIP})}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{Cl}_p}^{(\text{SIP})}$ <sup>b</sup>	$r_{\text{U}_R-\text{Cl}_p}^{(\text{SSIP})}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{Cl}_p}^{(\text{SSIP})}$ <sup>b</sup>
Sim(0,5 m)	5,36	0,7	7,9	1,3
Sim(1,0 m)	5,34	1,3	7,9	2,5
Sim(2,0 m)	5,29	2,6	7,9	4,1
Sim(3,0 m)	5,25	3,8	7,9	5,3
	$r_{\text{U}_R-\text{O}_p}^{(\text{CIP})}$ <sup>c</sup>	$N_{\text{O}_p}^{(\text{SIP})}$ <sup>d</sup>	$r_{\text{U}_R-\text{O}_p}^{(\text{SSIP})}$ <sup>c</sup>	$N_{\text{O}_p}^{(\text{SSIP})}$ <sup>d</sup>
Sim(0,5 m)	4,78	1,4	6,5	4,0
Sim(1,0 m)	4,77	2,8	6,5	7,7
Sim(2,0 m)	4,75	5,5	6,5	13,7
Sim(3,0 m)	4,73	8,2	6,5	18,0

<sup>a</sup> Premier ( $r_{\text{U}_R-\text{Cl}_p}^{(1)}$ ) et deuxième ( $r_{\text{U}_R-\text{Cl}_p}^{(2)}$ ) pics de la fonction de distribution radiale  $U_R - \text{Cl}_p$  (en Å).

<sup>b</sup> Nombre de perchlorate dans la première ( $N_{\text{Cl}_p}^{(1)}$ ) et deuxième ( $N_{\text{Cl}_p}^{(2)}$ ) sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$ .

<sup>c</sup> Premier ( $r_{\text{U}_R-\text{O}_p}^{(1)}$ ) et deuxième ( $r_{\text{U}_R-\text{O}_p}^{(2)}$ ) pics de la fonction de distribution radiale  $U_R - \text{O}_p$  (en Å).

<sup>d</sup> Nombre de perchlorate dans la première ( $N_{\text{O}_p}^{(1)}$ ) et deuxième ( $N_{\text{O}_p}^{(2)}$ ) sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$ .

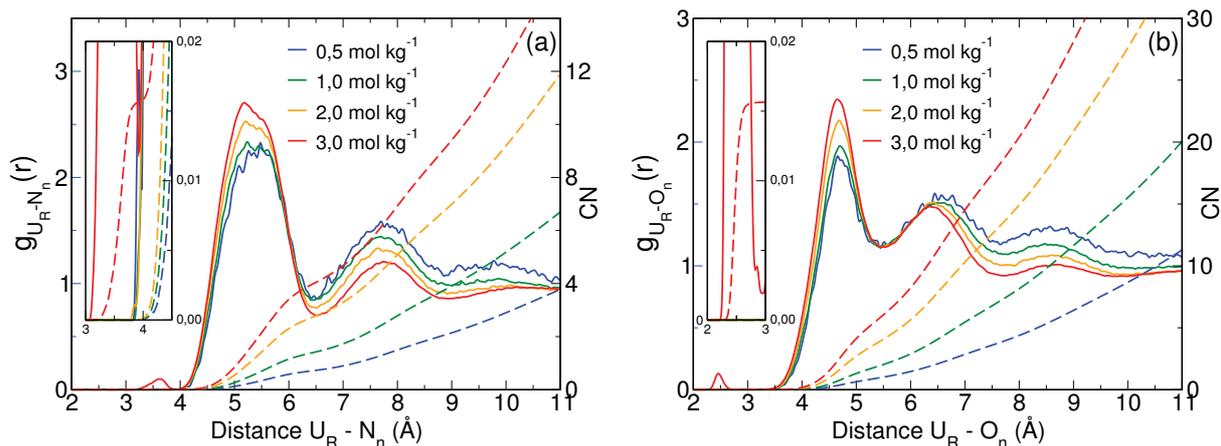


FIGURE 4.7 – Fonctions de distribution radiale (a)  $U_R-N_n$  et (b)  $U_R-O_n$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) pour les concentrations simulées :  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (bleu),  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (vert),  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (orange) et  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (rouge).

configuration est la configuration Solvent Separated Ion Pair (SSIP) qui correspond à la troisième sphère d'hydratation d'uranyle (Fig. 4.6 b). Les deux ions, possédant chacun leur propre sphère d'hydratation, se lient par liaisons hydrogène entre leurs molécules d'eau.

### Interactions entre $UO_2^{2+}$ et $NO_3^-$

Contrairement à ce qui a été observé pour les solutions de chlorure et de perchlorate d'uranyle, à la concentration la plus élevée, le nitrate entre dans la première sphère de coordination de l'uranyle. Les fonctions de distribution radiale de  $U_R-N_n$  en fonction de la concentration nous permettent de voir clairement cette entrée (Fig. 4.7). Un pic à  $3,59 \text{ \AA}$ , qui apparaît à la concentration de  $3 \text{ mol kg}^{-1}$ , correspond à la présence de cet anion dans la première sphère de coordination de  $UO_2^{2+}$ . La présence de nitrates dans cette sphère a pour conséquence une diminution du nombre de molécules d'eau de cette sphère d'environ 0,02 (Tab. 4.9). Ce résultat en accord avec les études de DFT menées par Ikeda-Ohno *et al.* [48]. Expérimentalement, la distance  $U_R-N_n$ , correspondant au mode de coordination bidentate du nitrate dans la première sphère de l'uranyle, est de  $2,38-3,04 \text{ \AA}$  [21, 48, 53, 58]. Dans notre étude, nous calculons une distance  $U_R-O_n$  de  $2,47 \text{ \AA}$  qui est proche que celles obtenues expérimentalement [21, 48] et théoriquement [10, 48, 70]. En effet, les mesures EXAFS proposaient une distance  $U_R-O_n$  de  $2,49-2,51 \text{ \AA}$  [21, 48, 170] et les calculs de DFT une distance  $U_R-O_n$  de  $2,44-2,56 \text{ \AA}$  [10, 48, 70]. La présence de nitrates dans la première sphère de coordination change les propriétés d'hydratation de

Tableau 4.9 – Propriétés structurales d’interaction de  $\text{UO}_2^{2+}$  et de  $\text{NO}_3^-$  à 300 K calculées pour les différentes concentrations en sel.

	$r_{\text{U}_R-\text{N}_n}^{(\text{CIP})\text{a}}$	$N_{\text{N}_n}^{(\text{CIP})\text{b}}$	$r_{\text{U}_R-\text{N}_n}^{(\text{SIP})\text{a}}$	$N_{\text{N}_n}^{(\text{SIP})\text{b}}$	$r_{\text{U}_R-\text{N}_n}^{(\text{SSIP})\text{a}}$	$N_{\text{N}_n}^{(\text{SSIP})\text{b}}$
Sim(0,5 m)	-	-	5,15 - 5,79	0,7	7,7	1,3
Sim(1,0 m)	-	-	5,14 - 5,77	1,4	7,7	2,2
Sim(2,0 m)	-	-	5,13 - 5,75	2,8	7,7	3,8
Sim(3,0 m)	3,59	0,02	5,13 - 5,74	4,0	7,7	4,8
	$r_{\text{U}_R-\text{O}_n}^{(\text{CIP})\text{c}}$	$N_{\text{O}_n}^{(\text{CIP})\text{d}}$	$r_{\text{U}_R-\text{O}_n}^{(\text{SIP})\text{c}}$	$N_{\text{O}_n}^{(\text{SIP})\text{d}}$	$r_{\text{U}_R-\text{O}_n}^{(\text{SSIP})\text{c}}$	$N_{\text{O}_n}^{(\text{SSIP})\text{d}}$
Sim(0,5 m)	-	-	4,78	1,0	6,5	3,0
Sim(1,0 m)	-	-	4,76	2,0	6,5	5,4
Sim(2,0 m)	-	-	4,73	4,1	6,5	9,6
Sim(3,0 m)	2,47	0,02	4,70	6,0	6,4	12,5

<sup>a</sup> Position des premier ( $r_{\text{U}_R-\text{N}_n}^{(1)}$ ), deuxième ( $r_{\text{U}_R-\text{N}_n}^{(2)}$ ) et troisième ( $r_{\text{U}_R-\text{N}_n}^{(3)}$ ) pics de la fonction de distribution radiale  $\text{U}_R - \text{N}_n$  (en Å).

<sup>b</sup> Nombre de  $\text{N}_n$  dans la première ( $N_{\text{N}_n}^{(1)}$ ), deuxième ( $N_{\text{N}_n}^{(2)}$ ), et troisième ( $N_{\text{N}_n}^{(3)}$ ) sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$ .

<sup>c</sup> Position des premier ( $r_{\text{U}_R-\text{O}_n}^{(1)}$ ), deuxième ( $r_{\text{U}_R-\text{O}_n}^{(2)}$ ) et troisième ( $r_{\text{U}_R-\text{O}_n}^{(3)}$ ) pics de la fonction de distribution radiale  $\text{U}_R - \text{O}_n$  (en Å).

<sup>d</sup> Nombre de  $\text{O}_n$  dans la première ( $N_{\text{O}_n}^{(1)}$ ), deuxième ( $N_{\text{O}_n}^{(2)}$ ), et troisième ( $N_{\text{O}_n}^{(3)}$ ) sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$ .

l’uranyle. Cette configuration correspond à une configuration de type CIP ou Contact Ion Pair<sup>1</sup> (Fig. 4.8 a) où le nitrate est coordiné à  $\text{UO}_2^{2+}$  en mode monodentate et la première sphère n’est plus composé que de 4 molécules d’eau.

Un pic doublé est observé vers 5,5 Å à toutes les concentrations étudiées. Il correspond à la deuxième sphère de coordination de l’uranyle avec une distance  $\text{U}_R-\text{N}_n$  calculée de 5,15 - 5,76 Å (Tab. 4.9). Ces deux distances correspondent à deux modes de coordination différents des nitrates aux molécules d’eau de la première sphère de coordination :

- Pour le premier mode, deux atomes d’oxygène de  $\text{NO}_3^-$  forment deux liaisons hydrogène avec deux molécules d’eau (Fig. 4.8 b) ;

- Pour le deuxième mode, il y a une seule liaison hydrogène avec une seule molécule d’eau (Fig. 4.8 c).

A partir de 2 mol  $\text{kg}^{-1}$ , la valeur de  $g(r)$  du pic à 5,14 Å est plus grande que celle du pic à 5,77 Å, c’est-à-dire que le premier mode est celui préféré entre les deux modes de coordination de  $\text{NO}_3^-$  dans la deuxième sphère d’hydratation de l’uranyle en solution.

Le troisième pic correspond à la présence du nitrate dans la troisième sphère d’hydratation de l’uranyle. Il est localisé vers 7,7 Å et sa position ne varie pas en fonction

1. En français : « Paire au Contact »

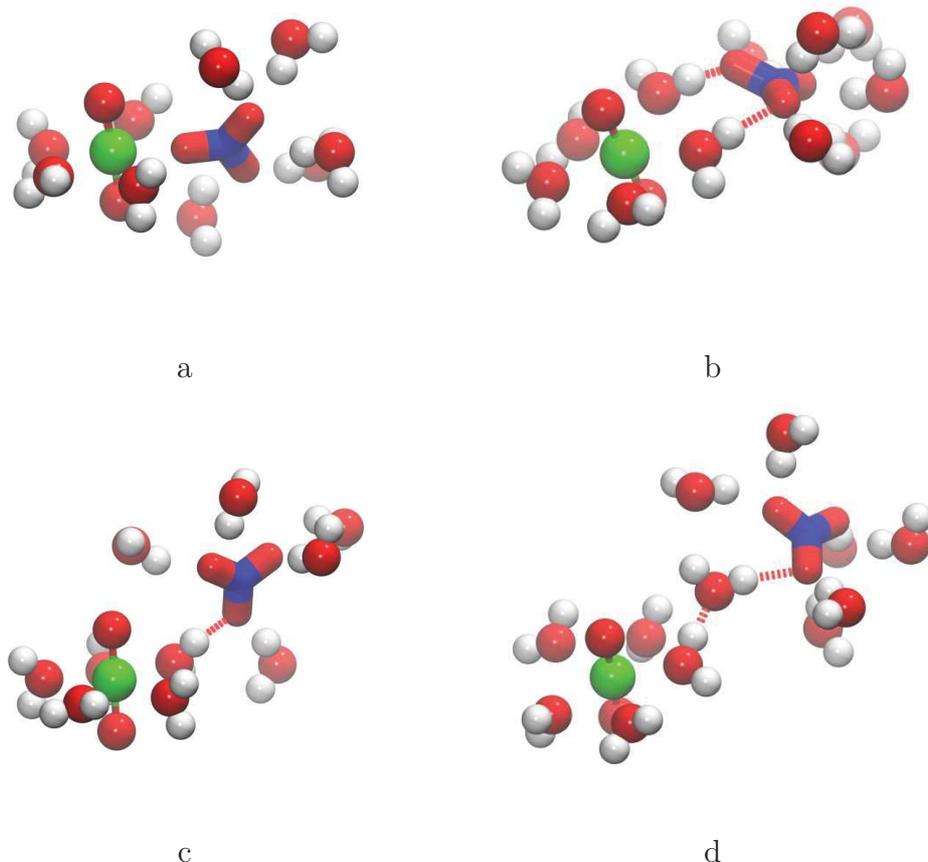


FIGURE 4.8 – Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire représentant les différents modes de coordination de  $\text{NO}_3^-$  dans la première sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$  : (a) 3,61 Å, dans la deuxième sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$  : (b) 4,96 Å et (c) 5,42 Å, et dans la troisième sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$  : (d) 7,88 Å.

Pour la représentation, l'atome d'azote de  $\text{NO}_3^-$  est représenté en bleu, l'atome d'uranium de  $\text{UO}_2^{2+}$  en vert, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc.

de la concentration. Cette position correspond à une configuration SSIP (Fig. 4.8 d). Les ions de cette configuration ne partagent pas leurs sphères d'hydratation et une liaison hydrogène se forme à partir de deux molécules d'eau de leurs sphères d'hydratation.

Dans un deuxième temps, nous avons calculé les RDFs entre les anions pour déterminer les propriétés d'interaction des anions entre eux en présentant leurs vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire. La position des pics et le nombre de coordination correspondant ont été déterminés à différentes concentrations en sel.

### Interactions entre $\text{ClO}_4^-$ et $\text{ClO}_4^-$

Les fonctions de distribution radiale  $\text{Cl}_p\text{-Cl}_p$  présentent deux pics qui correspondent chacun à la deuxième et la troisième sphère de coordination du perchlorate (Fig. 4.9). Le

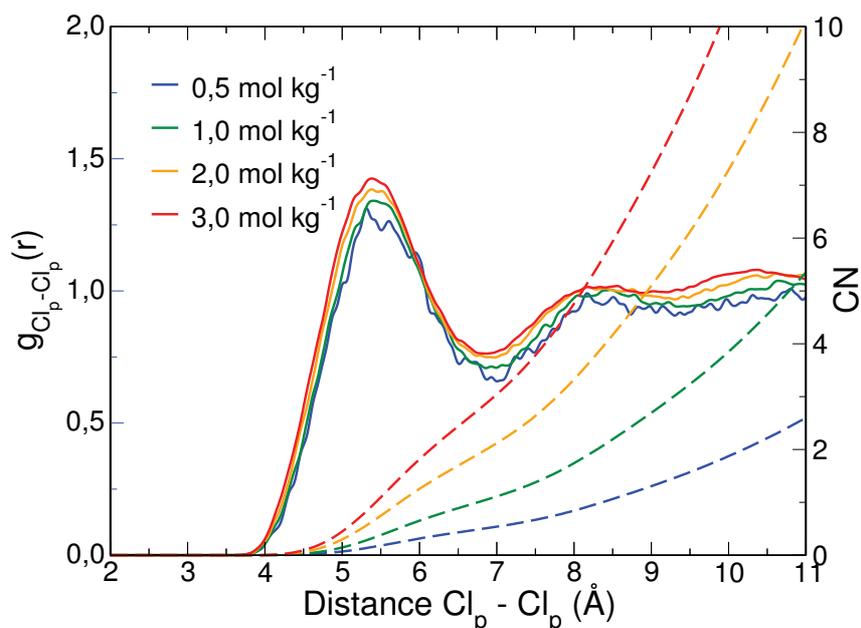


FIGURE 4.9 – Fonctions de distribution radiale  $\text{Cl}_p\text{--Cl}_p$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées :  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (bleu),  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (vert),  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (orange) et  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (rouge).

premier pic se trouve à une distance  $\text{Cl}_p\text{--Cl}_p$  de  $5,46$  à  $5,53 \text{ \AA}$ , et le deuxième est localisé à  $8,12 \text{ \AA}$ . En regardant le changement de position des premier et deuxième pics, on trouve que l'influence de concentration est plus importante sur la position du premier pic que sur celle du deuxième pic et le nombre de coordination correspondant à ces deux pics augmente en fonction de la concentration (Tab. 4.10). En regardant les RDFs  $\text{Cl}_p\text{--Cl}_p$ , le premier pic est mieux défini que le deuxième. La configuration du premier pic correspond à la présence d'une couche de molécules d'eau entre les deux anions. Sur la figure 4.10 a, nous pouvons voir une molécule d'eau se liant avec les deux perchlorates en formant deux

Tableau 4.10 – Propriétés structurales d'interaction des  $\text{ClO}_4^-$  en solution aqueuse à  $300 \text{ K}$  calculées pour les différentes concentrations en sel.

$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$	$r_{\text{Cl}_p\text{--Cl}_p}^{(\text{SIP})}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{Cl}_p}^{(\text{SIP})}$ <sup>b</sup>	$r_{\text{Cl}_p\text{--Cl}_p}^{(\text{SSIP})}$ <sup>a</sup>	$N_{\text{Cl}_p}^{(\text{SSIP})}$ <sup>b</sup>
Sim(0,5 m)	5,53	0,5	8,12	0,8
Sim(1,0 m)	5,51	1,1	8,12	1,6
Sim(2,0 m)	5,48	2,1	8,12	3,0
Sim(3,0 m)	5,46	3,1	8,12	4,2

<sup>a</sup> Premier ( $r_{\text{Cl}_p\text{--Cl}_p}^{(1)}$ ) et deuxième ( $r_{\text{Cl}_p\text{--Cl}_p}^{(2)}$ ) pics de la fonction de distribution radiale  $\text{Cl}_p\text{--Cl}_p$  (en  $\text{\AA}$ ).

<sup>b</sup> Nombre de perchlorate dans la première ( $N_{\text{Cl}_p}^{(1)}$ ) et deuxième ( $N_{\text{Cl}_p}^{(2)}$ ) sphère de coordination de  $\text{ClO}_4^-$ .

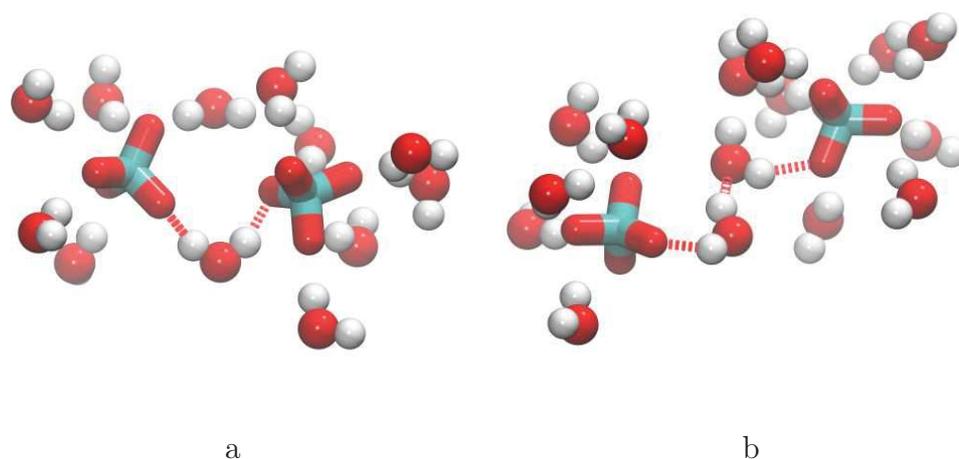


FIGURE 4.10 – Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire représentant les différents modes de coordination entre les ions perchlorate : (a) 5,60 Å, (b) 7,85 Å.

Pour la représentation, l'atome de chlore de  $\text{ClO}_4^-$  est représenté en turquoise, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc.

liaisons hydrogène. Il s'agit alors de la configuration SIP. Le pic suivant correspond à la configuration SSIP, où deux couches de molécules d'eau séparent les deux perchlorates. Chaque anion possède sa propre sphère de solvatation et leurs molécules d'eau se lient par liaison(s) hydrogène (Fig. 4.10 b).

### Interactions entre $\text{NO}_3^-$ et $\text{NO}_3^-$

Concernant l'interaction des nitrates en solution aqueuse, nous avons également calculé la position des pics de RDFs  $N_n-N_n$  et le nombre de coordination correspondant à partir des simulations de dynamique moléculaire (Tab. 4.11). La différence des proprié-

Tableau 4.11 – Propriétés structurales d'interaction des  $\text{NO}_3^-$  en solution aqueuse à 300 K calculées pour les différentes concentrations en sel.

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	$r_{N_n-N_n}^{(\text{SIP})}$ <sup>a</sup>	$N_{N_n}^{(\text{SIP})}$ <sup>b</sup>	$r_{N_n-N_n}^{(\text{SSIP})}$ <sup>a</sup>	$N_{N_n}^{(\text{SSIP})}$ <sup>b</sup>
Sim(0,5 m)	- 5,79	0,5	8,10	1,1
Sim(1,0 m)	- 5,76	1,0	8,10	2,2
Sim(2,0 m)	4,32 - 5,74	2,1	8,10	4,3
Sim(3,0 m)	4,19 - 5,13	3,1	8,10	4,6

<sup>a</sup> Premier ( $r_{N_n-N_n}^{(1)}$ ) et deuxième ( $r_{N_n-N_n}^{(2)}$ ) pics de la fonction de distribution radiale  $N_n - N_n$  (en Å).

<sup>b</sup> Nombre de nitrate dans la première ( $N_{N_n}^{(1)}$ ) et deuxième ( $N_{N_n}^{(2)}$ ) sphère de coordination de  $\text{NO}_3^-$ .

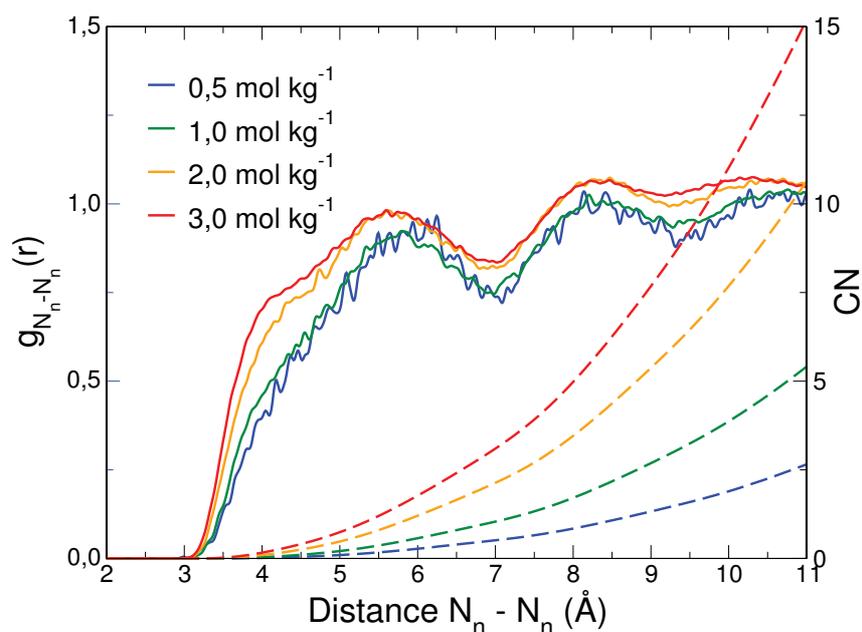


FIGURE 4.11 – Fonctions de distribution radiale  $N_n-N_n$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées :  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (bleu),  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (vert),  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (orange) et  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (rouge).

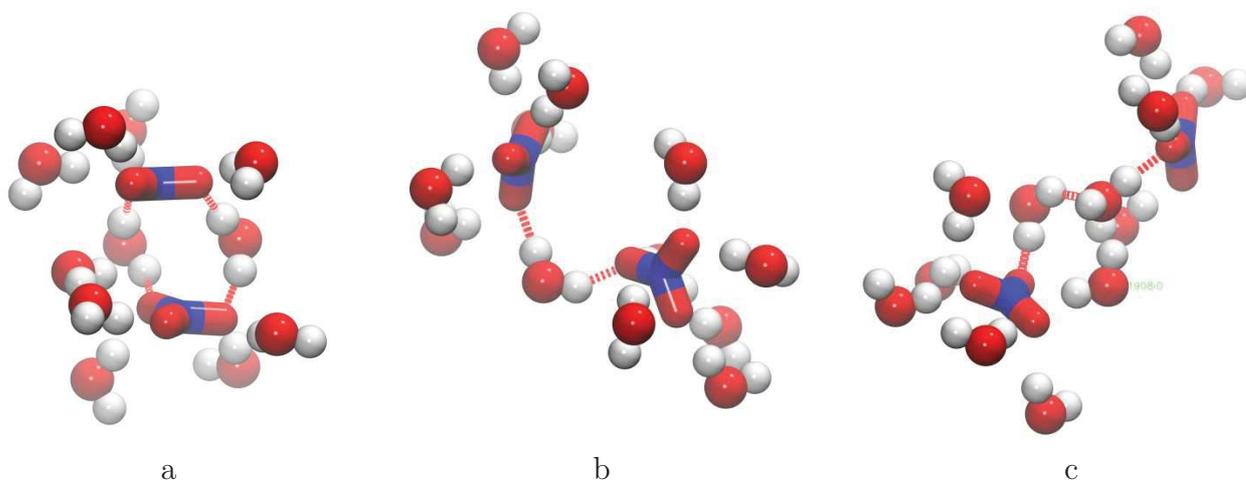


FIGURE 4.12 – Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire représentant les différents modes de coordination entre les ions nitrate : (a)  $4,09 \text{ \AA}$ , (b)  $5,55 \text{ \AA}$ , (c)  $7,42 \text{ \AA}$ .

Pour la représentation, l'atome d'azote de  $\text{NO}_3^-$  est représenté en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc.

tés structurales du nitrate comparé au chlorure et au perchlorate mène à des résultats intéressants. Le premier pic, qui correspond à la deuxième sphère de coordination de cet anion, est calculé de  $5,13$  à  $5,79 \text{ \AA}$  (Fig. 4.11). La concentration influence sa position et le nombre de coordination correspondant. En effet, le nombre de nitrate augmente de  $0,5$  à  $3,1$  dans cette sphère et la position du pic diminue de  $5,79$  à  $5,13 \text{ \AA}$  lorsque la concen-

tration varie de 0,5 à 3,0 mol kg<sup>-1</sup>. La configuration correspondante est représentée sur la figure 4.12 b : une molécule d'eau lie deux nitrates par des liaisons hydrogène. Le plus intéressant pour cette configuration est l'apparition d'un autre pic à la distance N<sub>n</sub>-N<sub>n</sub> d'environ 4,3 Å à partir de 2 mol kg<sup>-1</sup>, c'est-à-dire qu'il y a une autre configuration à fortes concentrations. Cette configuration correspond à celle représentée sur la figure 4.12 a. Les deux nitrates sont presque parallèles. La structure non sphérique du nitrate est la raison de cette configuration. Donc, nous ne voyons pas ce pic sur les RDFs des ions sphériques comme le chlorure et le perchlorate. Le deuxième pic, qui n'est pas clairement défini, est localisé à la distance N<sub>n</sub>-N<sub>n</sub> de 8,10 Å. Il correspond à la configuration SSIP présentée dans la figure 4.12 c. Les deux anions ont leur propre sphère d'hydratation qui se lie par liaison(s) hydrogène.

## 4.4 Vers un modèle macroscopique

Les propriétés thermodynamiques ont été déterminées à partir des simulations de dynamique moléculaire à dilution infinie. Les processus de dissociation/association entre l'uranyle et les anions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont déduits des potentiels de force moyenne. Les potentiels ont été calculés à partir des simulations « Umbrella Sampling ». Chaque pic des RDFs correspond à un minimum des potentiels correspondants. Les minima correspondant ensuite aux configurations géométriques CIP, SIP, ou SSIP. Nous avons calculé les potentiels UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> - ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> - NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> - ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en phase aqueuse. Ces simulations ont été effectuées dans l'ensemble *NVT* à 300 K avec SANDER 10 [126]. La distance entre l'uranyle et l'anion est contrainte et varie de 2,0 à 12 Å avec un pas de 0,5 Å. Une constante de force de 8,37 kJ mol<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup> (2,00 kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup>) a été utilisée pour calculer tous les potentiels. Chaque fenêtre a été lancée pendant 2 ns. Les potentiels ont été reconstruits en utilisant WHAM [124].

Dans un premier temps, nous présentons les interactions entre l'uranyle et le perchlorate. Sur le potentiel McMillan-Mayer UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> - ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, nous observons 4 minima (Fig.4.13). Cependant, il y a deux pics de RDFs qui correspondent à deux minima près de la courbe coulombienne. Les premiers minima localisés à 2,9 et à 3,6 Å correspondent à la présence du perchlorate dans la première sphère de coordination de l'uranyle. Mais, par simulations de dynamique moléculaire en fonction de la concentration en sels, nous n'avons pas observé de perchlorate dans cette sphère de coordination, seulement dans la deuxième et troisième sphère d'hydratation de l'uranyle. La raison vient du fait que les minima 1 et

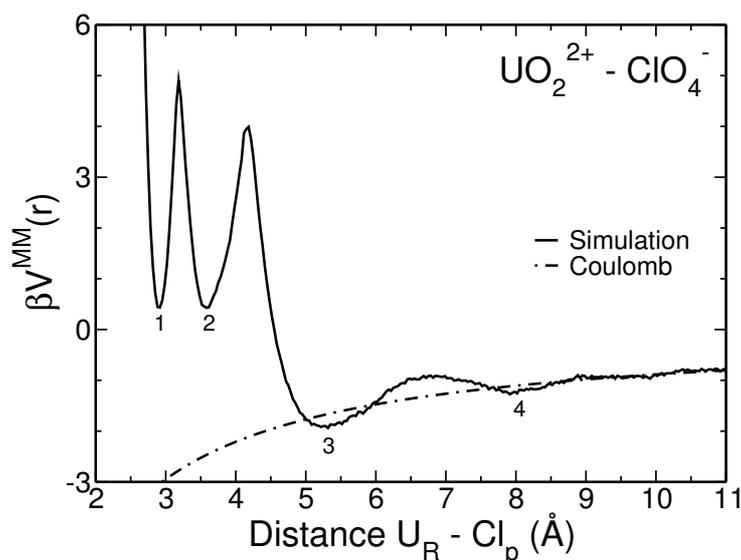


FIGURE 4.13 – Potentiel McMillan-Mayer  $\text{UO}_2^{2+} - \text{ClO}_4^-$  à dilution infinie (trait plein) et potentiel coulombien (trait point).

2 sont plus élevés en énergie que le 3 ( $2,4 k_B T$ ) et que les grandes barrières énergétiques pour passer de la deuxième à la première sphère sont importantes :  $6,0 k_B T$  ( $3 \rightarrow 2$ ) et  $5,0 k_B T$  ( $2 \rightarrow 1$ ). Donc, malgré de fortes concentrations en sel, on ne voit jamais le perchlorate dans la première sphère d'hydratation de l'uranyle. Le passage de la deuxième à la troisième sphère de coordination est plus facile avec des barrières énergétiques d'environ  $1,0 k_B T$  ( $3 \rightarrow 4$ ) et  $0,2 k_B T$  ( $4 \rightarrow 3$ ).

Ensuite, le potentiel McMillan-Mayer  $\text{UO}_2^{2+} - \text{NO}_3^-$  nous montre les interactions entre l'uranyle et le nitrate (Fig. 4.14). Ce potentiel, calculé à dilution infinie, présente 4 minima qui correspondent à 4 configurations structurales différentes. Les minima, localisés à  $3,5 \text{ \AA}$  (2),  $5 \text{ \AA}$  (3), et  $8 \text{ \AA}$  (4), correspondent à trois pics de la fonction de distribution radiale  $\text{U}_R - \text{N}_n$  et correspondent à la position du nitrate dans la première, deuxième et troisième sphère de coordination d'uranyle. Le minimum (1), qui se trouve à la distance  $\text{U}_R - \text{N}_n$  d'environ  $2,9 \text{ \AA}$ , n'est pas observé lors des simulations de dynamique moléculaire effectuées en fonction de la concentration. Cette configuration correspond à la présence du nitrate dans la première sphère d'hydratation d'uranyle avec un mode de coordination bidentate. Ce mode de coordination est reporté dans plusieurs publications [23, 24, 48, 70]. Au niveau énergétique, on trouve que le minimum (2) a l'énergie la plus basse, ce qui signifie qu'il est possible de trouver le nitrate dans la première sphère de coordination de l'uranyle avec un mode de coordination monodentate. Les barrières  $(1) \rightarrow (2)$  de  $1,8 k_B T$  et  $(2) \rightarrow (1)$  de  $6,0 k_B T$  nous montrent que le nitrate se lie plus facilement à l'uranyle en mode monodentate

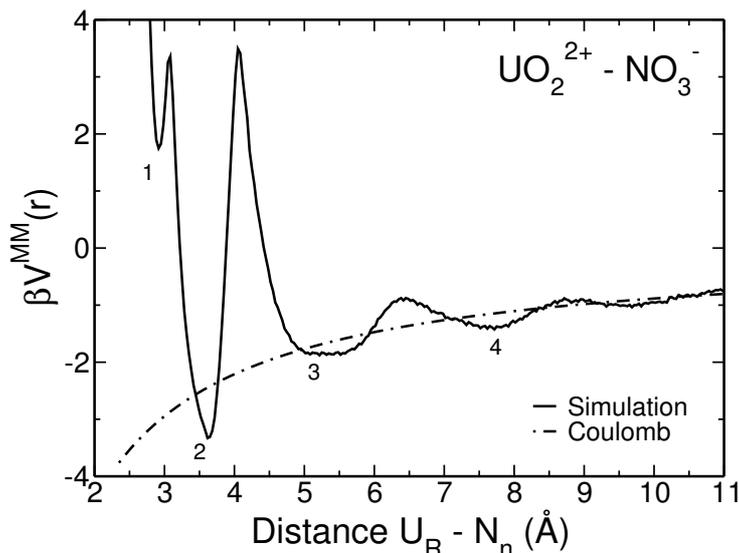


FIGURE 4.14 – Potentiel McMillan-Mayer  $\text{UO}_2^{2+} - \text{NO}_3^-$  à dilution infinie (trait plein) et potentiel coulombien (trait point).

qu'en mode bidentate. La barrière d'énergie que doit franchir le nitrate pour sortir de la première sphère ( $6,1 k_B T$ ) est plus grande que celle qu'il doit franchir pour entrer dans cette même sphère ( $5,3 k_B T$ ). Par conséquent, il est possible d'observer la présence de nitrate dans la première sphère de coordination de l'uranyle, ce qui a été observé lors des simulations de dynamique moléculaire pour la concentration en sel la plus élevée ( $3 \text{ mol kg}^{-1}$ ). Le passage du nitrate entre les deuxième et troisième sphères de coordination est plus facile que celui entre la première et la deuxième sphère :  $1,0 k_B T$  ( $3 \rightarrow 4$ ) et  $0,6 k_B T$  ( $4 \rightarrow 3$ ). Les échanges d'ions nitrate entre ces deux sphères est donc facile.

Finalement, les potentiels McMillan-Mayer  $\text{ClO}_4^- - \text{ClO}_4^-$  et  $\text{NO}_3^- - \text{NO}_3^-$  montrent les interactions entre les anions en solution (Fig. 4.15). Chaque potentiel présente 2 minima qui correspondent au nombre de couches de molécules d'eau entre les anions. Pour les perchlorates, la barrière entre les 2 minima est de  $0,6 k_B T$  (du premier au deuxième minimum) et de  $0,4 k_B T$  (du deuxième au premier minimum). Pour les nitrates, la barrière énergétique pour passer du premier au deuxième minimum est de  $0,25 k_B T$ , et dans le sens inverse, cette barrière est de  $0,20 k_B T$ . Ces minima, correspondant respectivement aux configurations SIP et SSIP, ont été bien présentées dans la partie précédente. En raison de la partie principale de la courbe  $\text{NO}_3^- - \text{NO}_3^-$  au-dessous la courbe coulombienne de  $3,8 \text{\AA}$  à  $9,7 \text{\AA}$ , on trouve que le potentiel  $\text{NO}_3^- - \text{NO}_3^-$  est attractif.

A partir des potentiels McMillan-Mayer  $\text{UO}_2^{2+} - \text{ClO}_4^-$  et  $\text{UO}_2^{2+} - \text{NO}_3^-$ , comme dans le cas de chlorure d'uranyle, nous avons calculé les constantes d'association  $\text{UO}_2\text{ClO}_4^+$  et

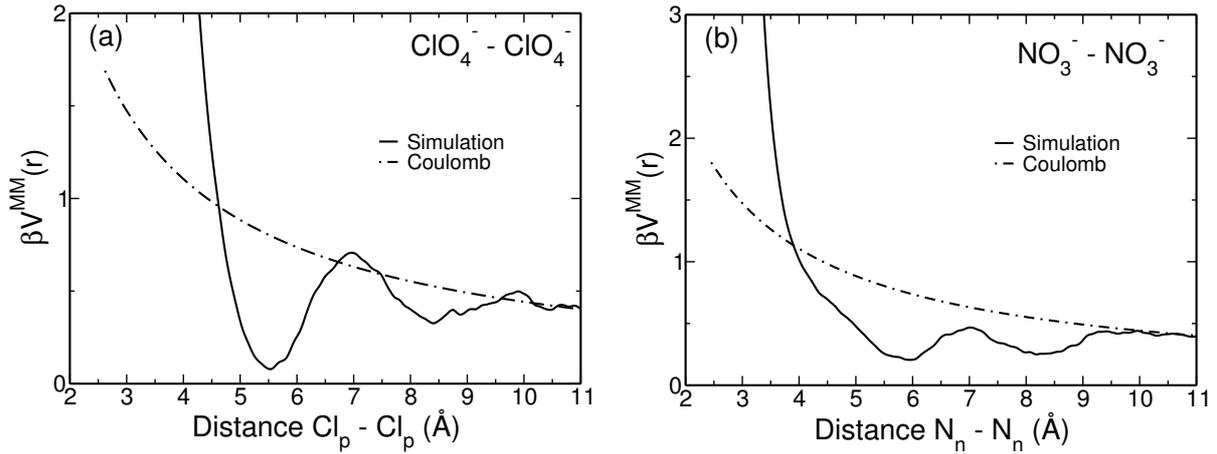


FIGURE 4.15 – Potentiels McMillan-Mayer (a)  $\text{ClO}_4^- - \text{ClO}_4^-$  et (b)  $\text{NO}_3^- - \text{NO}_3^-$  à dilution infinie (traits pleins) et potentiels coulombiens (traits points).

$\text{UO}_2\text{NO}_3^+$  (Tab. 4.12). Les constantes d'association calculées en fonction de la distance  $U_R - \text{Cl}_p$  et  $U_R - \text{N}_n$  sont présentées sur figure 4.16 en fonction de la constante diélectrique. Pour le calcul de la constante d'association, nous avons choisie comme distance de coupure  $R = 6,75 \text{ \AA}$  (pour  $\text{UO}_2\text{ClO}_4^+$ ) et  $6,50 \text{ \AA}$  (pour  $\text{UO}_2\text{NO}_3^+$ ), ces distances correspondant à la fin de la deuxième sphère de coordination de l'uranyle avec  $\epsilon_r = 126$  (constante diélectrique du modèle POL3). La constante d'association de  $\text{UO}_2\text{ClO}_4^+$  est de  $K_{\text{UO}_2\text{ClO}_4^+}^{\text{cal}} = 2,34 \text{ L mol}^{-1}$ , et celle de  $\text{UO}_2\text{NO}_3^+$  est de  $K_{\text{UO}_2\text{NO}_3^+}^{\text{cal}} = 3,02 \text{ L mol}^{-1}$  (Tab. 4.12). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles déterminées expérimentalement ( $K_{\text{UO}_2\text{ClO}_4^+}^{\text{exp}} = 0,00 \text{ L mol}^{-1}$  et  $K_{\text{UO}_2\text{NO}_3^+}^{\text{exp}} = 2,00 \text{ L mol}^{-1}$ ) [74].

A partir de ces paramètres et des potentiels McMillan-Mayer, nous pouvons calculer les coefficients osmotiques en utilisant la théorie moléculaire ou l'approche AMSA. En utilisant la théorie moléculaire, les coefficients osmotiques sont facilement calculés par

Tableau 4.12 – Tailles des ions et constantes d'association en fonction de la constante diélectrique

$\epsilon_r^{(a)}$	$\sigma_{\text{UO}_2^{2+} - \text{UO}_2^{2+}}^{(b)}$	$\sigma_{\text{ClO}_4^- - \text{ClO}_4^-}^{(b)}$	$\sigma_{\text{UO}_2^{2+} - \text{ClO}_4^-}^{(b)}$	$K^{(c)}$	$\sigma_{\text{UO}_2^{2+}}^{(b)}$	$\sigma_{\text{ClO}_4^-}^{(b)}$
78,4	7,29	7,17	6,46	3,93	6,52	6,40
126	8,03	7,40	5,52	2,34	5,83	5,20
$\epsilon_r^{(a)}$	$\sigma_{\text{UO}_2^{2+} - \text{UO}_2^{2+}}^{(b)}$	$\sigma_{\text{NO}_3^- - \text{NO}_3^-}^{(b)}$	$\sigma_{\text{UO}_2^{2+} - \text{NO}_3^-}^{(b)}$	$K^{(c)}$	$\sigma_{\text{UO}_2^{2+}}^{(b)}$	$\sigma_{\text{NO}_3^-}^{(b)}$
78,4	7,29	7,01	6,53	4,98	6,67	6,39
126	8,03	6,11	4,87	3,02	5,83	3,90

(a) Constante diélectrique

(b) Taille d'ion (Å)

(c) Constante d'association ( $\text{L mol}^{-1}$ )

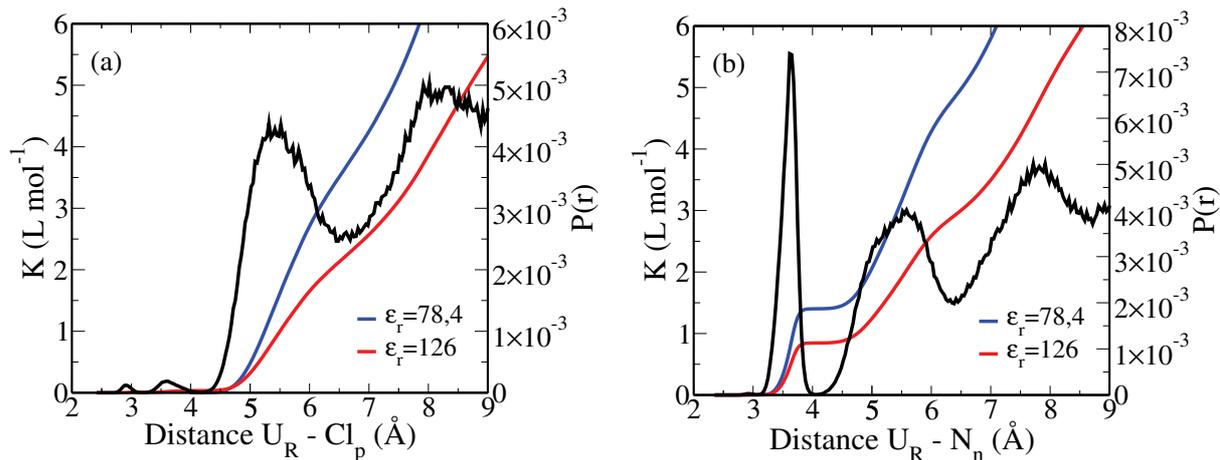


FIGURE 4.16 – Evolution de la constante d’association déterminée à partir du potentiel McMillan-Mayer (a)  $UO_2^{2+} - ClO_4^-$  et (b)  $UO_2^{2+} - NO_3^-$  à dilution infinie et calculée pour différentes valeurs de constante diélectrique de l’eau :  $\epsilon_r = 78,4$  (bleu) et 126 (rouge). La ligne noire représente la probabilité de présence d’un  $ClO_4^-$  et d’un  $NO_3^-$  autour d’un uranyle.

simulations Monte Carlo pour lesquelles nous n’avons besoin que des potentiels McMillan-Mayer (Fig. 4.17). Cependant, en utilisant l’approche AMSA, nous avons seulement les constantes d’association et nous n’avons pas encore la taille des ions. Il faut donc déterminer les paramètres d’entrée de cette approche.

Comme nous l’avons fait pour le chlorure d’uranyle, nous avons calculé la taille des ions à partir des potentiels à courte distance. Nous avons gardé les paramètres calculés de l’uranyle comme la taille  $\sigma_{UO_2^{2+}}$  de 5,83 Å ( $\epsilon_r = 126$ ) et la taille de la paire  $\sigma_{UO_2^{2+} - UO_2^{2+}}$  ( $\epsilon_r = 78,4$  et  $\epsilon_r = 126$ ). En utilisant l’approche AMSA et notre combinaison, nous avons estimé la valeur de la taille de  $ClO_4^-$  et  $NO_3^-$  pour le modèle POL3 ( $\epsilon_r = 126$ ). Nous avons modifié les tailles de  $ClO_4^-$  et  $NO_3^-$  jusqu’à ce que les coefficients osmotiques calculés soient en bon accord avec les données expérimentales (Fig. 4.18).

La taille de  $ClO_4^-$  obtenue est  $\sigma_{ClO_4^-} = 5,20$  Å et celle de  $NO_3^-$  est  $\sigma_{NO_3^-} = 3,90$  Å. A partir des tailles de cation et des anions du modèle POL3 ( $\epsilon_r = 126$ ), nous avons calculé la taille des paires, c’est-à-dire  $\sigma_{UO_2^{2+} - ClO_4^-}$ ,  $\sigma_{ClO_4^- - ClO_4^-}$ ,  $\sigma_{UO_2^{2+} - NO_3^-}$  et  $\sigma_{NO_3^- - NO_3^-}$  pour  $\epsilon_r = 126$  et ensuite pour  $\epsilon_r = 78,4$ . Les tailles de  $ClO_4^-$  et  $NO_3^-$  ( $\epsilon_r = 78,4$ ) sont obtenues en utilisant la même équation que celle utilisée dans le cas du chlorure d’uranyle

$$\begin{cases} \sigma_+ + \sigma_- = 2\sigma_{+-} \\ \sigma_+ - \sigma_- = \sigma_{++} - \sigma_{--} \end{cases}$$

La taille des ions et la constante d’association en fonction de la constante diélectrique

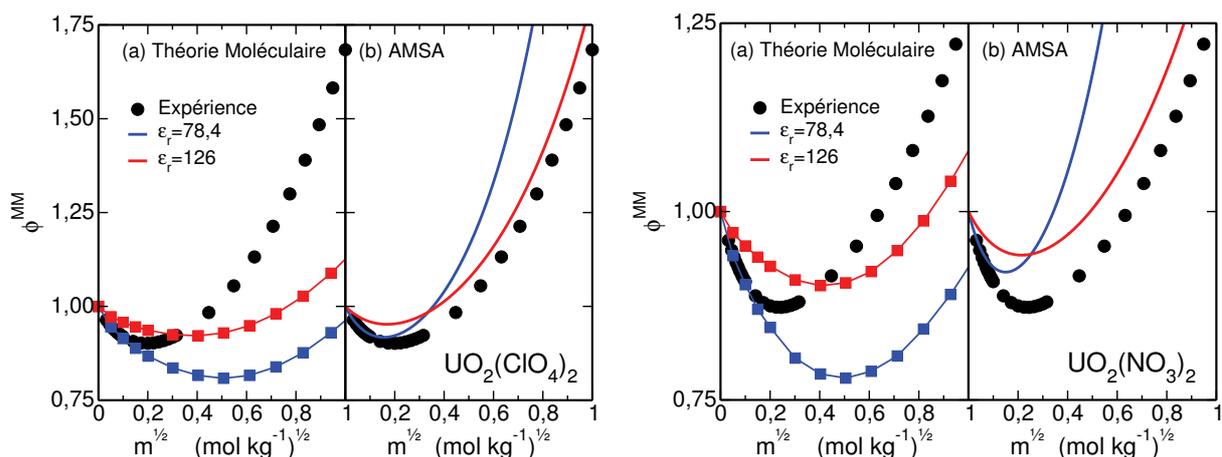


FIGURE 4.17 – Evolution du coefficient osmotique en fonction de la molalité pour les sels  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  (gauche) et  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (droite) : expériences [79] (noir) et calculés en utilisant (a) la Théorie Moléculaire et (b) l’approche AMSA obtenu avec  $\epsilon_r=78,4$  (bleu) et  $\epsilon_r=126$  (rouge).

sont reportées dans le tableau 4.12. Dans le cas du chlorure d’uranyle, nous avons calculé la taille de l’uranyle  $\sigma_{\text{UO}_2^{2+}}=5,83 \text{ \AA}$  en utilisant comme taille pour le chlorure le diamètre de Pauling ( $\sigma_{\text{Cl}^-}=3,62 \text{ \AA}$ ). Ici, nous avons gardé la taille de ce cation pour déterminer la taille du perchlorate ( $\sigma_{\text{ClO}_4^-}=5,20 \text{ \AA}$ ) et du nitrate ( $\sigma_{\text{NO}_3^-}=3,90 \text{ \AA}$ ). La taille de l’uranyle calculée est plus petite que celles déterminées par Simonin *et al.* ( $7,92 \text{ \AA}$ ) [82] et par Ruas *et al.* ( $8,39 \text{ \AA}$ ) [83]. Cependant, les tailles que nous calculons pour le perchlorate et le nitrate sont plus grandes que les leurs ( $\sigma_{\text{ClO}_4^-}=4,53 \text{ \AA}$  et  $\sigma_{\text{NO}_3^-}=3,40 \text{ \AA}$ ).

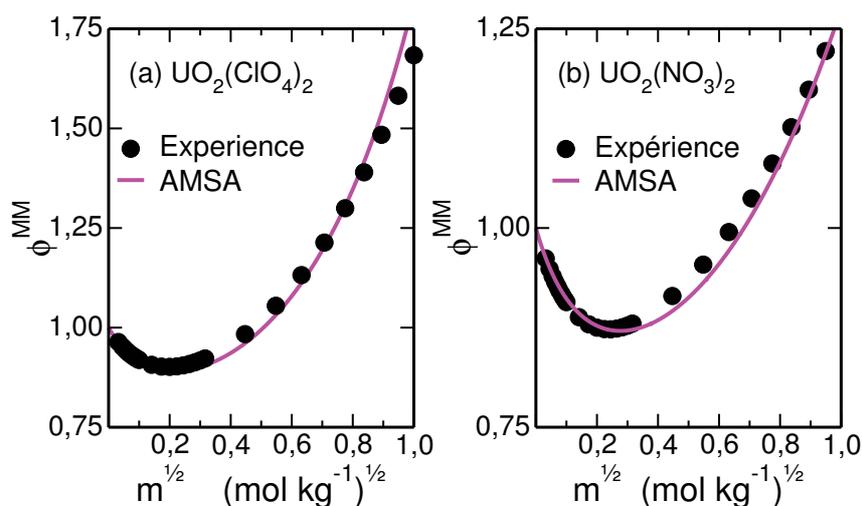


FIGURE 4.18 – Evolution du coefficient osmotique en fonction de la molalité pour les sels (a)  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  et (b)  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  : résultats expérimentaux [79] (noir) et calculés avec l’approche AMSA combinée (rose).

A partir des coefficients osmotiques calculés dans la figure 4.17, la position et l'évolution du coefficient osmotique nous permettent d'arriver aux mêmes conclusions que celles faites dans le cas du chlorure d'uranyle : à concentration faible, les coefficients osmotiques calculés avec la constante diélectrique  $\epsilon_r = 78,4$  sont valables et plus proche des points expérimentaux, à concentration élevée, un meilleur accord est obtenu en utilisant la constante diélectrique  $\epsilon_r = 126$ . Donc, notre combinaison qui consiste à utiliser la taille des ions et la constante d'association calculée pour le modèle POL3 et l'utilisation de  $\epsilon_r = 78,4$  pour le calcul AMSA permet d'obtenir des résultats en accord avec les données expérimentales jusqu'à  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  (Fig. 4.18).

## 4.5 Conclusion

Les propriétés structurales et thermodynamiques des sels  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  et  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  ont été déterminées par simulations de dynamique moléculaire et Monte Carlo. Les propriétés structurales calculées des ions, comme l'uranyle, le perchlorate et le nitrate, sont en bon accord avec les données expérimentales. La première sphère de coordination de l'uranyle se compose de cinq molécules d'eau à une distance  $\text{U}_R\text{-O}_W$  de  $2,45 \text{ \AA}$  à concentration faible. A partir de  $3 \text{ mol kg}^{-1}$ , le nitrate entre dans la première sphère d'hydratation de l'uranyle. Cependant, le perchlorate reste dans la deuxième sphère de coordination de l'uranyle à toutes concentrations étudiées, c'est-à-dire que le perchlorate n'a aucune influence sur la première sphère d'hydratation de l'uranyle. Le nombre de coordination du perchlorate est de 10 molécules d'eau situées à une distance  $3,63\text{-}4,11 \text{ \AA}$  dans sa première sphère d'hydratation. La première sphère de coordination du nitrate se compose de 10 molécules d'eau situées à une distance  $3,63 \text{ \AA}$ .

Comme dans le cas des chlorure d'uranyle, les potentiels de force moyenne ont été calculés pour comprendre les processus de dissociation/association entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et les anions ( $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{NO}_3^-$ ) en phase aqueuse à partir des simulations « Umbrella Sampling ». Les constantes d'association des sels calculés,  $K_{\text{UO}_2\text{ClO}_4^+}^{\text{cal}} = 2,34 \text{ L mol}^{-1}$  et  $K_{\text{UO}_2\text{NO}_3^+}^{\text{cal}} = 3,02 \text{ L mol}^{-1}$ , sont en bon accord avec celles données par Guillaumont *et al.* [74]. En utilisant la taille de l'uranyle calculée dans le cas de chlorure d'uranyle, nous avons déterminé la taille du perchlorate ( $\sigma_{\text{ClO}_4^-} = 5,20 \text{ \AA}$ ) et du nitrate ( $\sigma_{\text{NO}_3^-} = 3,90 \text{ \AA}$ ). En utilisant l'approche AMSA, les coefficients osmotiques ont été calculés à partir de la sélection de taille des ions et la constante diélectrique.

# Chapitre 5

## Dépendance angulaire des interactions entre ions en solution

### 5.1 Introduction

Jusqu'à présent nous avons considéré que le potentiel entre solutés  $V^{\text{MM}}(r)$  ne dépendait que de la distance  $r$ , négligeant la rotation possible des ions uranyle. Dans ce chapitre nous allons explicitement considérer cette dépendance. Les potentiels McMillan-Mayer dépendront donc non seulement de la distance  $r$  (entre l'atome d'uranium de l'uranyle et l'atome central des anions) mais aussi de l'angle  $\theta'$  entre le plan équatorial de  $\text{UO}_2^{2+}$  et l'anion comme présenté sur la figure 5.1. Aucune constante de force n'a été imposée sur l'angle  $\theta'$ , la variation de l'angle en fonction de la distance entre l'anion et l'uranyle est par conséquent libre. Nous avons calculé rigoureusement la dépendance de  $V^{\text{MM}}$  en  $r$  et  $\theta'$  en utilisant la relation (2.153). Ces potentiels nous donnent une vue plus précise des configurations stables avec la variation de l'angle que nous ne pouvons pas voir dans des potentiels McMillan-Mayer calculés uniquement en fonction de la distance. L'influence de la géométrie de l'uranyle sur les potentiels en fonction de la distance et de l'angle est ainsi présentée dans ce chapitre.

### 5.2 Chlorure d'uranyle

Les simulations de dynamique moléculaire de type « Umbrella Sampling » ont été effectuées sur les paires  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$  dans l'ensemble  $NVT$  à 300 K avec SANDER 10 [126]. Les paramètres des simulations utilisés sont les mêmes que ceux utilisés dans la partie précédente : une constante de force de  $29,3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$  ( $7 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ ) entre l'uranyle et le chlorure et un temps de simulation de 5,0 ns pour chaque distance. Nous avons voulu voir la variation de l'angle entre l'uranyle et le chlorure pendant la simulation. Pour cela,

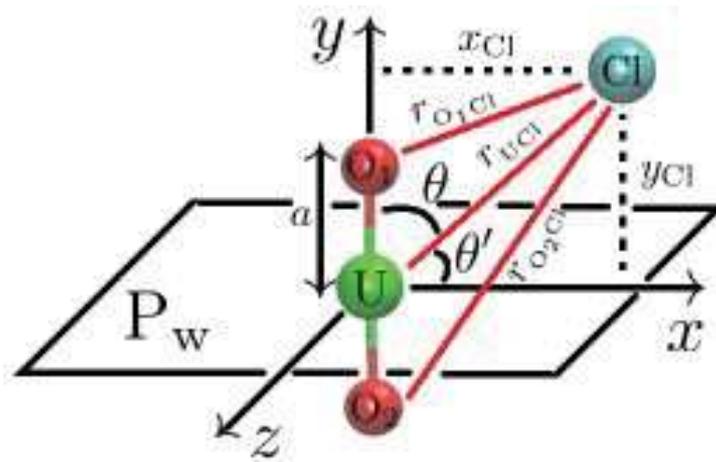


FIGURE 5.1 – Schéma représentant les distances et les angles utilisés pour les calculs des potentiels en fonction de la distance  $r$  et de l'angle  $\theta' = \theta - 90^\circ$ .

nous avons utilisé une constante de force de  $0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$  pour l'angle  $\theta$  entre les atomes : l'atome d'oxygène de l'uranyle, l'atome d'uranium de l'uranyle et le chlorure. L'angle  $\theta$ ,  $\widehat{\text{O}_1\text{U}_R\text{Cl}}$ , varie de  $0$  à  $180$  degrés pendant les simulations comme représenté sur la figure 5.1. Comme l'uranyle est un ion moléculaire symétrique par rapport à son plan équatorial ( $P_w$ ) dans lequel se trouvent les molécules d'eau de sa première sphère d'hydratation, la structure de la paire correspondant à la position  $(r, \theta)$  est la même structure de la paire correspondante à  $(r, 180^\circ - \theta)$ . Nous avons ainsi moyenné les statistiques à  $(r, \theta)$  et celles à  $(r, 180^\circ - \theta)$  en prenant la moyenne de ces deux statistiques. L'angle  $\theta'$  ( $\widehat{P_w\text{U}_R\text{Cl}}$ ) est défini comme l'angle entre la distance  $\text{U}_R\text{-Cl}$  et le plan équatorial des molécules d'eau de la première sphère de coordination de l'uranyle  $P_w$  et il varie de  $-90$  à  $90$  degrés. Le changement de l'angle  $\theta$  par  $\theta'$  ne modifie pas les résultats de statistique des simulations, c'est-à-dire que l'histogramme en fonction de  $r$  et de  $\theta$  est égal à celui calculé en fonction de  $r$  et de  $\theta'$ . La relation entre  $\theta'$  et  $\theta$  est  $\theta' = \theta - 90^\circ$ , ce qui implique que  $\sin(\theta)$  est égale  $\sin(\theta' + 90^\circ) = \cos(\theta')$ . L'histogramme donnant la probabilité de présence de l'ion chlorure dans le voisinage du cation  $\text{UO}_2^{2+}$  en fonction de  $r$  et de  $\theta'$  est représenté sur la figure 5.2.

La structure de la paire  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$  est bien comprise grâce à cet histogramme. La région ovale en rouge de  $2$  à  $4 \text{ \AA}$  correspond à la présence du chlorure dans la première sphère de coordination de l'uranyle. Cependant, cette présence n'est pas visible sur les fonctions de distribution radiale. La région jaune de  $4$  à  $6 \text{ \AA}$  correspond à la deuxième sphère de coordination de l'uranyle où la statistique de présence du chlorure est la plus

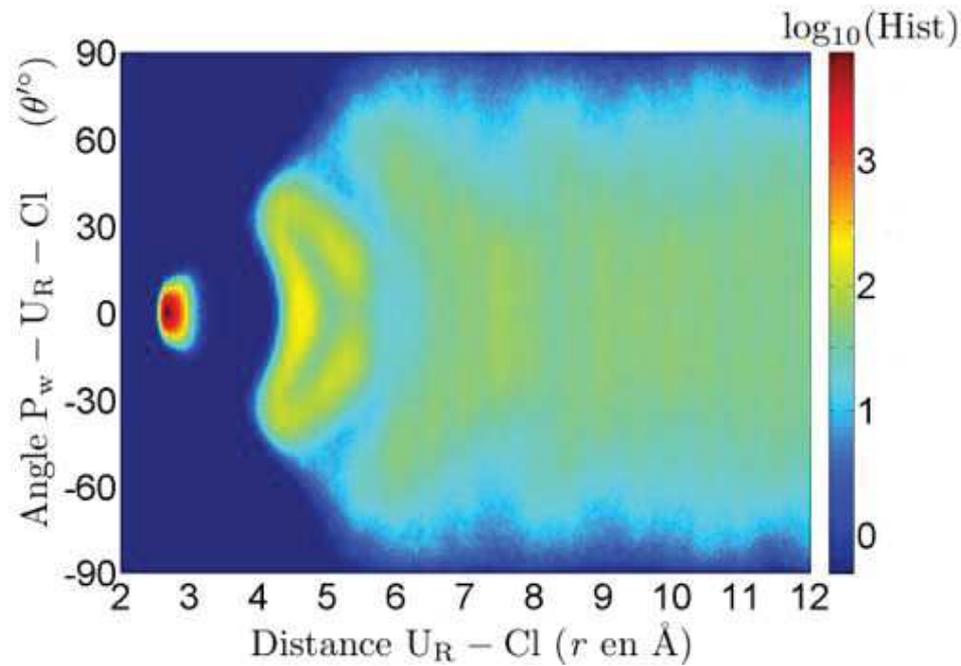


FIGURE 5.2 – Probabilité de présence d’un chlorure autour d’un uranyle en échelle  $\log_{10}$  en fonction de la distance  $U_R - Cl$  et l’angle  $\widehat{P_w U_R Cl}$ .

élevée. L’angle  $\theta'$  correspondant à cette région varie entre environ de  $-40$  et  $40$  degrés. Les régions bleues foncées de  $2$  à  $6$  Å correspondent à des structures très peu voire pas du tout probables, c’est-à-dire que les deux atomes d’oxygène de l’uranyle influencent le déplacement du chlorure autour l’atome d’uranium de l’uranyle. Ceci signifie que le chlorure peut se déplacer librement autour de l’ion uranyle (correspondant à tous les angle de  $-90$  à  $90$  degrés) à partir d’une distance supérieure à  $5,7$  Å. Ceci confirme qu’aucune interaction privilégiée ne se fait dans l’axe de  $UO_2^{2+}$  (pas d’interaction avec les atomes oxygène de l’uranyle). Le reste de la figure correspond à la région en bleu clair ou vert qui représente la présence du chlorure à partir de la troisième sphère de coordination de  $6$  à  $12$  Å. L’angle préférée de cette région est également compris entre  $-40$  à  $40$  degrés (en turquoise et en jaune), mais il ne faut pas oublier qu’il y a de configurations avec un angle petit (proche de  $0^\circ$ ) qu’avec un angle grand (proche de  $90^\circ$ ).

A partir de cet histogramme, nous avons calculé le potentiel McMillan-Mayer  $UO_2^{2+} - Cl^-$  en fonction de la distance et de l’angle  $V^{MM}(r, \theta')$  en utilisant la relation (2.153) (avec  $\theta' = \theta - 90^\circ$ ). Comme explicité dans le chapitre 2, ce calcul tient compte de la correction entropique sur l’angle en  $-\ln[\sin(\theta)]$  (ou  $-\ln[\cos(\theta')]$ ), donnée dans l’équation (2.149). Sur la figure 5.3, le potentiel  $V^{MM}(r, \theta')$  est comparé au potentiel  $V^{MM}(r)$  moyenné sur l’orientation. Nous avons déterminé les structures de la paire préférées en phase aqueuse qui correspondent aux minima (2), (3) et (4) du potentiel. Les trois régions bleues foncées, (2),

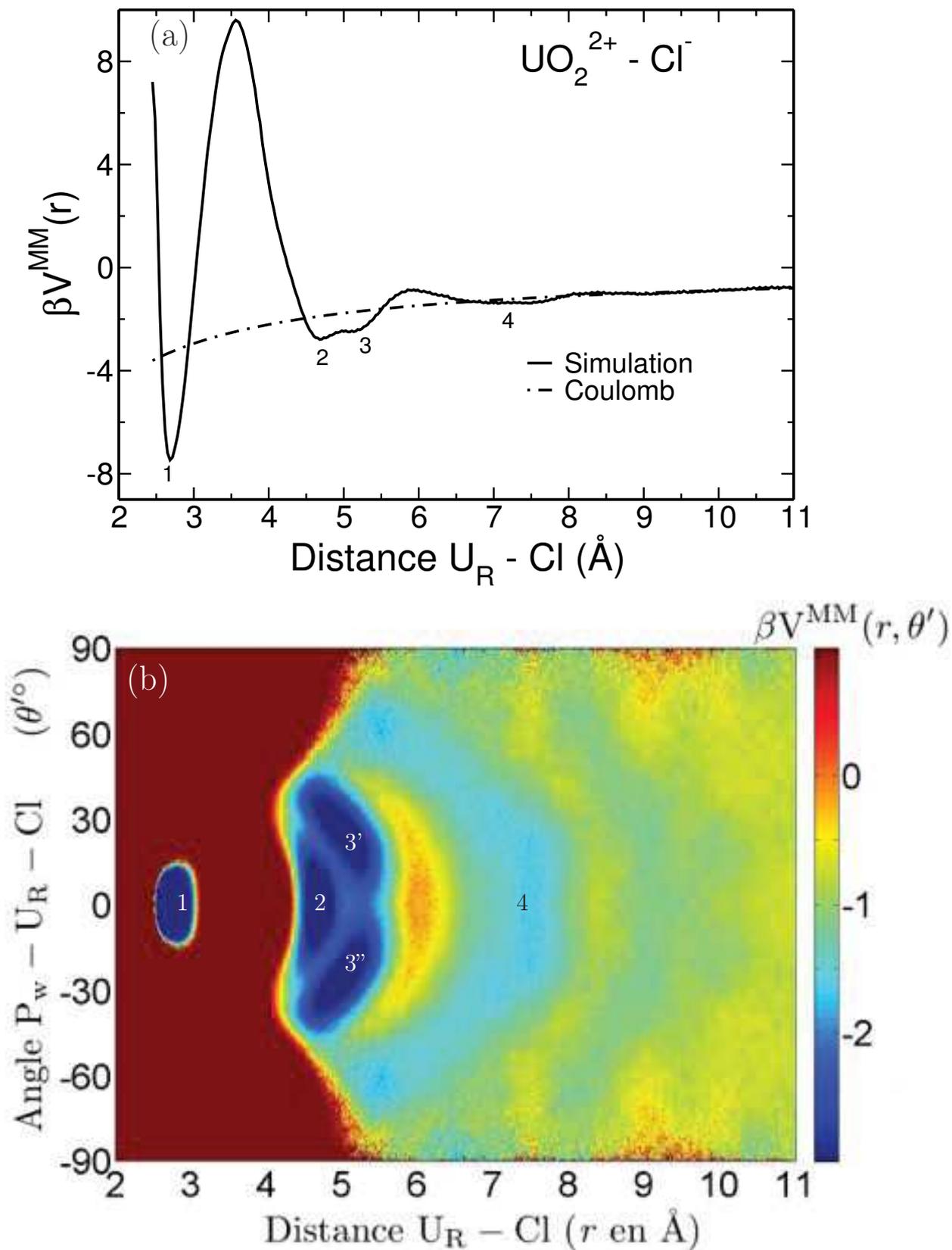


FIGURE 5.3 – Potentiels McMillan-Mayer  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$  (a) en fonction de la distance  $V^{\text{MM}}(r)$ , (b) en fonction de la distance et de l'angle  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$  de 2 à 12 Å.

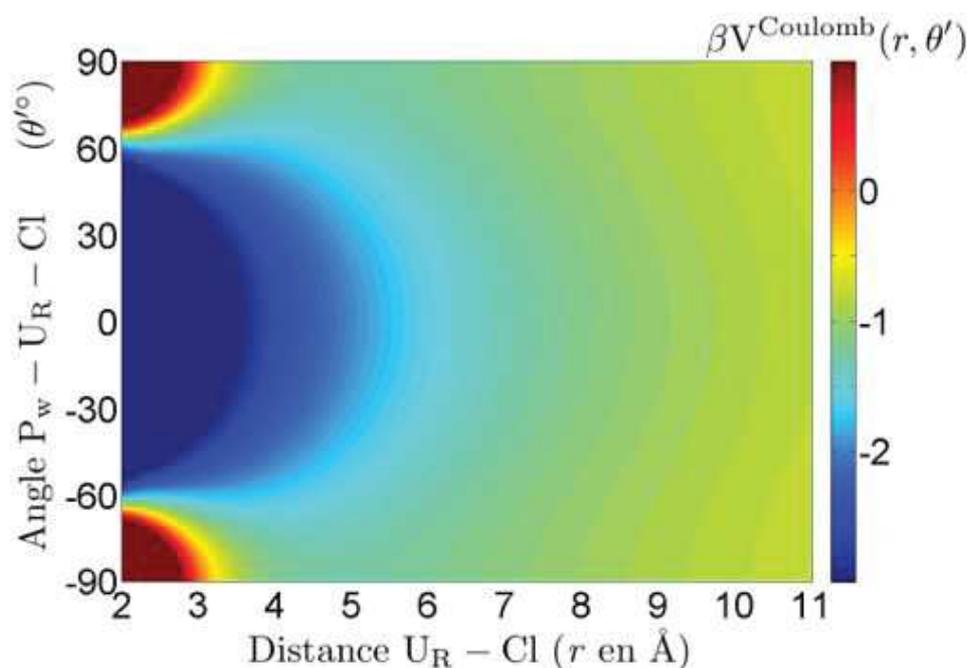


FIGURE 5.4 – Potentiel coulombien entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  en fonction de la distance  $r$  et de l'angle  $\theta'$ .

(3') et (3'') du potentiel  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$  (Fig 5.3 b) correspondent aux deux minima (2) et (3) du potentiel  $V^{\text{MM}}(r)$  (Fig 5.3.a). Pour la configuration SIP correspondant à deux liaisons hydrogène entre le chlorure et les deux molécules d'eau de la première sphère de l'uranyle, la région bleue foncée correspond à un angle compris entre  $-40$  et  $40$  degrés, ce qui confirme que le mode SIP est préférentiellement dans le plan équatorial de  $\text{UO}_2^{2+}$ . Si le minimum (3) du potentiel  $V^{\text{MM}}(r)$  est unique, la région correspondante à ce minimum représente 2 minima (3') et (3''). Le passage entre (3) et (4) du potentiel  $V^{\text{MM}}(r)$  correspond à un arc dans le potentiel  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$  (région de vert à orange), la région turquoise autour de cet arc présente un chemin de déplacement plus facile entre les deuxième et troisième sphères de coordination de l'uranyle. Si le passage énergétique entre (3) et (4) (Fig 5.3 a) n'est qu'un seul pic, le potentiel  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$  présente le mouvement favorable du chlorure entre ces deux minima. Le minimum (4) identifié sur le potentiel en fonction de  $r$  correspond à une région qui a une plus grande variation en  $\theta'$  ( $-70^\circ \leq \theta' \leq 70^\circ$ ), ce qui indique que les chlorures liés en mode SSIP sont moins contraints dans le plan équatorial de  $\text{UO}_2^{2+}$ . La région à partir de  $8 \text{ \AA}$  correspond aux interactions à plus grandes distances. Comme nous l'avons déjà expliqué dans la partie précédente, le minimum (1) ne correspond à aucun pic de fonction de distribution radiale  $\text{U}_R\text{-Cl}$ . Le chlorure entre seulement dans la première sphère de coordination de l'uranyle à la concentration saturée en chlorure. La variation de l'angle dans cette sphère est en effet très faible ( $-10^\circ \leq \theta' \leq 10^\circ$ ), ce qui rend

cette configuration peu probable.

Nous avons comparé ce potentiel McMillan-Mayer avec le potentiel coulombien entre ions moyennés sur le solvant qui en constitue généralement la limite à grande distance. Nous avons calculé le potentiel coulombien en fonction de la distance  $r$  et de l'angle  $\theta'$  (Fig. 5.4). Ce potentiel électrostatique entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  est la somme des interactions entre  $\text{Cl}^-$  et chaque atome de  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $\text{O}_1$ ,  $\text{U}_\text{R}$  et  $\text{O}_2$ ). Cette somme est définie par

$$V_{\text{UO}_2^{2+}-\text{Cl}}^{\text{Coulomb}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \left( \frac{z_{\text{U}}z_{\text{Cl}}}{r_{\text{UCl}}} + \frac{z_{\text{O}_1}z_{\text{Cl}}}{r_{\text{O}_1\text{Cl}}} + \frac{z_{\text{O}_2}z_{\text{Cl}}}{r_{\text{O}_2\text{Cl}}} \right) \quad (5.1)$$

où les distances entre le chlorure et les atomes de  $\text{UO}_2^{2+}$  sont calculés en fonction de la distance  $\text{U}_\text{R}-\text{Cl} = r_{\text{UCl}} = r \text{ \AA}$  et  $\text{U}_\text{R}-\text{O}_\text{R} = a = 1,75 \text{ \AA}$ , de l'angle  $\theta'$  et la charge atomique des ions ( $z_{\text{O}_1}$ ,  $z_{\text{O}_2}$ ,  $z_{\text{U}}$  et  $z_{\text{Cl}}$ ) géométriquement :

$$r_{\text{O}_1\text{Cl}} = (r^2 + a^2 - 2ar \cos \theta)^{1/2} = (r^2 + a^2 + 2ar \sin \theta')^{1/2} \quad (5.2)$$

$$r_{\text{O}_2\text{Cl}} = (r^2 + a^2 + 2ar \cos \theta)^{1/2} = (r^2 + a^2 - 2ar \sin \theta')^{1/2} \quad (5.3)$$

Le calcul de ce potentiel électrostatique a également été réalisé pour les autres anions ( $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{NO}_3^-$ ) liés au cation uranyle. Comme nous ne connaissons pas la position des atomes d'oxygène autour de Cl et N pour ceux-ci, nous avons supposé que cette rotation

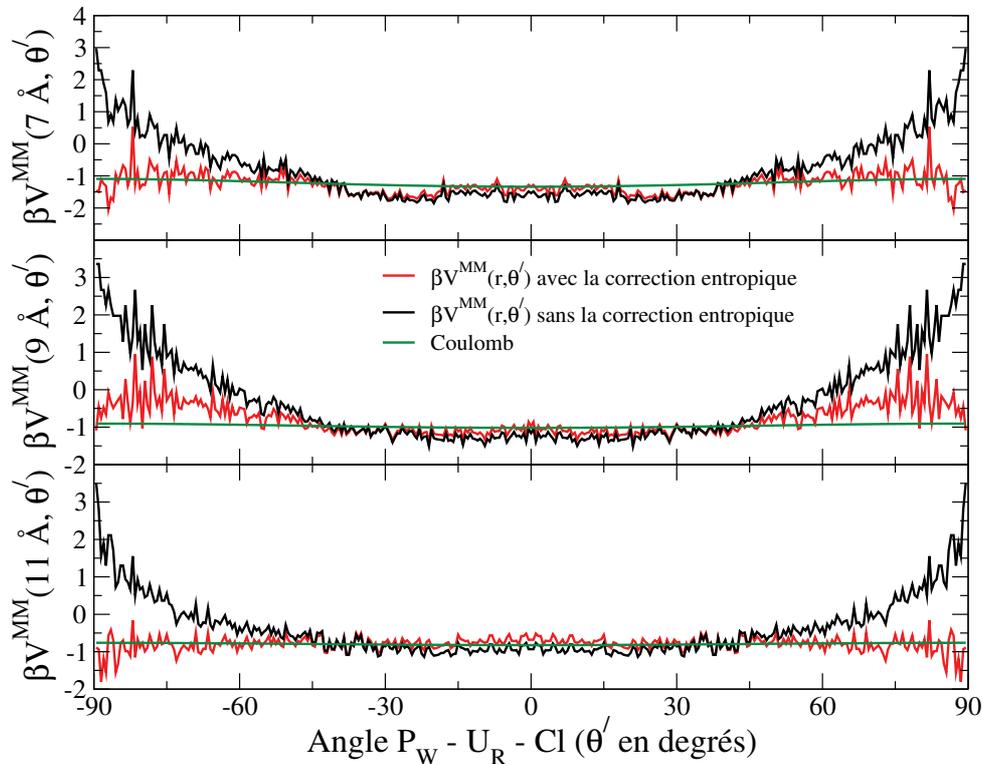


FIGURE 5.5 – Potentiels McMillan-Mayer  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$  à 7 Å, 9 Å et 11 Å : avec la correction entropique (rouge), sans correction entropique (noir) et potentiel coulombien (vert).

interne à l'anion était isotrope. Ainsi, nous avons considéré que ces anions avaient la même géométrie que le chlorure (sphérique) pour calculer les potentiels coulombiens entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et ces anions. De plus, nous avons considéré que la charge que voyait l'uranyle était celle de l'anion (-1), et non les charges partielles atomiques.

Le rôle de la correction entropique présenté dans la section 2.3.2 (en  $-\ln[\sin(\theta)] = -\ln[\cos(\theta')]$ ) est représenté sur la figure 5.5. Nous avons trouvé que cette correction entropique modifiait les potentiels obtenus en les rapprochant de la courbe coulombienne. Pour les angles compris entre -90 et -40 degrés et entre 40 et 90 degrés, les courbes noires (sans correction) sont clairement au-dessus des courbes rouges (avec correction). De -40 à 40 degrés, les courbes noires sont au-dessous des courbes rouges. Les courbes noires sont donc toujours plus éloignées des courbes coulombiennes que les courbes rouges. Cela montre qu'assez rapidement, après les deux premières couches, le chlorure est positionné de façon isotrope autour de l'uranyle. Le potentiel d'interaction entre le chlorure et l'uranyle est alors identifiable au seul terme coulombien.

Nous avons utilisé WHAM pour reconstruire le potentiel  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$  à partir des simulations de type « Umbrella Sampling ». Le potentiel calculé avec WHAM à la distance de 2 à 12 Å (la courbe verte) nous montre la présence du chlorure dans la première

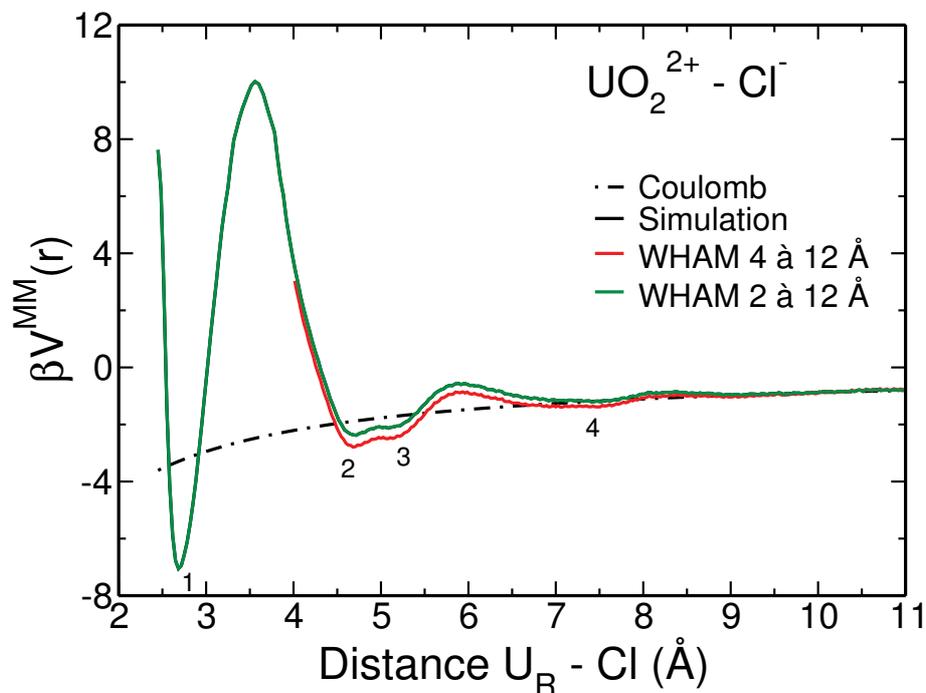


FIGURE 5.6 – Comparaison de potentiels McMillan-Mayer  $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$  (trait plein) en utilisant WHAM avec  $\epsilon_r = 126$  et potentiel coulombien (trait point) : le vert est calculé de 2 à 12 Å et le rouge est calculé de 4 à 12 Å.

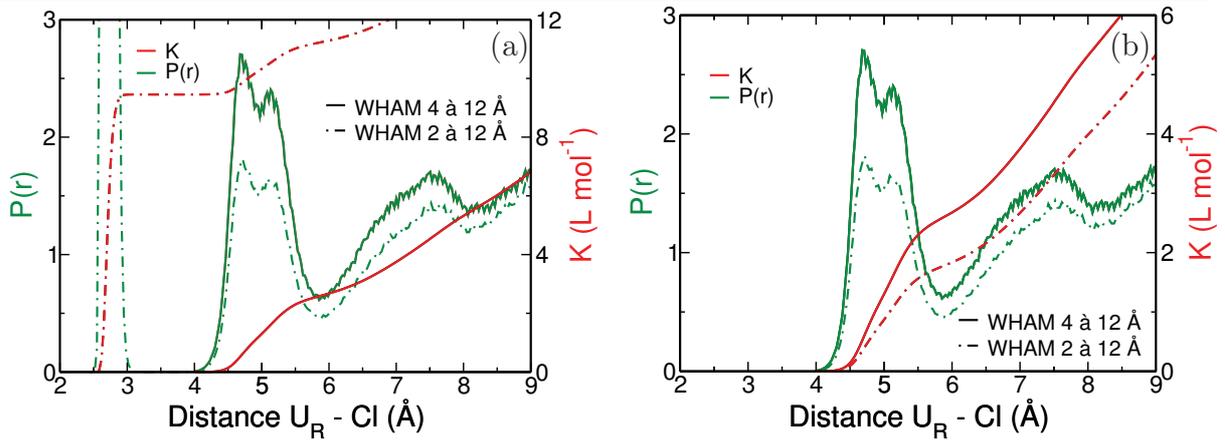


FIGURE 5.7 – Evolution de la constante d'association déterminée à partir du potentiel McMillan-Mayer  $UO_2^{2+} - Cl^-$  ( $\epsilon_r = 126$ ) à dilution infinie : (a) de 2 à 12 Å et (b) de 4 à 12 Å .

sphère de coordination de l'uranyle, cependant il n'est pas utilisé pour calculer la constante d'association. Afin d'éliminer les interactions du chlorure dans cette première sphère d'hydratation de l'uranyle, le potentiel est reconstruit à partir de la distance de 4 à 12 Å (la courbe rouge) et il est utilisé pour calculer cette constante d'association (Fig. 5.6). Nous allons maintenant expliquer pourquoi.

Si on prend en compte les interactions du chlorure dans la première sphère de coordination de l'uranyle à la concentration saturée en chlorure, la constante d'association égale à  $11,20 L \cdot mol^{-1}$  est trop grande. Elle est supérieure de presque 5 fois à celle calculée dans la partie précédente ( $K_{UO_2Cl^+}^{cal} = 2,52 L \cdot mol^{-1}$ ) et presque 4 fois par rapport à celle de  $UO_2NO_3^+$  ( $K_{UO_2NO_3^+}^{cal} = 3,02 L \cdot mol^{-1}$ ) (Fig. 5.7 a).

Si, au contraire, on enlève les effets du chlorure dans la première sphère de coordination de l'uranyle du potentiel de 2 à 12 Å, c'est-à-dire en fixant un potentiel infini de 2 à 4

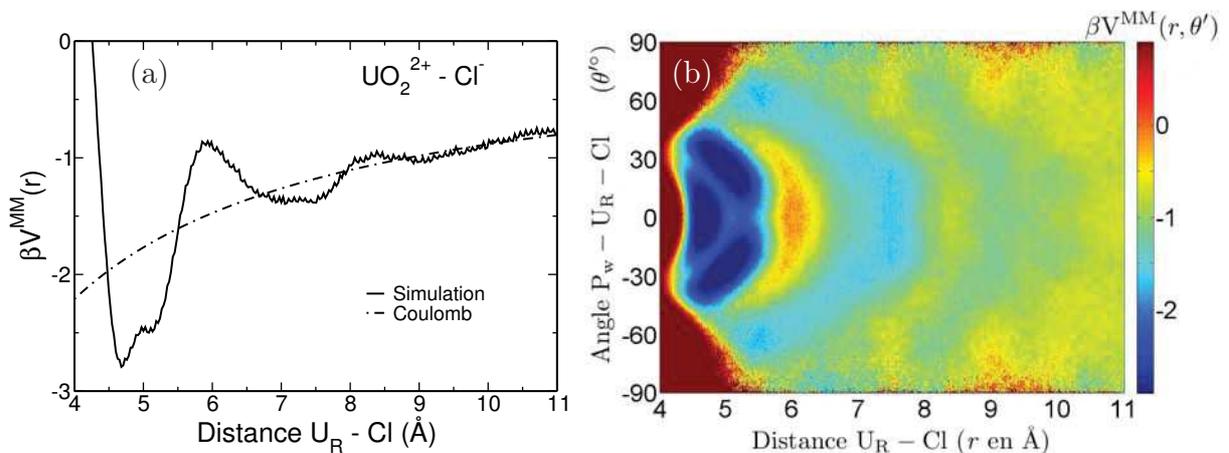


FIGURE 5.8 – Potentiels McMillan-Mayer  $UO_2^{2+} - Cl^-$  (a) en fonction de la distance :  $V^{MM}(r)$ , (b) en fonction de la distance et de l'angle :  $V^{MM}(r, \theta')$  de 4 à 12 Å .

Å, la constante d'association calculée est plus petite 1,75 L mol<sup>-1</sup>. Cette constante est inférieure à celle de UO<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub><sup>+</sup> ( $K_{\text{UO}_2\text{ClO}_4^+}^{\text{cal}} = 2,34 \text{ L mol}^{-1}$ ) ainsi qu'à celle dans le chapitre 3 ( $K_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}^{\text{cal}} = 2,52 \text{ L mol}^{-1}$ ) (Fig. 5.7 b) et se rapproche la valeur expérimentale ( $K_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}^{\text{exp}} = 1,48 \text{ L mol}^{-1}$ ).

D'un point de vue énergétique, les calculs du potentiel par WHAM de 2 à 12 Å sont utilisés pour confirmer la présence du chlorure dans la première sphère de coordination de l'uranyle à la concentration saturée en chlorure comme les mesures expérimentales. Cependant, pour calculer les propriétés thermodynamiques comme la constante d'association, on doit enlever les effets de cet anion dans cette sphère d'hydratation, c'est-à-dire que les potentiels  $V^{\text{MM}}(r)$  et  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$  utilisés sont calculés en utilisant WHAM seulement à partir de 4 Å (Fig. 5.8).

Pour comprendre le rôle de l'angle dans le calcul des constantes d'association, nous avons calculé cette constante  $K$  en fonction de la distance  $r$  et de l'angle  $\theta'$  comme représenté sur la figure 5.9. La façon de la calculer est présentée dans le chapitre Méthode (relation (2.154) du chapitre 2). Cependant, pour calculer  $K$ , l'équation (2.154) a été écrite en fonction de  $r$  et  $\theta'$  à la place de  $r$  et  $\theta$  :

$$K = 2\pi \int_0^{R_{\text{max}}} r^2 dr \int_0^{\theta_{\text{max}}} \sin \theta e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)} d\theta = 2\pi \int_0^{R_{\text{max}}} r^2 dr \int_{-\theta'_{\text{max}}}^{\theta'_{\text{max}}} \sin\left(\frac{\pi}{2} + \theta'\right) e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta')} d\theta'$$

$$K = 2\pi \int_0^{R_{\text{max}}} r^2 dr \int_{-\theta'_{\text{max}}}^{\theta'_{\text{max}}} \cos \theta' e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta')} d\theta' = 4\pi \int_0^{R_{\text{max}}} r^2 dr \int_0^{\theta'_{\text{max}}} \cos \theta' e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta')} d\theta' \quad (5.4)$$

où le potentiel  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$  est égal à  $V^{\text{MM}}(r, \theta)$ . La valeur calculée par cette équation

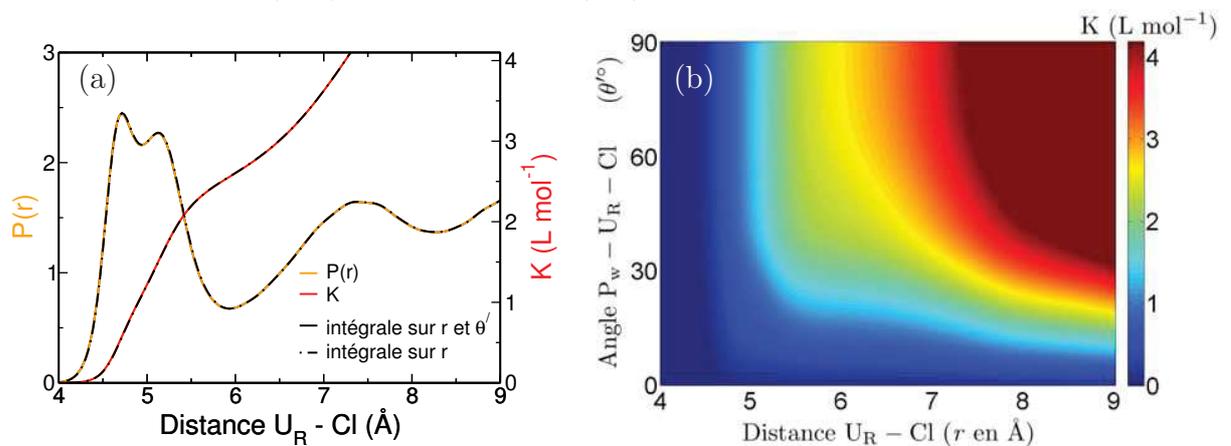


FIGURE 5.9 – Evolutions de la constante d'association déterminée à partir du potentiel McMillan-Mayer UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> - Cl<sup>-</sup> (Fig. 5.8) à dilution infinie ( $\epsilon_r = 126$ ) (a) en fonction de la distance avec  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$  (trait plein) et  $V^{\text{MM}}(r)$  (trait point) et (b) en fonction de la distance et de l'angle avec  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$ .

(Eq. 5.6) est comparée à celle calculée par l'équation de Bjerrum généralisée (Eq. 2.85) sur la figure 5.9 a. Les résultats sont identiques, la constante peut en effet se calculer en réalisant l'intégration en deux étapes : soit par une double intégration sur  $r$  et  $\theta'$  (Eq. 5.5), soit par une simple intégration sur  $r$  (Eq. 5.6).

$$K = 4\pi \int_0^{R_{\max}} r^2 dr \int_0^{\theta'_{\max}} \cos \theta' e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta')} d\theta' \quad (5.5)$$

soit

$$K = 4\pi \int_0^{R_{\max}} e^{-\beta V^{\text{MM}}(r)} r^2 dr \quad (5.6)$$

avec

$$e^{-\beta V^{\text{MM}}(r)} = \int_0^{\theta'_{\max}} \cos \theta' e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta')} d\theta' \quad (5.7)$$

Nous avons alors calculé la constante d'association en fonction de la distance  $r$  et de l'angle  $\theta'$  en utilisant l'équation 5.5 pour  $\theta'$  compris entre 0 et 90 degrés (Fig. 5.9 b). Dans la partie précédente, le calcul de la constante d'association donnait 2,52 L mol<sup>-1</sup> à la distance choisie de 5,8 Å. Nous avons obtenu la même valeur de constante d'association correspondant à cette même distance (5,8 Å) pour un angle de 90 degrés (ou -90 degrés). Cette valeur se trouve dans la région jaune de la figure 5.9 b. Les courbes obtenues dans la figure 5.9 a étant superposées, notre calcul est donc numériquement exact.

### 5.3 Perchlorate d'uranyle

Un travail similaire a été mené pour les interactions entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et des anions moléculaires ( $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{NO}_3^-$ ) en supposant que la rotation de l'anion était décorrélée. Pour le potentiel McMillan-Mayer  $\text{UO}_2^{2+} - \text{ClO}_4^-$ , nous avons également effectué des simulations de type « Umbrella Sampling » dans l'ensemble  $NVT$  à 300 K par SANDER 10 [126]. La valeur de la constante de force est de 8,37 kJ mol<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup> (2 kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup>) pour la distance  $U_R - \text{Cl}_p$  et de 0 kJ mol<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup> (0 kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup>) pour l'angle  $\theta$  entre les trois atomes formant l'angle  $O_1 \widehat{U_R} \text{Cl}_p$ . Chaque simulation a été lancée pendant 2 ns. La distance entre l'uranyle et le perchlorate est contrainte et varie de 2,0 à 12 Å avec un pas de 0,5 Å.

Comme dans le cas du chlorure d'uranyle, nous avons considéré que la statistique de la position  $(r, \theta)$  et  $(r, 180^\circ - \theta)$  était égale à la statistique moyenne de ces deux positions.

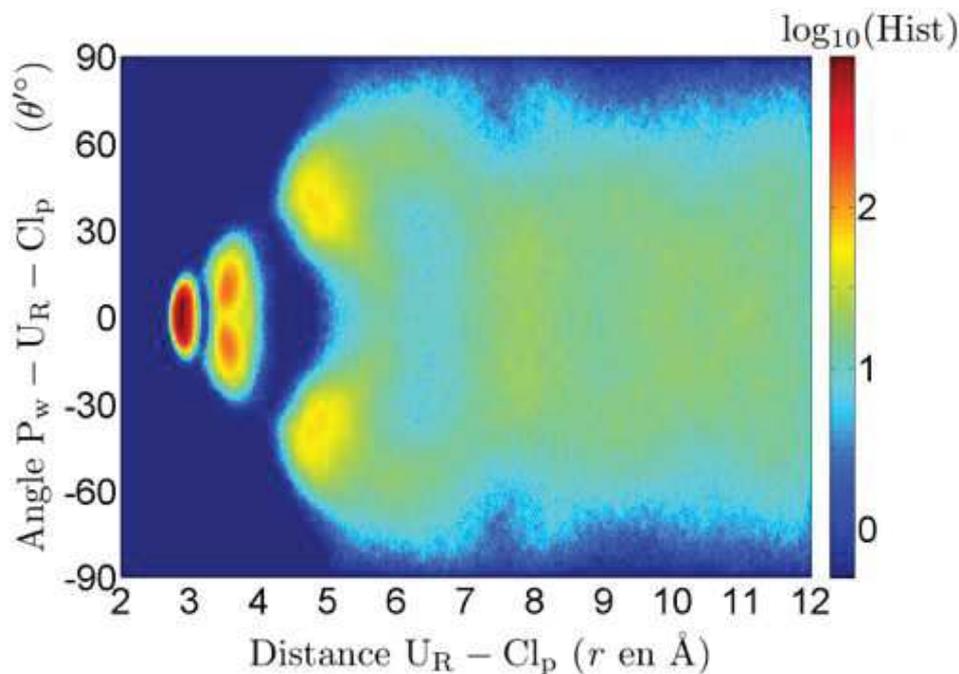


FIGURE 5.10 – Probabilité de présence d’un perchlorate autour d’un uranyle en échelle  $\log_{10}$  en fonction de la distance  $U_R - Cl_p$  et l’angle  $P_w \widehat{U_R Cl_p}$ .

Les calculs ont été effectués en fonction de  $\theta'$  au lieu de  $\theta$ . Cet angle  $\theta'$  est défini par la distance  $U_R - Cl_p$  et le plan équatorial des molécules d’eau de la première sphère de coordination de l’uranyle  $P_w$ . Nous avons obtenu un histogramme symétrique qui représente la position du perchlorate dans les sphères de coordination de l’uranyle (Fig. 5.10). Les deux petites régions à la distance de 3 à 4 Å (en turquoise jusqu’à rouge) correspondent à la position du perchlorate dans la première sphère d’hydratation de l’uranyle. Les deux parties jaunes autour de 5 Å correspondent à la présence du perchlorate dans la deuxième sphère de coordination de l’uranyle la plus préférée. La grande région turquoise de 5 à 12 Å correspond à la position du perchlorate dans les sphères de coordination plus lointaines.

Nous avons calculé le potentiel McMillan-Mayer  $UO_2^{2+} - ClO_4^-$  en fonction de la distance et de l’angle  $V^{MM}(r, \theta')$  (Fig. 5.11). Les deux minima (1) et (2), correspondant à deux petites régions de 3 à 4 Å, représentent le perchlorate dans la première sphère de coordination de l’uranyle. La configuration de ces deux minima est CIP. Grâce au potentiel  $V^{MM}(r, \theta')$ , la structure CIP est bien déterminée en fonction de l’angle : la variation de l’angle  $\theta'$  du premier minimum est de -10 à 10 degrés et celle du deuxième est de -30 à 30 degrés. Cependant, cette structure CIP est peu probable car elle ne se trouve jamais dans nos simulations de perchlorate d’uranyle. Le perchlorate se trouve seulement à partir de la deuxième sphère de coordination de l’uranyle. Le minimum (1) de la figure 5.11 a correspond à un seul minimum (1) de la figure 5.11 b. Cependant, le minimum 2 de la

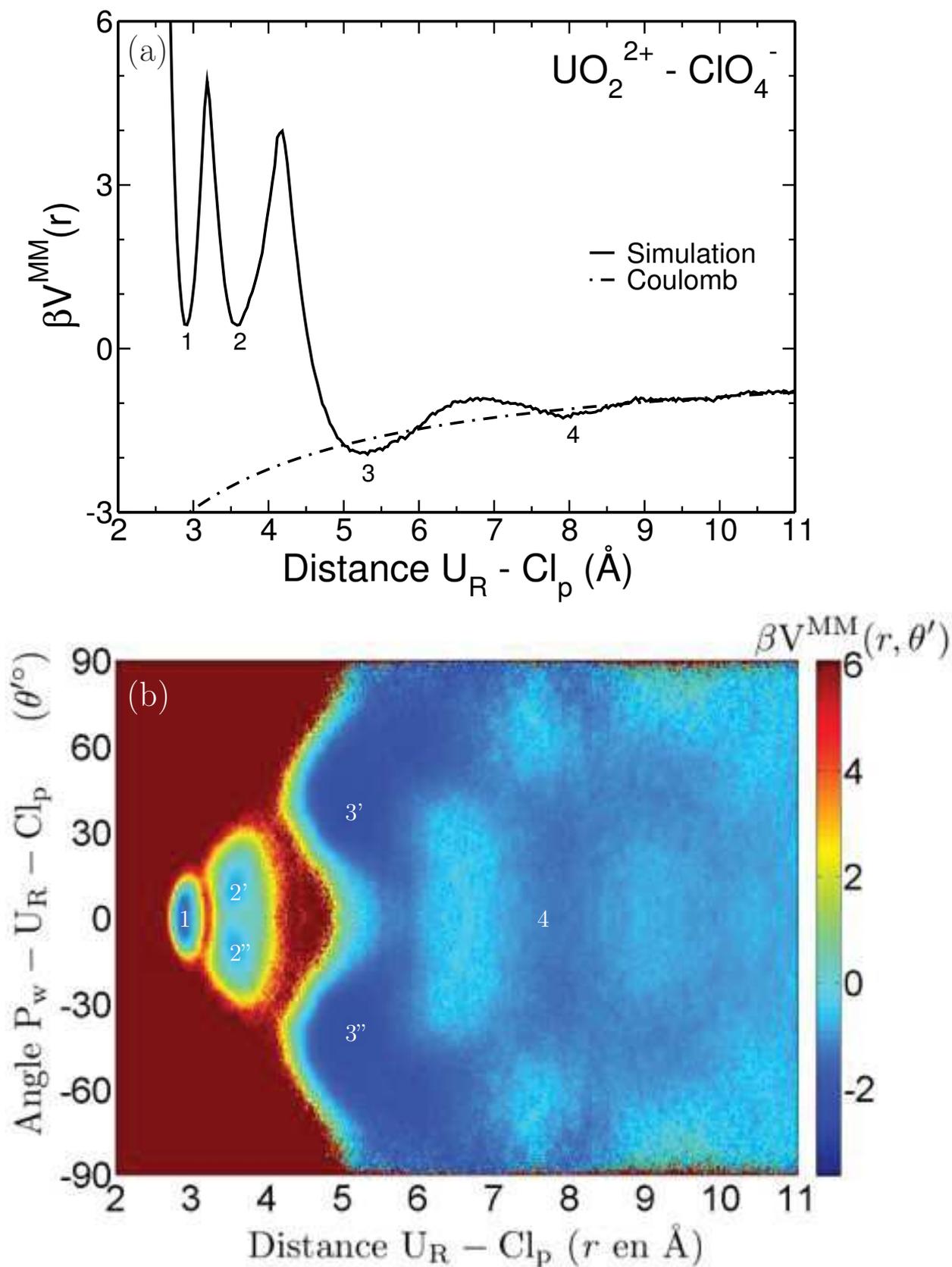


FIGURE 5.11 – Potentiels McMillan-Mayer  $\text{UO}_2^{2+} - \text{ClO}_4^-$  (a) en fonction de la distance :  $V^{\text{MM}}(r)$ , (b) en fonction de la distance et de l'angle :  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$ .

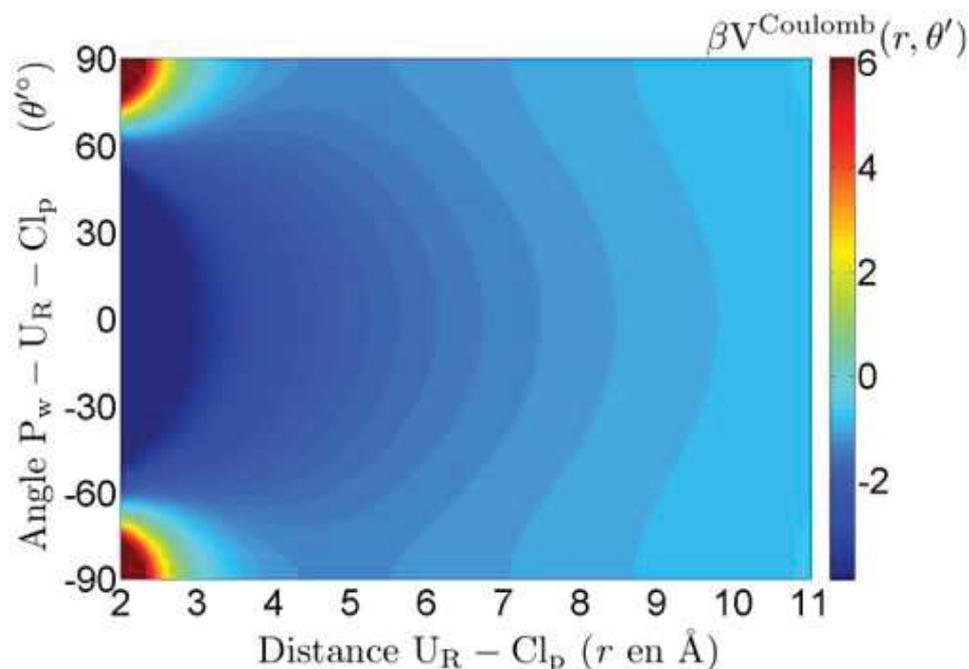


FIGURE 5.12 – Potentiel coulombien entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{ClO}_4^-$  en fonction de la distance  $r$  et de l'angle  $\theta'$ .

figure 5.11 a correspond à deux minima (2') et (2'') de la figure 5.11 b.

La région bleue foncée autour de 5 Å correspond au troisième minimum (3) de la figure 5.11 a où l'énergie libre est la plus basse. Ce minimum (3) correspond à deux minima (3') et (3'') de la figure 5.11 b. La configuration de ces deux minima est SIP. La région rouge foncée (de -90 à -50 degrés et de 50 à 90 degrés) montre que les deux atomes d'oxygène de l'ion uranyle imposent au perchlorate de ne pouvoir tourner facilement autour de l'ion uranyle qu'à partir d'une distance supérieure à 5,2 Å. Il semble donc difficile, pour le perchlorate, de franchir la barrière énergétique pour entrer dans la première sphère de coordination de l'uranyle. Cette barrière correspond à la région rouge foncée avec des traces jaunes (de -50 à 50 degrés). La région turquoise, presque rectangulaire, entre 6 et 7 Å correspond à la barrière énergétique de déplacement du perchlorate entre les minima (3) et (4) de la figure 5.11 a. Cette barrière, comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, est très faible. La région bleue foncée et claire autour de cette barrière montre comment s'effectue le déplacement du perchlorate entre les deux sphères de coordination. A longue distance (de 9 à 11 Å), la couleur est la même que celle obtenue pour le potentiel coulombien, c'est-à-dire que ces deux potentiels sont proches (Fig 5.12).

La constante d'association calculée à partir du potentiel  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$  est présentée sur la figure 5.13. La figure 5.13 a représente la constante d'association calculée par deux équations différentes (Eq. 2.85 et 5.6). Les courbes sont superposées comme dans le cas

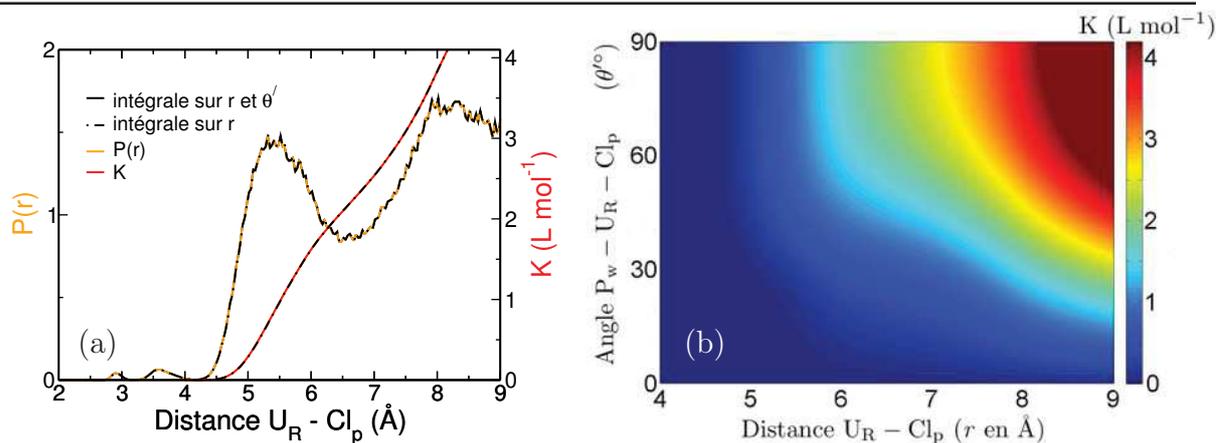


FIGURE 5.13 – Evolutions de la constante d’association déterminée à partir du potentiel McMillan-Mayer  $UO_2^{2+} - ClO_4^-$  (Fig. 5.11) à dilution infinie ( $\epsilon_r = 126$ ) (a) en fonction de la distance avec  $V^{MM}(r, \theta')$  (trait plein) et  $V^{MM}(r)$  (trait point) et (b) en fonction de la distance et de l’angle avec  $V^{MM}(r, \theta')$ .

de chlorure d’uranyle, c’est-à-dire que notre calcul est numériquement exact. La figure 5.13 b représente cette constante en fonction de la distance et de l’angle (Eq. 5.5). La constante obtenue sur les deux figures ont la même valeur, c’est-à-dire  $2,34 L \cdot mol^{-1}$  à la distance  $U_R - Cl_p$  de  $6,75 \text{ \AA}$  et pour l’angle  $P_w \widehat{U_R} Cl_p$  de 90 degrés. La valeur de constante d’association calculée sur la figure 5.13 b correspond à la région verte.

## 5.4 Nitrate d’uranyle

Comme pour le potentiel  $UO_2^{2+} - ClO_4^-$  en fonction de la distance et de l’angle, nous avons effectué les simulations de type « Umbrella Sampling » avec les mêmes paramètres. Les simulations de type « Umbrella Sampling » ont été lancées pendant 2 ns dans l’ensemble  $NVT$  à 300 K avec SANDER 10 [126]. La constante de force de chaque simulation est de  $8,37 kJ \cdot mol^{-1} \text{ \AA}^{-2}$  ( $2 kcal \cdot mol^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ ) pour la distance  $U_R - N_n$  et de  $0 kJ \cdot mol^{-1} \text{ \AA}^{-2}$  ( $0 kcal \cdot mol^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ ) pour l’angle  $\theta$  entre les trois atomes formant l’angle  $O_1 \widehat{U_R} N_n$ . La distance entre l’uranyle et le nitrate est contrainte et varie de  $2,0$  à  $12 \text{ \AA}$  avec un pas de  $0,5 \text{ \AA}$ . Comme dans les cas du chlorure et du perchlorate, l’angle  $\theta'$  est défini par la distance  $U_R - N_n$  et le plan équatorial des molécules d’eau de la première sphère de coordination de l’uranyle  $P_w$ . Les résultats obtenus ont été calculés en fonction de  $\theta'$ .

Nous avons obtenu l’histogramme de probabilité à partir de ces simulations (Fig. 5.14). Comme dans le cas des perchlorates, cet histogramme présente deux parties principales : la première partie en rouge (de  $3$  à  $4 \text{ \AA}$ ) qui correspond à la position du nitrate dans la première sphère de coordination de l’uranyle et la deuxième partie en jaune (de  $4$  à  $12 \text{ \AA}$ )

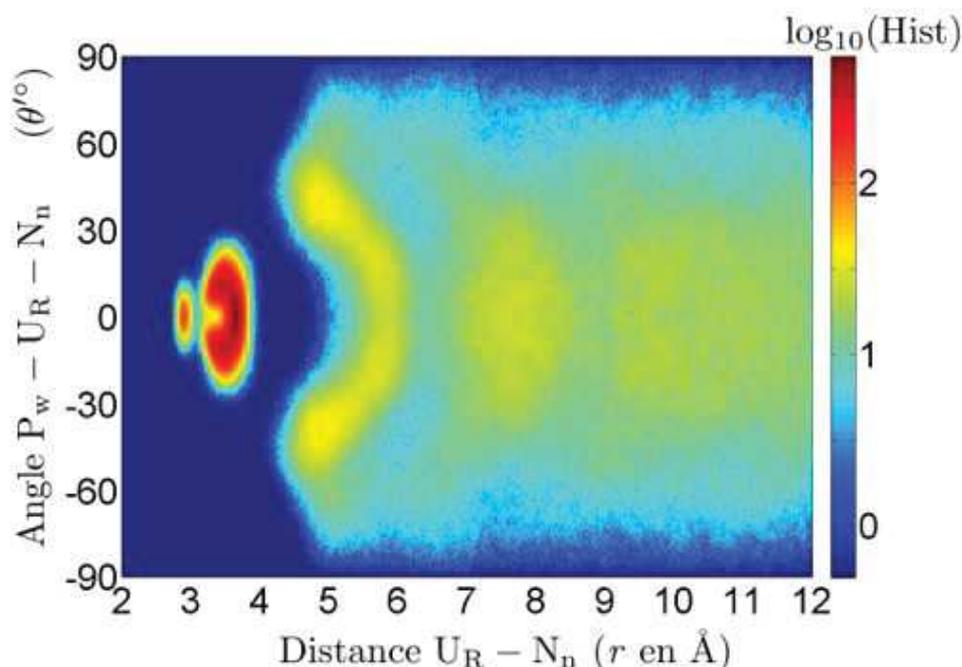


FIGURE 5.14 – Probabilité de présence d'un nitrate autour d'un uranyle en échelle  $\log_{10}$  en fonction de la distance  $U_R - N_n$  et l'angle  $P_w \widehat{U_R N_n}$ .

qui correspond à la position du nitrate à partir de la deuxième sphère de coordination de l'uranyle. On voit clairement que plus le nitrate s'approche de l'atome  $U_R$  plus l'interaction est orientée vers le plan équatorial de  $UO_2^{2+}$ . Il faut aller en deuxième sphère pour que l'angle puisse varier (de -50 à 50 degrés). Il faut noter qu'aucune nitrate ne vient dans l'axe de  $UO_2^{2+}$ . Nous avons utilisé cet histogramme pour calculer le potentiel McMillan-Mayer  $V^{MM}(r, \theta')$ .

Les potentiels McMillan-Mayer  $V^{MM}(r)$  en fonction de la distance et  $V^{MM}(r, \theta')$  en fonction de la distance et de l'angle sont représentés dans la figure 5.15. Les minima (1) et (2) (Fig. 5.15 a) correspondent aux deux formes ovales à la distance de 2 à 4 Å (Fig. 5.15 b). La configuration du minimum (1) correspond au petit ovale (1) (Fig. 5.15 b) qui présente la variation de l'angle  $P_w \widehat{U_R N_n}$  de -10 à 10 degrés. La variation de l'angle augmente de -30 à 30 degrés quand le nitrate se trouve dans le deuxième minimum (2). La configuration de ces deux régions (1) et (2) correspondent à CIP. La région bleue foncée à la distance  $U_R - N_n$  de 4 à 6 Å correspond au troisième minimum (3). Cette région a deux minima (3') et (3'') symétriques par rapport au plan équatorial des molécules d'eau de l'uranyle. La configuration de la région bleue correspond à SIP.

Dans la partie de 4 à 6 Å, il y a 3 régions rouges : les deux régions, de -90 à -50 degrés et de 50 à 90 degrés, représente les effets des deux atomes d'oxygène de l'ion uranyle sur le mouvement du nitrate autour de l'atome d'uranium de l'uranyle dans la

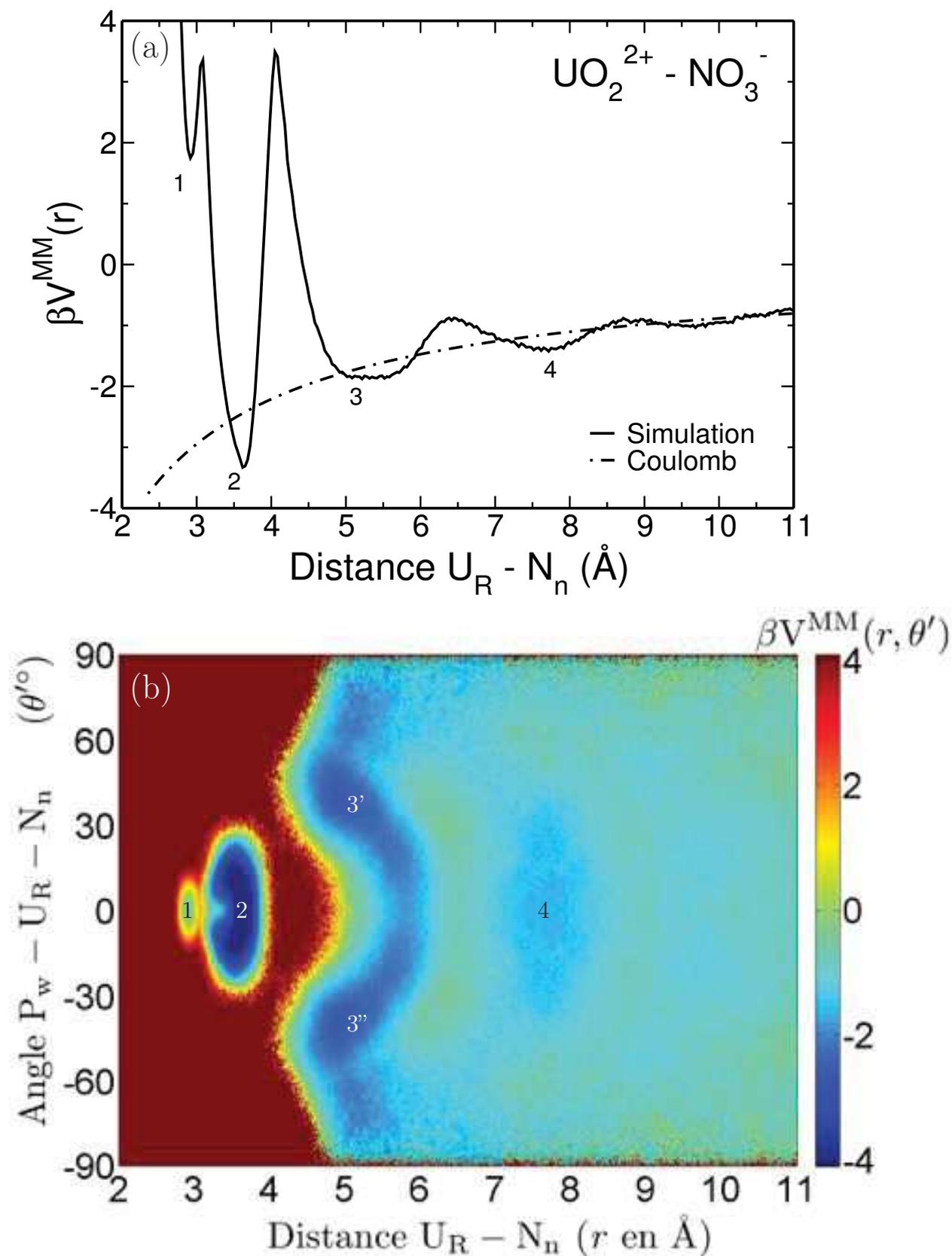


FIGURE 5.15 – Potentiel McMillan-Mayer  $UO_2^{2+} - NO_3^-$  (a) en fonction de la distance :  $V^{MM}(r)$  et (b) en fonction de la distance et de l'angle :  $V^{MM}(r, \theta')$ .

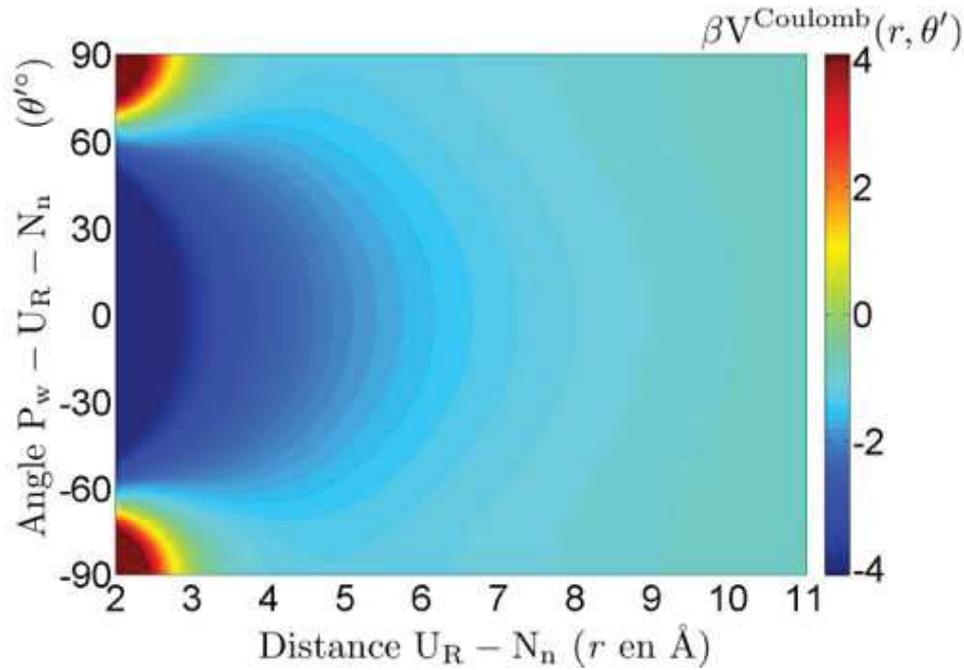


FIGURE 5.16 – Potentiel coulombien entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{NO}_3^-$  en fonction de la distance  $r$  et de l'angle  $\theta'$ .

première et la deuxième sphère de coordination de l'uranyle, c'est-à-dire que ces deux atomes empêchent le nitrate d'obtenir une configuration correspondant à ces angles. La région rouge de  $-50$  à  $50$  degrés représente le passage entre les deux minima (2) et (3) de la figure 5.15 a. La région bleue foncée de  $4$  à  $6$  Å dans cette partie représente l'angle préféré de la configuration SIP de  $-50$  à  $50$  degrés.

La configuration SSIP, correspondant au minimum (4), sur la figure du potentiel  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$ , montre que l'angle le plus stable pour cette configuration est comprise entre  $-50$  et  $50$  degrés. La région turquoise (en forme d'arc) entre  $6$  et  $7$  Å correspond à la barrière énergétique que doit franchir le nitrate pour se déplacer entre les minima (3) et (4). La région bleue autour de l'arc montre le déplacement favorable du nitrate entre les deuxième et troisième sphères de coordination de l'uranyle. La région turquoise de  $9$  à  $11$  Å correspond à la partie des interactions électrostatiques (Fig. 5.16).

A partir du potentiel  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$ , nous avons calculé la constante d'association en fonction de la distance et de l'angle (Fig. 5.17). Comme dans les deux cas précédents, nous avons calculé la constante d'association  $\text{UO}_2\text{NO}_3^+$  par deux équations (Eq. 2.85 et 5.6). Les résultats obtenus sont les mêmes puisque les courbes se superposent (Fig. 5.17 a), ce signifie que nos calculs sont exacts. La valeur que nous avons calculée par l'équation 2.85 est de  $3,02 \text{ L mol}^{-1}$  à une distance choisie de  $6,5$  Å. Notre constante d'association est aussi égale à  $3,02 \text{ L mol}^{-1}$ . En fonction de la distance et de l'angle, cette valeur est calculée à

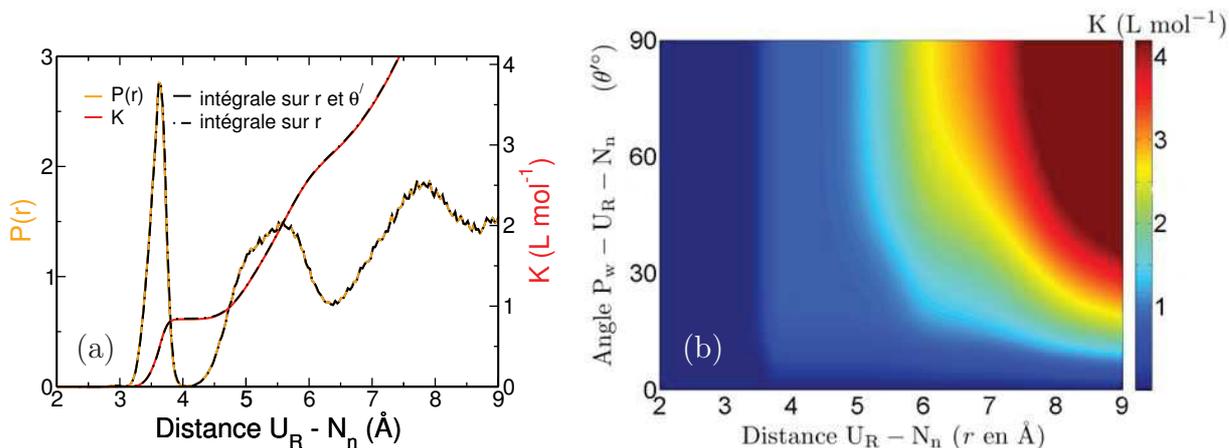


FIGURE 5.17 – Evolutions de la constante d’association déterminée à partir du potentiel McMillan-Mayer  $UO_2^{2+} - NO_3^-$  (Fig. 5.15) à dilution infinie ( $\epsilon_r = 126$ ) (a) en fonction de la distance avec  $V^{MM}(r, \theta')$  (trait plein) et  $V^{MM}(r)$  (trait point) et (b) en fonction de la distance et de l’angle avec  $V^{MM}(r, \theta')$ .

la même distance de  $6,5 \text{ \AA}$  et pour un angle  $P_w \widehat{U_R N_n}$  de 90 degrés, qui est dans la région orange de la figure 5.17 b.

## 5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé une nouvelle approche permettant de calculer le potentiel McMillan-Mayer en fonction de la distance  $r$  (entre l’atome d’uranium de l’uranyle et l’atome central des anions) et de l’angle  $\theta'$ . Cet angle est défini par la distance  $r$  et le plan équatorial des molécules d’eau de la première sphère de coordination de l’uranyle. Ce potentiel  $V^{MM}(r, \theta')$  permet de déterminer exactement la configuration correspondant à chaque minimum du potentiel  $V^{MM}(r)$  en fonction de la distance. Cette étude montre que les effets de la géométrie de l’uranyle (ion moléculaire linéaire) sont bien représentés dans le potentiel  $V^{MM}(r, \theta')$ , avec une analyse possible de la variation de l’angle des anions dans les sphères de coordination de l’uranyle. Les deux atomes d’oxygène de l’uranyle empêchent les anions, qu’il s’agisse de  $Cl^-$ ,  $ClO_4^-$  ou  $NO_3^-$ , de venir dans l’alignement du cation dans ses deux premières sphères de coordination.

Pour la première fois, le potentiel coulombien entre  $UO_2^{2+}$  et  $Cl^-$  a été calculé en fonction de la distance et de l’angle. Les corrections de distance et d’angle du potentiel, à partir de simulations de dynamique moléculaire de type « Umbrella Sampling », sont nécessaires pour obtenir un bon profil de l’énergie libre.

L’équation permettant le calcul de la constante d’association en fonction de la distance et de l’angle est valable et donne les mêmes résultats que ceux calculés avec l’équation

de Bjerrum généralisée (Eq. 2.85) :  $K_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}^{\text{cal}} = 2,52 \text{ L mol}^{-1}$ ,  $K_{\text{UO}_2\text{ClO}_4^+}^{\text{cal}} = 2,34 \text{ L mol}^{-1}$  et  $K_{\text{UO}_2\text{NO}_3^+}^{\text{cal}} = 3,02 \text{ L mol}^{-1}$ . Ces constantes d'association sont identiques à celles obtenues par  $V^{\text{MM}}(r)$  dans les chapitres précédents. L'intérêt de cette approche ne se situe pas essentiellement dans le calcul des constantes d'association mais aussi dans la description des interactions, surtout dans le cas des ions comme  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{NO}_3^-$ . Cette nouvelle approche des potentiels permet de préciser les chemins réactionnels qui conduisent à l'échange des ions entre les différentes sphères de coordination du cation uranyle.



# Chapitre 6

## Conclusions et perspectives

L'étude des électrolytes d'uranyle en phase aqueuse a permis de mettre en évidence une relation directe entre leurs propriétés d'hydratation, d'interaction, et leur propriétés thermodynamiques en utilisant des approches théoriques basées sur des simulations de dynamique moléculaire et Monte Carlo.

Les propriétés d'hydratation théoriques des ions sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. En effet, la structure de la première sphère d'hydratation de l'uranyle se compose de 5 molécules d'eau, localisées à la distance  $U_R-O_W$  de 2,45 Å, ce qui correspond à la structure la plus stable reportée dans la littérature. Le chlorure, quand à lui, possède 6-7 molécules d'eau dans sa première sphère d'hydratation à une distance  $Cl-O_W$  de 3,23 Å. L'hydratation du perchlorate est de 10 molécules d'eau à une distance  $Cl_p-O_W$  comprise entre 3,63 et 4,11 Å. Concernant le nitrate, sa première sphère de coordination est composée de 10 molécules d'eau avec une distance  $N_n-O_W$  de 3,63 Å.

A toutes les concentrations étudiées, les interactions des ions ont été déterminées en fonction de la concentration (de 0,5 à 3,0 mol kg<sup>-1</sup>). Le perchlorate et le chlorure n'ont pas d'influence sur la structure de la première sphère d'hydratation de l'uranyle, c'est-à-dire qu'aucun anion (ni  $ClO_4^-$ , ni  $Cl^-$ ) ne se trouve dans sa première sphère d'hydratation. Contrairement à ces deux anions, le nitrate peut être présent dans sa première sphère d'hydratation à concentration élevée (3 mol kg<sup>-1</sup>) : une distance  $U_R-O_n$  de 2,47 Å a été calculé et est en bon accord avec les mesures expérimentales. Une autre distance  $U_R-N_n$  de 3,59 Å, correspondant au mode de coordination monodentate, ne se retrouve uniquement que dans les études théoriques. L'interaction entre  $UO_2^{2+}$  et  $Cl^-$  est définie par une distance  $U_R-Cl$  comprise entre 4,72 et 5,27 Å dans la deuxième sphère de coordination de l'uranyle avec deux modes de coordination différents. Le perchlorate dans la deuxième sphère d'hydratation de l'uranyle se trouve à une distance  $U_R-Cl_p$  moyenne de 5,31 Å.

La position du nitrate dans la deuxième sphère de coordination de l'uranyle correspond à une distance  $U_R-N_n$  comprise entre 5,13 et 5,76 Å.

L'interaction entre deux uranyles définit une distance de moindre approche typique de 6,10 Å correspondant à une paire séparée par une molécule d'eau. Entre les deux anions, la distance de moindre approche calculée est de 5,07 Å (pour deux chlorures) et de 5,57 Å (pour deux perchlorates) avec une couche de molécules d'eau. En raison de la géométrie sphérique de ces deux anions, nous avons obtenu un seul pic. En revanche, dans le cas du nitrate d'uranyle, un nouveau pic apparaît à partir de la molalité 2 mol kg<sup>-1</sup>. La configuration de ce pic correspond à deux nitrates presque parallèles.

Les processus d'association/dissociation entre les ions ont également été étudiés à dilution infinie en phase aqueuse par une méthode « Umbrella Sampling ». Ces processus sont déduits des profils d'énergie libre entre les ions qui, à dilution infinie, sont directement liés aux potentiels McMillan-Mayer  $V^{MM}(r)$ . Les calculs nous permettent d'obtenir une description microscopique claire et précise de l'influence de solvant sur leurs propriétés de coordination. Une distinction claire entre les paires ioniques par une ou plusieurs couche(s) de molécules d'eau a été faite avec les potentiels effectifs McMillan-Mayer  $V^{MM}(r)$ . Ces profils de l'énergie libre nous aident à bien comprendre la façon dont les anions se déplacent entre les différentes sphères de coordination de l'uranyle. Directement à partir de ces potentiels ( $UO_2^{2+}-Cl^-$ ,  $UO_2^{2+}-ClO_4^-$ , et  $UO_2^{2+}-NO_3^-$ ), nous avons calculé les constantes thermodynamiques d'équilibre associées à ces paires d'ions. Les résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec les constantes reportées par Guillaumont *et al.* [74] :

- pour la paire  $UO_2Cl^+$ , nous calculons  $K_{UO_2Cl^+}^{cal} = 2,52 \text{ L mol}^{-1}$  *vs.*  $K_{UO_2Cl^+}^{exp} = 1,48 \text{ L mol}^{-1}$ ,

- pour la paire  $UO_2ClO_4^+$ , nous calculons  $K_{UO_2ClO_4^+}^{cal} = 2,34 \text{ L mol}^{-1}$  *vs.*  $K_{UO_2ClO_4^+}^{exp} = 0,00 \text{ L mol}^{-1}$ ,

- pour la paire  $UO_2NO_3^+$ , nous calculons  $K_{UO_2NO_3^+}^{cal} = 3,02 \text{ L mol}^{-1}$  *vs.*  $K_{UO_2NO_3^+}^{exp} = 2,00 \text{ L mol}^{-1}$ ,

A partir des potentiels à courte distance, nous avons calculé la taille hydratée de l'uranyle, du perchlorate et du nitrate. La taille de l'uranyle est de  $\sigma_{UO_2^{2+}} = 5,83 \text{ Å}$ . La taille de  $ClO_4^-$  obtenue est de  $\sigma_{ClO_4^-} = 5,20 \text{ Å}$  et celle de  $NO_3^-$  est de  $\sigma_{NO_3^-} = 3,90 \text{ Å}$ . Ces tailles des ions calculées sont plus petites que celles données dans la littérature ce qui traduit la difficulté de définir des tailles hydratées.

Nous avons également calculé les coefficients osmotiques. Les coefficients osmotiques

calculés par notre modèle combiné à la théorie MSA sont en accord avec les données expérimentales. Cette combinaison consiste à (i) utiliser la taille des ions et la constante d'association calculée pour le modèle POL3 ( $\epsilon_r = 126$ ) et (ii) utiliser  $\epsilon_r = 78,4$  pour le calcul AMSA. Cela permet d'obtenir des résultats en accord avec les données expérimentales jusqu'à  $1 \text{ mol kg}^{-1}$ . En revanche, les résultats de la théorie moléculaire calculés par des simulations MC avec  $V^{\text{MM}}(r)$  ont montré que les coefficients osmotiques calculés par notre modèle s'écartent des points expérimentaux. Il semblerait donc qu'il soit plus difficile de déterminer l'activité par dynamique moléculaire que la valeur des constantes d'association.

Le potentiel McMillan-Mayer  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$  en fonction de la distance  $r$  et de l'angle  $\theta'$ , défini par la distance cation-anion (atome d'uranium de l'uranyle et atome central des anions) et le plan équatorial des molécules d'eau de la première sphère de coordination de l'uranyle, permettent de déterminer les configurations correspondant aux minima du potentiel  $V^{\text{MM}}(r)$ . Le mouvement angulaire des anions est plus limité dans les sphères plus proches de l'uranyle, cela correspond à la variation de l'angle dans chaque sphère. En regardant ces potentiels  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$ , nous pouvons voir clairement les effets des deux atomes oxygène de l'uranyle. Cela nous montre que la géométrie de l'uranyle influence directement le profil d'énergie libre. Le passage entre les minima est représenté seulement par les pics du potentiel  $V^{\text{MM}}(r)$ , l'anion a un seul chemin pour passer cette barrière énergétique pour entrer ou sortir une sphère de coordination de l'uranyle. Cependant, le potentiel  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$  ne présente pas seulement la barrière correspondante, mais aussi d'autres chemins réactionnels plus accessibles, autour de cette barrière, permettant ainsi le passage entre les sphères. A partir de ces potentiels  $V^{\text{MM}}(r, \theta')$ , on peut calculer les constantes d'associations. Elles sont en bon accord avec celles calculées en négligeant la dépendance angulaire.

Grâce à la maîtrise de la modélisation du comportement physicochimique de ces éléments, de nouvelles perspectives ont été ouvertes pour étudier les mélanges des électrolytes pour la chimie séparative, que ce soit dans la phase aqueuse ou dans la phase organique. Cela permettra de déterminer les configurations de solvatation et les interactions entre les ions. Dans le futur, d'autres méthodes plus efficaces pourront être proposées, comme le calcul des coefficients osmotiques à partir des simulations faites en construisant une interface eau/air. Ces informations pourront à terme optimiser les procédés actuels et créer de nouveaux procédés séparatifs pour traiter le combustible usé et recycler les actinides.



# Annexe

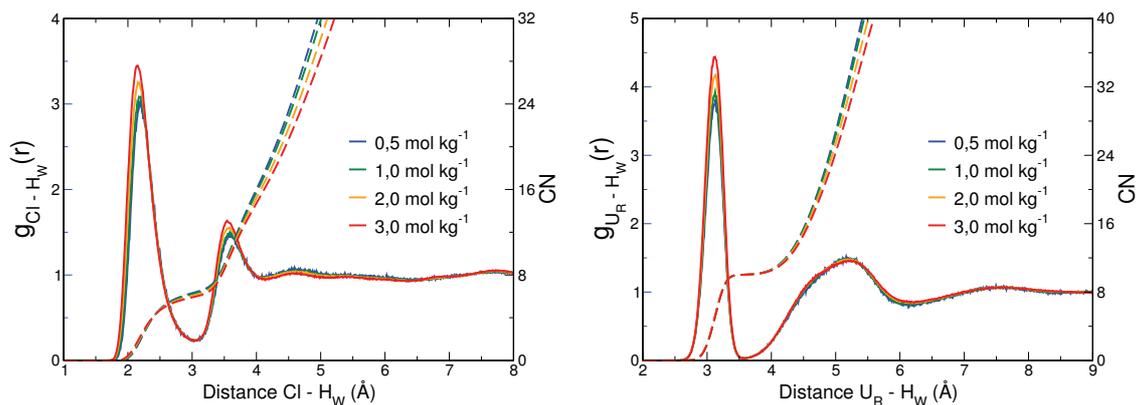


FIGURE A1 – Fonctions de distribution radiale  $Cl-H_W$  et  $U_R-H_W$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées : 0,5 mol kg<sup>-1</sup>(bleu), 1,0 mol kg<sup>-1</sup>(vert), 2,0 mol kg<sup>-1</sup>(orange) et 3,0 mol kg<sup>-1</sup>(rouge).

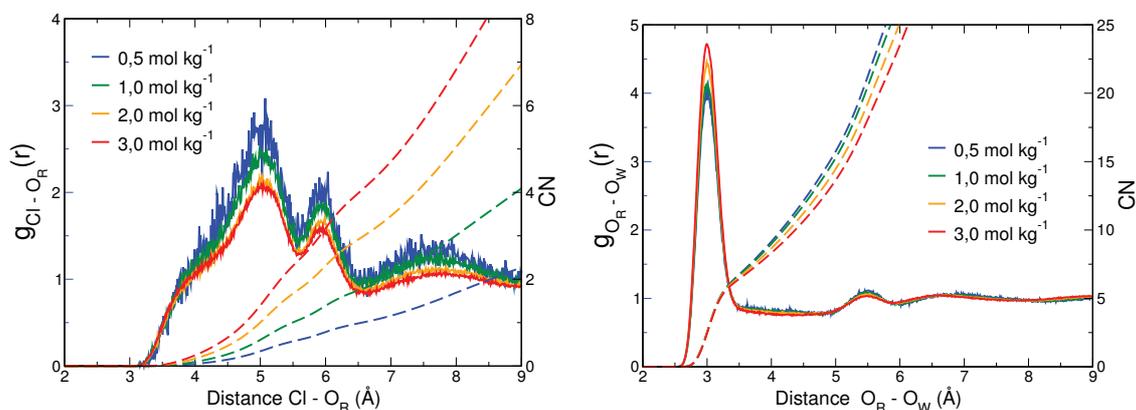


FIGURE A2 – Fonctions de distribution radiale  $Cl-O_R$  et  $O_R-O_W$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées : 0,5 mol kg<sup>-1</sup>(bleu), 1,0 mol kg<sup>-1</sup>(vert), 2,0 mol kg<sup>-1</sup>(orange) et 3,0 mol kg<sup>-1</sup>(rouge).

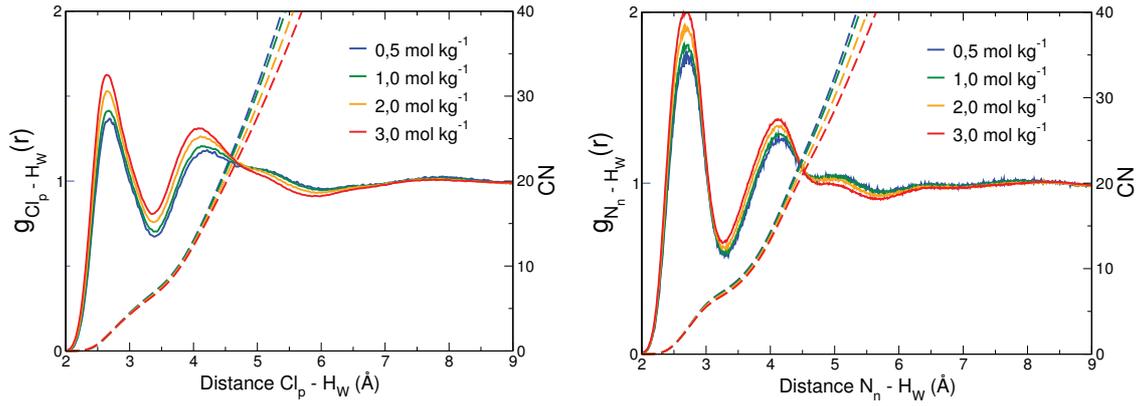


FIGURE A3 – Fonctions de distribution radiale  $Cl_p-H_W$  et  $N_n-H_W$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées : 0,5 mol kg<sup>-1</sup>(bleu), 1,0 mol kg<sup>-1</sup>(vert), 2,0 mol kg<sup>-1</sup>(orange) et 3,0 mol kg<sup>-1</sup>(rouge).

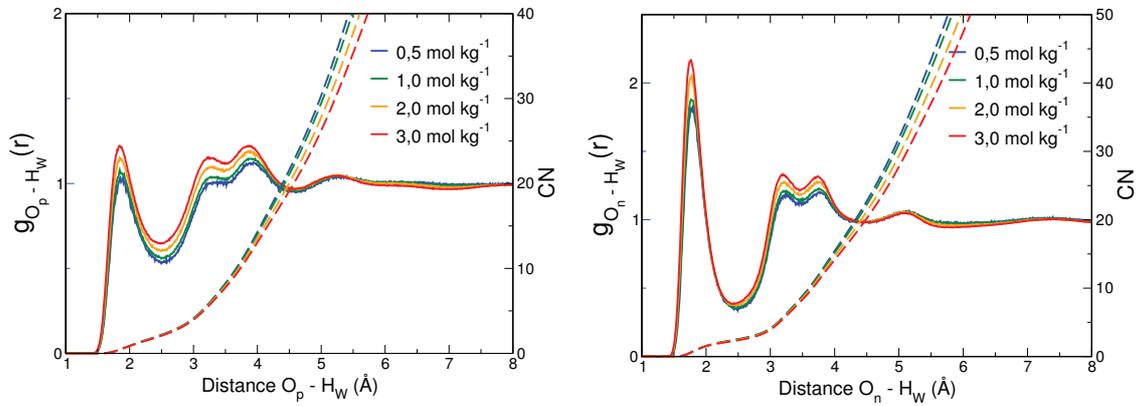


FIGURE A4 – Fonctions de distribution radiale  $O_p-H_W$  et  $O_n-H_W$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées : 0,5 mol kg<sup>-1</sup>(bleu), 1,0 mol kg<sup>-1</sup>(vert), 2,0 mol kg<sup>-1</sup>(orange) et 3,0 mol kg<sup>-1</sup>(rouge).

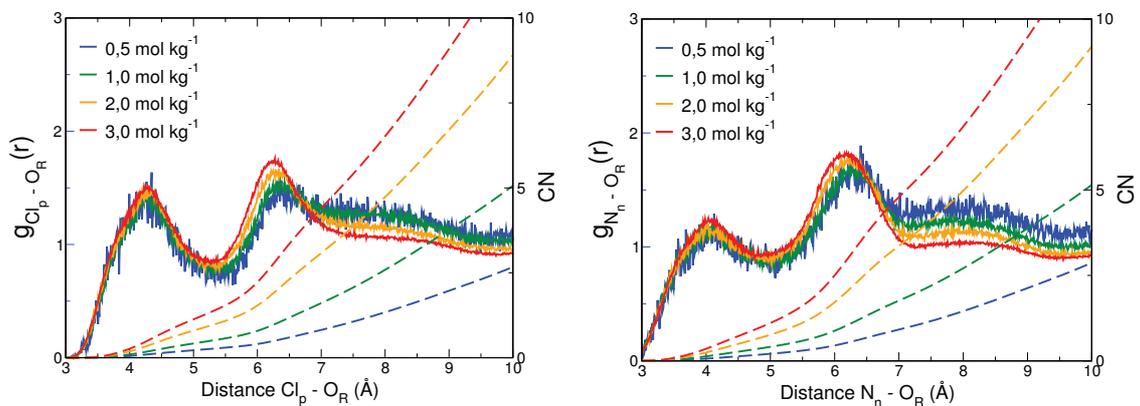


FIGURE A5 – Fonctions de distribution radiale  $Cl_p-O_R$  et  $N_n-O_R$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées : 0,5 mol kg<sup>-1</sup>(bleu), 1,0 mol kg<sup>-1</sup>(vert), 2,0 mol kg<sup>-1</sup>(orange) et 3,0 mol kg<sup>-1</sup>(rouge).

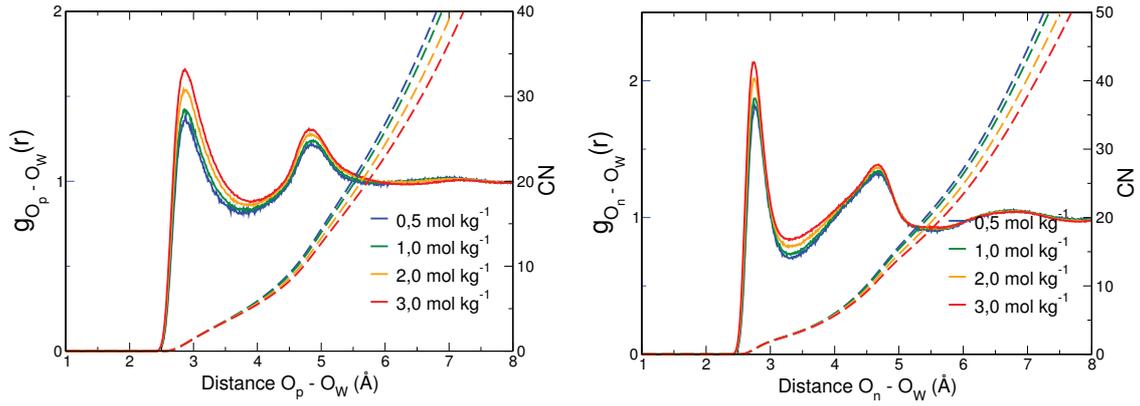


FIGURE A6 – Fonctions de distribution radiale  $O_p-O_W$  et  $O_n-O_W$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées : 0,5 mol kg<sup>-1</sup>(bleu), 1,0 mol kg<sup>-1</sup>(vert), 2,0 mol kg<sup>-1</sup>(orange) et 3,0 mol kg<sup>-1</sup>(rouge).

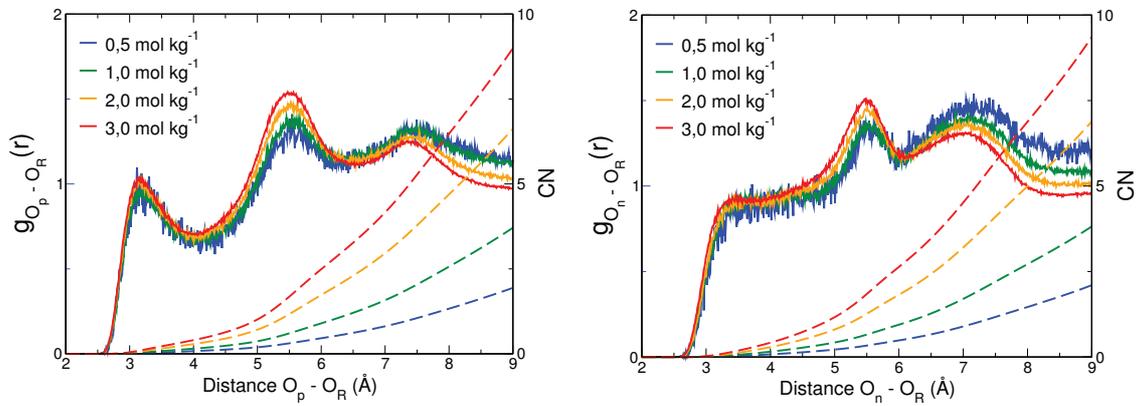


FIGURE A7 – Fonctions de distribution radiale  $O_p-O_R$  et  $O_n-O_R$  (ligne continue) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées : 0,5 mol kg<sup>-1</sup>(bleu), 1,0 mol kg<sup>-1</sup>(vert), 2,0 mol kg<sup>-1</sup>(orange) et 3,0 mol kg<sup>-1</sup>(rouge).

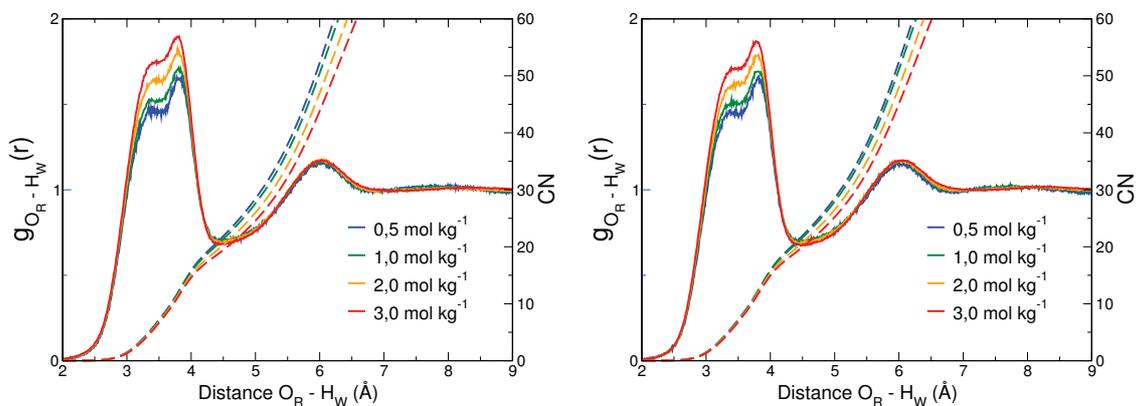


FIGURE A8 – Fonctions de distribution radiale  $O_R-H_W$  (ligne continue) de  $UO_2(ClO_4)_2$  (gauche) et  $UO_2(NO_3)_2$  (droit) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées : 0,5 mol kg<sup>-1</sup>(bleu), 1,0 mol kg<sup>-1</sup>(vert), 2,0 mol kg<sup>-1</sup>(orange) et 3,0 mol kg<sup>-1</sup>(rouge).

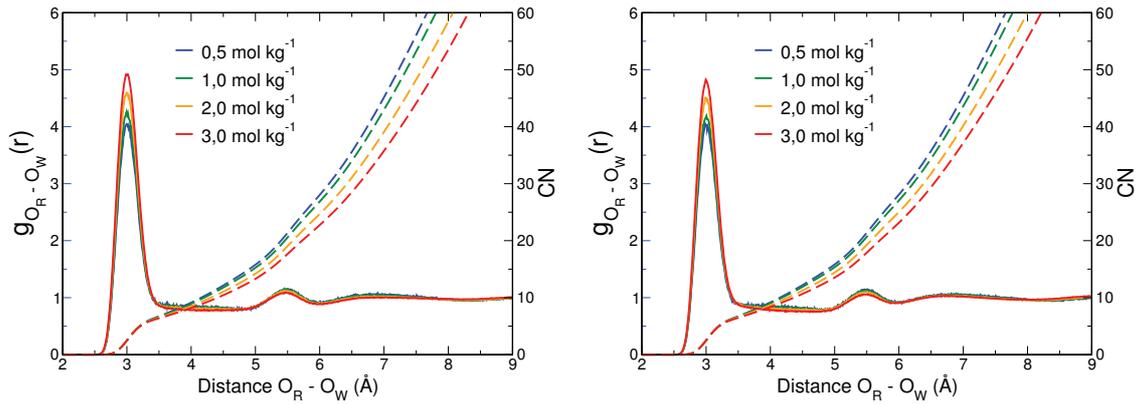


FIGURE A9 – Fonctions de distribution radiale  $O_R-O_W$  (ligne continue) de  $UO_2(ClO_4)_2$  (gauche) et  $UO_2(NO_3)_2$  (droit) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées :  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (bleu),  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (vert),  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (orange) et  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (rouge).

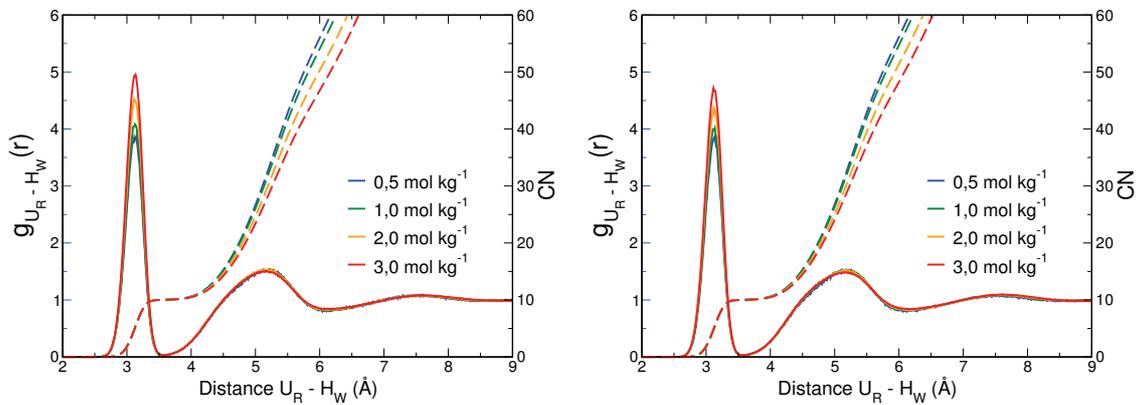


FIGURE A10 – Fonctions de distribution radiale  $U_R-H_W$  (ligne continue) de  $UO_2(ClO_4)_2$  (gauche) et  $UO_2(NO_3)_2$  (droit) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées :  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (bleu),  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (vert),  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (orange) et  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (rouge).

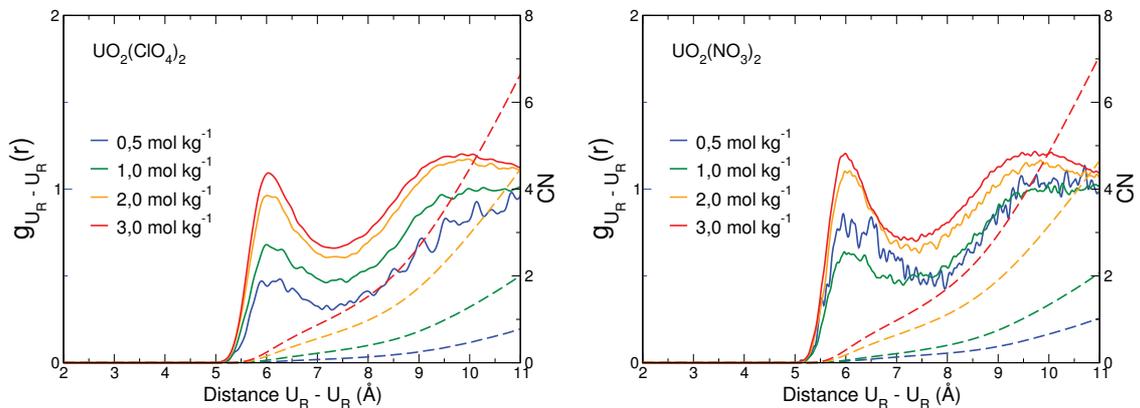


FIGURE A11 – Fonctions de distribution radiale  $U_R-U_R$  (ligne continue) de  $UO_2(ClO_4)_2$  (gauche) et  $UO_2(NO_3)_2$  (droit) et nombre de coordination correspondant (ligne pointillée) calculés pour les concentrations simulées :  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (bleu),  $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (vert),  $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (orange) et  $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$  (rouge).

# Liste des figures

2.1	Modélisation en solvant continu d'une solution aqueuse d'électrolytes . . .	29
2.2	Différence entre Lewis-Randall et McMillan-Mayer . . . . .	33
2.3	Schéma représentant le principe du calcul de la fonction de distribution radiale . . . . .	39
2.4	Schéma représentant le principe de la méthode WHAM . . . . .	41
2.5	Schéma représentant les distances et les angles utilisés pour les calculs des potentiels en fonction de la distance $r$ et de l'angle $\theta$ . . . . .	42
2.6	Schéma représentant les énergies de liaison, de pliage et de torsion pour une molécule flexible . . . . .	45
2.7	Potentiel de Lennard-Jones en fonction de distance . . . . .	46
2.8	Illustration des conditions périodiques aux limites . . . . .	47
2.9	Schéma représentant les distributions de charges gaussiennes utilisées pour les sommes d'Ewald . . . . .	49
3.1	Boîtes de simulation utilisées pour modéliser les solutions de chlorure d'uranyle à différentes concentrations en sel . . . . .	56
3.2	Fonctions de distribution radiale $U_R-O_W$ et nombre de coordination correspondant pour les différentes concentrations simulées . . . . .	57
3.3	Fonctions de distribution radiale $O_R - H_W$ et nombre de coordination correspondant calculés à différentes concentrations . . . . .	59
3.4	Fonctions de distribution radiale $U_R-Cl$ et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	60
3.5	Fonctions de distribution radiale $Cl-O_W$ et nombre de coordination correspondant pour les concentrations simulées . . . . .	61
3.6	Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire représentant les différents modes de coordination de $Cl^-$ dans la deuxième et troisième sphère de coordination de $UO_2^{2+}$ . . . . .	64

3.7	Fonctions de distribution radiale $U_R-U_R$ et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	65
3.8	Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire représentant les différents modes de coordination entre les ions uranyle . . . . .	65
3.9	Fonctions de distribution radiale $Cl-Cl$ et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	66
3.10	Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire représentant les différents modes de coordination entre les ions chlorure . . . . .	67
3.11	Potentiel McMillan-Mayer $UO_2^{2+} - Cl^-$ à dilution infinie et potentiel coulombien . . . . .	68
3.12	Potentils McMillan-Mayer $UO_2^{2+} - UO_2^{2+}$ et $Cl^- - Cl^-$ à dilution infinie et potentiels coulombiens . . . . .	69
3.13	Evolution de la constante d'association déterminée à partir du potentiel McMillan-Mayer $UO_2^{2+} - Cl^-$ à dilution infinie et calculée pour différentes valeurs de constante diélectrique de l'eau . . . . .	70
3.14	Evolution du coefficient osmotique en fonction de la molalité : expériences et calculés en utilisant la Théorie Moléculaire et l'approche AMSA obtenu avec $\epsilon_r=78,4$ et $\epsilon_r=126$ . . . . .	72
3.15	Evolution du coefficient osmotique en fonction de la molalité : résultats expérimentaux et calculés avec l'approche AMSA combinée . . . . .	73
4.1	Boîtes de simulation utilisées pour modéliser les solutions de perchlorate et nitrate d'uranyle à différentes concentrations en sel . . . . .	79
4.2	Fonctions de distribution radiale $U_R-O_W$ et nombre de coordination correspondant calculés pour les différentes concentrations simulées . . . . .	80
4.3	Fonctions de distribution radiale $Cl_p-O_W$ et nombre de coordination correspondant calculés pour toutes les concentrations simulées . . . . .	82
4.4	Fonctions de distribution radiale $N_n-O_W$ et nombre de coordination correspondant calculés pour toutes les concentrations simulées . . . . .	84
4.5	Fonctions de distribution radiale $U_R-Cl_p$ et $U_R-O_p$ et nombre de coordination correspondant pour les concentrations simulées . . . . .	86
4.6	Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire représentant les différents modes de coordination de $ClO_4^-$ dans la deuxième et troisième sphère de coordination de $UO_2^{2+}$ . . . . .	87

4.7	Fonctions de distribution radiale $U_R-N_n$ et $U_R-O_n$ et nombre de coordination correspondant pour les concentrations simulées . . . . .	88
4.8	Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire représentant les différents modes de coordination de $NO_3^-$ dans la première, deuxième et troisième sphère de coordination de $UO_2^{2+}$ . . . . .	90
4.9	Fonctions de distribution radiale $Cl_p-Cl_p$ et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	91
4.10	Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire représentant les différents modes de coordination entre les ions perchlorate . . .	92
4.11	Fonctions de distribution radiale $N_n-N_n$ et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	93
4.12	Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire représentant les différents modes de coordination entre les ions nitrate . . . . .	93
4.13	Potentiel McMillan-Mayer $UO_2^{2+} - ClO_4^-$ à dilution infinie et potentiel coulombien . . . . .	95
4.14	Potentiel McMillan-Mayer $UO_2^{2+} - NO_3^-$ à dilution infinie et potentiel coulombien . . . . .	96
4.15	Potentils McMillan-Mayer $ClO_4^- - ClO_4^-$ et $NO_3^- - NO_3^-$ à dilution infinie et potentiels coulombiens . . . . .	97
4.16	Evolution de la constante d'association déterminée à partir du potentiel McMillan-Mayer $UO_2^{2+} - ClO_4^-$ et $UO_2^{2+} - NO_3^-$ à dilution infinie et calculée pour différentes valeurs de constante diélectrique de l'eau . . . . .	98
4.17	Evolution du coefficient osmotique en fonction de la molalité pour les sels $UO_2(ClO_4)_2$ et $UO_2(NO_3)_2$ : expériences et calculés en utilisant la Théorie Moléculaire et l'approche AMSA obtenu avec $\epsilon_r=78,4$ et $\epsilon_r=126$ . . . . .	99
4.18	Evolution du coefficient osmotique en fonction de la molalité pour les sels $UO_2(ClO_4)_2$ et $UO_2(NO_3)_2$ : résultats expérimentaux et calculés avec l'approche AMSA combinée . . . . .	99
5.1	Schéma représentant les distances et les angles utilisés pour les calculs des potentiels en fonction de la distance $r$ et de l'angle $\theta'$ . . . . .	102
5.2	Probabilité de présence d'un chlorure autour d'un uranyle en échelle $\log_{10}$ en fonction de la distance $U_R-Cl$ et l'angle $P_w\widehat{U_R}Cl$ . . . . .	103

5.3	Potentiels McMillan-Mayer $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$ en fonction de la distance et en fonction de la distance et de l'angle de 2 à 12 Å . . . . .	104
5.4	Potentiel coulombien entre $\text{UO}_2^{2+}$ et $\text{Cl}^-$ en fonction de la distance $r$ et de l'angle $\theta'$ . . . . .	105
5.5	Potentiels McMillan-Mayer $V^{\text{MM}}(r, \theta')$ à 7 Å, 9 Å et 11 Å : avec la correction de $\cos(\theta')$ , sans correction de $\cos(\theta')$ et potentiel coulombien . . . . .	106
5.6	Comparaison de potentiels McMillan-Mayer $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$ en utilisant WHAM avec $\epsilon_r = 126$ et potentiel coulombien . . . . .	107
5.7	Evolution de la constante d'association déterminée à partir du potentiel McMillan-Mayer $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$ ( $\epsilon_r = 126$ ) à dilution infinie : de 2 à 12 Å et de 4 à 12 Å . . . . .	108
5.8	Potentiels McMillan-Mayer $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$ en fonction de la distance et en fonction de la distance et de l'angle de 4 à 12 Å. . . . .	108
5.9	Evolutions de la constante d'association déterminée à partir du potentiel McMillan-Mayer $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$ ( $\epsilon_r = 126$ ) à dilution infinie : en fonction de la distance et en fonction de la distance et de l'angle . . . . .	109
5.10	Probabilité de présence d'un perchlorate autour d'un uranyle en échelle $\log_{10}$ en fonction de la distance $\text{U}_R - \text{Cl}_p$ et l'angle $\text{P}_w \widehat{\text{U}}_R \text{Cl}_p$ . . . . .	111
5.11	Potentiels McMillan-Mayer $\text{UO}_2^{2+} - \text{ClO}_4^-$ en fonction de la distance et en fonction de la distance et de l'angle . . . . .	112
5.12	Potentiel coulombien entre $\text{UO}_2^{2+}$ et $\text{ClO}_4^-$ en fonction de $r$ et de $\theta'$ . . . . .	113
5.13	Evolutions de la constante d'association déterminée à partir du potentiel McMillan-Mayer $\text{UO}_2^{2+} - \text{ClO}_4^-$ ( $\epsilon_r = 126$ ) à dilution infinie en fonction de la distance et en fonction de la distance et de l'angle . . . . .	114
5.14	Probabilité de présence d'un nitrate autour d'un uranyle en échelle $\log_{10}$ en fonction de la distance $\text{U}_R - \text{N}_n$ et l'angle $\text{P}_w \widehat{\text{U}}_R \text{N}_n$ . . . . .	115
5.15	Potentiel McMillan-Mayer $\text{UO}_2^{2+} - \text{NO}_3^-$ en fonction de la distance et en fonction de la distance et de l'angle . . . . .	116
5.16	Potentiel coulombien entre $\text{UO}_2^{2+}$ et $\text{NO}_3^-$ en fonction de la distance $r$ et de l'angle $\theta'$ . . . . .	117
5.17	Evolutions de la constante d'association déterminée à partir du potentiel McMillan-Mayer $\text{UO}_2^{2+} - \text{NO}_3^-$ ( $\epsilon_r = 126$ ) à dilution infinie en fonction de la distance et en fonction de la distance et de l'angle. . . . .	118

---

A1	Fonctions de distribution radiale Cl-H <sub>W</sub> et U <sub>R</sub> -H <sub>W</sub> et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	125
A2	Fonctions de distribution radiale Cl-O <sub>R</sub> et O <sub>R</sub> -O <sub>W</sub> et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	125
A3	Fonctions de distribution radiale Cl <sub>p</sub> -H <sub>W</sub> et N <sub>n</sub> -H <sub>W</sub> et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	126
A4	Fonctions de distribution radiale O <sub>p</sub> -H <sub>W</sub> et O <sub>n</sub> -H <sub>W</sub> et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	126
A5	Fonctions de distribution radiale Cl <sub>p</sub> -O <sub>R</sub> et N <sub>n</sub> -O <sub>R</sub> et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	126
A6	Fonctions de distribution radiale O <sub>p</sub> -O <sub>W</sub> et O <sub>n</sub> -O <sub>W</sub> et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	127
A7	Fonctions de distribution radiale O <sub>p</sub> -O <sub>R</sub> et O <sub>n</sub> -O <sub>R</sub> et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	127
A8	Fonctions de distribution radiale O <sub>R</sub> -H <sub>W</sub> de UO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> et UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	127
A9	Fonctions de distribution radiale O <sub>R</sub> -O <sub>W</sub> de UO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> et UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	128
A10	Fonctions de distribution radiale U <sub>R</sub> -H <sub>W</sub> de UO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> et UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	128
A11	Fonctions de distribution radiale U <sub>R</sub> -U <sub>R</sub> de UO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> et UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> et nombre de coordination correspondant calculés pour les concentrations simulées . . . . .	128



# Liste des tableaux

3.1	Paramètres utilisés pour décrire $\text{UO}_2^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ , et $\text{H}_2\text{O}$ par simulation de dynamique moléculaire classique traitant explicitement la polarisation . . . . .	55
3.2	Caractéristiques des boîtes de simulation utilisées pour représenter les solutions de chlorure d'uranyle . . . . .	56
3.3	Propriétés structurales d'hydratation de $\text{UO}_2^{2+}$ en solution aqueuse à 300 K	58
3.4	Propriétés structurales d'hydratation de $\text{UO}_2^{2+}$ déterminées par des études expérimentales et théoriques . . . . .	58
3.5	Propriétés structurales d'hydratation de $\text{Cl}^-$ en solution aqueuse à 300 K .	61
3.6	Propriétés structurales d'hydratation de $\text{Cl}^-$ déterminées par des études expérimentales et théoriques de $\text{Cl}^-$ . . . . .	62
3.7	Propriétés structurales d'interaction des ions en solution aqueuse à 300 K .	63
3.8	Tailles des ions et constantes d'association en fonction de la constante diélectrique . . . . .	71
4.1	Paramètres utilisés pour décrire $\text{ClO}_4^-$ , de $\text{NO}_3^-$ par simulation de dynamique moléculaire classique traitant explicitement la polarisation . . . . .	77
4.2	Caractéristiques des boîtes de simulation de perchlorate et nitrate d'uranyle. . . . .	78
4.3	Propriétés structurales d'hydratation de $\text{UO}_2^{2+}$ en solution aqueuse à 300 K calculées dans le cas des solutions de perchlorate et nitrate d'uranyle . .	81
4.4	Propriétés structurales d'hydratation de $\text{ClO}_4^-$ en solution aqueuse à 300 K calculées pour les différentes concentrations en sel. . . . .	82
4.5	Propriétés structurales d'hydratation de $\text{ClO}_4^-$ déterminées par des études expérimentales et théoriques. . . . .	83
4.6	Propriétés structurales d'hydratation de $\text{NO}_3^-$ en solution aqueuse à 300 K calculées pour les différentes concentrations en sel. . . . .	84

---

4.7	Propriétés structurales d'hydratation de $\text{NO}_3^-$ déterminées par des études expérimentales et théoriques. . . . .	85
4.8	Propriétés structurales d'interaction entre $\text{UO}_2^{2+}$ et $\text{ClO}_4^-$ à 300 K calculées pour les différentes concentrations en sel. . . . .	87
4.9	Propriétés structurales d'interaction de $\text{UO}_2^{2+}$ et de $\text{NO}_3^-$ à 300 K calculées pour les différentes concentrations en sel. . . . .	89
4.10	Propriétés structurales d'interaction des $\text{ClO}_4^-$ en solution aqueuse à 300 K calculées pour les différentes concentrations en sel. . . . .	91
4.11	Propriétés structurales d'interaction des $\text{NO}_3^-$ en solution aqueuse à 300 K calculées pour les différentes concentrations en sel. . . . .	92
4.12	Tailles des ions et constantes d'association en fonction de la constante diélectrique . . . . .	97

# Liste des publications

## Publications

1. T-N. Nguyen, M. Duvail, A. Villard, J. J. Molina, P. Guilbaud, and J.-F. Dufrêche, « Multi-scale modelling of uranyl chloride solutions », *J. Chem. Phys.* **142**, (2015), 024501.
2. M. Duvail, A. Villard, T-N. Nguyen and J.-F. Dufrêche, « Thermodynamics of Associated Electrolytes in Water : Molecular Dynamics Simulations of Sulfate Solutions », *J. Phys. Chem. B* **119**, (2015), 11184–11195.

## Communications sous forme de posters

- *Molecular Liquids and Soft Matter*, Rome (Italie), 7-12 Septembre 2014.
- *CCP5 Summer School : Methods in Molecular Simulation*, Université de Manchester, Manchester (Royaume-Uni), 12-22 Juillet 2014
- *Journée scientifique de Marcoule 2014*, Institut de Chimie Séparative de Marcoule, CEA Marcoule, Bagnols-sur-Cèze (France), 11-13 Juin 2014
- *Thermodynamics* - Université de Manchester, Manchester (Royaume-Uni), 3-6 Septembre 2013.
- *Journée scientifique de Marcoule 2013*, Institut de Chimie Séparative de Marcoule, CEA Marcoule, Bagnols-sur-Cèze (France), 9-11 Juin 2013



# Bibliographie

- [1] J. M. McKibben, « Chemistry of the Purex Process », *Radiochim. Acta* **36**, (1984), 3–16.
- [2] P. D'Angelo, A. Zitolo, V. Migliorati, G. Chillemi, M. Duvail, P. Vitorge, S. Abadie, and R. Spezia, « Revised Ionic Radii of Lanthanoid(III) Ions in Aqueous Solution », *Inorg. Chem.* **50**, (2011), 4572–4579.
- [3] A. Ruas, P. Guilbaud, C. Den Auwer, C. Moulin, J.-P. Simonin, P. Turq, and P. Moisy, « Experimental and Molecular Dynamics Studies of Dysprosium(III) Salt Solutions for a Better Representation of the Microscopic Features Used within the Binding Mean Spherical Approximation Theory », *J. Phys. Chem. A* **110**, (2006), 11770–11779.
- [4] M. Duvail, A. Ruas, L. Venault, P. Moisy, and P. Guilbaud, « Molecular Dynamics Studies of Concentrated Binary Aqueous Solutions of Lanthanide Salts : Structures and Exchange Dynamics », *Inorg. Chem.* **49**, (2010), 519–530.
- [5] C. Beuchat, D. Hagberg, R. Spezia, and L. Gagliardi, « Hydration of Lanthanide Chloride Salts : A Quantum Chemical and Classical Molecular Dynamics Simulation Study », *J. Phys. Chem. B* **114**, (2010), 15590–15597.
- [6] M. Dobler, P. Guilbaud, A. Dedieu, and G. Wipff, « Interaction of trivalent lanthanide cations with nitrate anions : a quantum chemical investigation of monodentate/bidentate binding modes », *New J. Chem.* **25**, (2001), 1458–1465.
- [7] M. Duvail, M. Souaille, R. Spezia, T. Cartailleur, and P. Vitorge, « Pair interaction potentials with explicit polarization for molecular dynamics simulations of  $\text{La}^{3+}$  in bulk water », *J. Chem. Phys.* **127**, 034503.
- [8] M. Duvail and P. Guilbaud, « Understanding the nitrate coordination to  $\text{Eu}^{3+}$  ions

- in solution by potential of mean force calculations », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, (2011), 5840–5847.
- [9] M. Duvail, F. Martelli, P. Vitorge, and R. Spezia, « Polarizable interaction potential for molecular dynamics simulations of actinoids(III) in liquid water », *J. Chem. Phys.* **135**, (2011), 044503.
- [10] M. Hirata, P. Guilbaud, M. Dobler, and S. Tachimori, « Molecular dynamics simulations for the complexation of  $\text{Ln}^{3+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  ions with tridentate ligand diglycolamide (DGA) », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, (2003), 691–695.
- [11] J. J. Molina, M. Duvail, J.-F. Dufrêche, and P. Guilbaud, « Atomistic Description of Binary Lanthanoid Salt Solutions : A Coarse-Graining Approach », *J. Phys. Chem. B* **115**, (2011), 4329–4340.
- [12] J. J. Molina, M. Duvail, P. Guilbaud, and J.-F. Dufrêche, « Coarse-grained lanthanoid chloride aqueous solutions », *J. Mol. Liq.* **153**, (2010), 107–111.
- [13] A. Ruas, P. Moisy, J.-P. Simonin, O. Bernard, J.-F. Dufrêche, and P. Turq, « Lanthanide Salts Solutions : Representation of Osmotic Coefficients within the Binding Mean Spherical Approximation », *J. Phys. Chem. B* **109**, (2005), 5243–5248.
- [14] R. Atta-Fynn, E. J. Bylaska, G. K. Schenter, and W. A. de Jong, « Hydration Shell Structure and Dynamics of Curium (III) in Aqueous Solution First Principles and Empirical Studies », *J. Phys. Chem. A* **115**, (2011), 4665–4677.
- [15] T. Yang and B. E. Bursten, « Speciation of the Curium(III) Ion in Aqueous Solution : A Combined Study by Quantum Chemistry and Molecular Dynamics Simulation », *Inorg. Chem.* **45**, (2006), 5291–5301.
- [16] D. Hagberg, E. Bednarz, N. M. Edelstein, and L. Gagliardi, « A Quantum Chemical and Molecular Dynamics Study of the Coordination of Cm(III) in Water », *J. Am. Chem. Soc.* **129**, (2007), 14136–14137.
- [17] R. Revel, C. Den Auwer, C. Madic, F. David, B. Fourest, S. Hubert, J.-F. Le Du, and L. R. Morss, « First Investigation on the L Edges of the  $^{249}\text{Cf}$  Aquo Ion by X-ray Absorption Spectroscopy », *Inorg. Chem.* **38**, (1999), 4139–4141.

- [18] R. Spezia, C. Beuchat, R. Vuilleumier, P. D'Angelo, and L. Gagliardi, « Unravelling the Hydration Structure of  $\text{ThX}_4$  ( $X = \text{Br}, \text{Cl}$ ) Water Solutions by Molecular Dynamics Simulations and X-ray Absorption Spectroscopy », *J. Phys. Chem. B* **116**, (2012), 6465–6475.
- [19] S. O. Odoh and G. Schreckenbach, « Theoretical Study of the Structural Properties of Plutonium(IV) and (VI) Complexes », *J. Phys. Chem. A* **115**, (2011), 14110–14119.
- [20] P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein, and T. Reich, « Investigation of Aquo and Chloro Complexes of  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{Np}^{4+}$ , and  $\text{Pu}^{3+}$  by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy », *Inorg. Chem.* **36**, (1997), 4676–4683.
- [21] C. Gaillard, A. Chaumont, I. Billard, C. Hennig, A. Ouadi, and G. Wipff, « Uranyl Coordination in Ionic Liquids : The Competition between Ionic Liquid Anions, Uranyl Counterions, and  $\text{Cl}^-$  Anions Investigated by Extended X-ray Absorption Fine Structure and UV-Visible Spectroscopies and Molecular Dynamics Simulations », *Inorg. Chem.* **46**, (2007), 4815–4826.
- [22] C. Hennig, J. Tutschku, A. Rossberg, G. Bernhard, and A. C. Scheinost, « Comparative EXAFS Investigation of Uranium(VI) and -(IV) Aquo Chloro Complexes in Solution Using a Newly Developed Spectroelectrochemical Cell », *Inorg. Chem.* **44**, (2005), 6655–6661.
- [23] A. Ikeda, C. Hennig, A. Rossberg, S. Tsushima, A. C. Scheinost, and G. Bernhard, « Structural Determination of Individual Chemical Species in a Mixed System by Iterative Transformation Factor Analysis-Based X-ray Absorption Spectroscopy Combined with UV-Visible Absorption and Quantum Chemical Calculation », *Anal. Chem.* **80**, (2008), 1102–1110.
- [24] K. Servaes, C. Hennig, I. Billard, C. Gaillard, K. Binnemans, C. Görller-Walrand, and R. Van Deun, « Speciation of Uranyl Nitrate Complexes in Acetonitrile and in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide », *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, (2007), 5120–5126.
- [25] U. Wahlgren, H. Moll, I. Grenthe, B. Schimmelpfennig, L. Maron, V. Vallet, and O. Gropen, « Structure of Uranium(VI) in Strong Alkaline Solutions. A Combined

- Theoretical and Experimental Investigation », *J. Phys. Chem. A* **103**, (1999), 8257–8264.
- [26] C. Chisholm-Brause, S. D. Conradson, C. Buscher, P. Eller, and D. E. Morris, « Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite », *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, (1994), 3625–3631.
- [27] A. J. Dent, J. D. Ramsay, and S. W. Swanton, « An EXAFS study of uranyl ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids », *J. Coll. Int. Sci.* **150**, (1992), 45 – 60.
- [28] J. Jiang, J. C. Renshaw, M. J. Sarsfield, F. R. Livens, D. Collison, J. M. Charnock, and H. Eccles, « Solution Chemistry of Uranyl Ion with Iminodiacetate and Oxydiacetate : A Combined NMR/EXAFS and Potentiometry/Calorimetry Study », *Inorg. Chem.* **42**, (2003), 1233–1240.
- [29] D. P. Karim, P. Georgopoulos, and G. S. Knapp, « Extended X-Ray Absorption Fine Structure Studies of Actinide Ions in Aqueous Solution », *Nucl. Tech.* **51**, (1980), 162–168.
- [30] S. Tsushima, A. Rossberg, A. Ikeda, K. Müller, and A. C. Scheinost, « Stoichiometry and Structure of Uranyl(VI) Hydroxo Dimer and Trimer Complexes in Aqueous Solution », *Inorg. Chem.* **46**, (2007), 10819–10826.
- [31] V. Vallet, U. Wahlgren, B. Schimmelpfennig, H. Moll, Z. Szabó, and I. Grenthe, « Solvent Effects on Uranium(VI) Fluoride and Hydroxide Complexes Studied by EXAFS and Quantum Chemistry », *Inorg. Chem.* **40**, (2001), 3516–3525.
- [32] S. R. Wasserman, P. G. Allen, D. K. Shuh, J. J. Bucher, and N. M. Edelstein, « EXAFS and principal component analysis : a new shell game », *J. Syn. Rad.* **6**, (1999), 284–286.
- [33] Z. Zhang, G. Helms, S. B. Clark, G. Tian, P. Zanonato, and L. Rao, « Complexation of Uranium(VI) by Gluconate in Acidic Solutions : a Thermodynamic Study with Structural Analysis », *Inorg. Chem.* **48**, (2009), 3814–3824.
- [34] C. Hennig, K. Schmeide, V. Brendler, H. Moll, S. Tsushima, and A. C. Scheinost, « EXAFS Investigation of U(VI), U(IV), and Th(IV) Sulfato Complexes in Aqueous Solution », *Inorg. Chem.* **46**, (2007), 5882–5892.

- [35] J. Neufeind, L. Soderholm, and S. Skanthakumar, « Experimental Coordination Environment of Uranyl(VI) in Aqueous Solution », *J. Phys. Chem. A* **108**, (2004), 2733–2739.
- [36] L. Soderholm, S. Skanthakumar, and J. Neufeind, « Determination of actinide speciation in solution using high-energy X-ray scattering », *Anal. Bioanal. Chem.* **383**, (2005), 48–55.
- [37] L. Soderholm, S. Skanthakumar, and R. Wilson, « Structural Correspondence between Uranyl Chloride Complexes in Solution and Their Stability Constants », *J. Phys. Chem. A* **115**, (2011), 4959–4967.
- [38] M. Åberg, D. Ferri, and I. Glaser, J. and Grenthe, « Structure of the hydrated dioxouranium(VI) ion in aqueous solution. An x-ray diffraction and proton NMR study », *Inorg. Chem.* **22**, (1983), 3986–3989.
- [39] N. Bardin, P. Rubini, and C. Madie, « Hydration of Actinyl(VI),  $\text{MO}_{2\text{aq}}^{2+}$  (M = U, Np, Pu). An NMR Study », *Radiochim. Acta.* **83**, (1998), 189–194.
- [40] A. Fratiello, V. Kubo, R. E. Lee, and R. E. Schuster, « Direct proton magnetic resonance cation hydration study of uranyl perchlorate, nitrate, chloride, and bromide in water-acetone mixtures », *J. Phys. Chem.* **74**, (1970), 3726–3730.
- [41] C. Marie, M. Miguiriditchian, D. Guillaumont, A. Tosseng, C. Berthon, P. Guilbaud, M. Duvail, J. Bisson, D. Guillaneux, M. Pipelier, and D. Dubreuil, « Complexation of Lanthanides(III), Americium(III), and Uranium(VI) with Bitopic N,O Ligands : an Experimental and Theoretical Study », *Inorg. Chem.* **50**, (2011), 6557–6566.
- [42] M. Åberg, « On the Structures of the Predominant Hydrolysis Products of Uranyl(VI) in Solution. », *Acta. Chem. Scand.* **24**, (1983), 2901–2915.
- [43] S. Cotton, « Lanthanide and Actinide Chemistry ». Inorganic Chemistry : A Textbook Series (Wiley, 2007).
- [44] K.-A. Hughes and P. C. Burns, « Uranyl dinitrate trihydrate,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$  », *Acta Cryst. C* **59**, (2003), i7–i8.
- [45] R. R. Shuvalov and P. C. Burns, « A monoclinic polymorph of uranyl dinitrate trihydrate,  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  », *Acta Cryst. C* **59**, (2003), i71–i73.

- [46] J. C. Taylor and M. H. Mueller, « A neutron diffraction study of uranyl nitrate hexahydrate », *Acta Cryst.* **19**, (1965), 536–543.
- [47] J. Bell and R. Biggers, « Absorption spectrum of the uranyl ion in perchlorate media III. Resolution of the ultraviolet band structure; some conclusions concerning the excited state of  $\text{UO}_2^{2+}$  », *J. Mol. Spec.* **25**, (1968), 312–329.
- [48] A. Ikeda-Ohno, C. Hennig, S. Tsushima, A. C. Scheinost, G. Bernhard, and T. Yaita, « Speciation and Structural Study of U(IV) and -(VI) in Perchloric and Nitric Acid Solutions », *Inorg. Chem.* **48**, (2009), 7201–7210.
- [49] M. Brooker, C.-B. Huang, and J. Sylwestrowicz, « Raman spectroscopic studies of aqueous uranyl nitrate and perchlorate systems », *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, (1980), 1431–1440.
- [50] R. H. Betts and R. K. Michels, « Ionic association in aqueous solutions of uranyl sulphate and uranyl nitrate », *J. Chem. Soc.* , (1949), S286–S294.
- [51] M. Gál, P. Goggin, and J. Mink, « Mid-, far-infrared and raman spectra of uranyl complexes in aqueous solutions », *J. Mol. Struct.* **114**, (1984), 459–462.
- [52] C. Nguyen-Trung, G. M. Begun, and D. Palmer, « Aqueous uranium complexes. 2. Raman spectroscopic study of the complex formation of the dioxouranium(VI) ion with a variety of inorganic and organic ligands », *Inorg. Chem.* **31**, (1992), 5280–5287.
- [53] W. Chien, V. Anbalagan, M. Zandler, M. Van Stipdonk, D. Hanna, G. Gresham, and G. Groenewold, « Intrinsic hydration of monovalent uranyl hydroxide, nitrate, and acetate cations », *J. Am. Soc. Mass Spectrometry* **15**, (2004), 777–783.
- [54] G. L. Gresham, A. K. Gianotto, P. B. Harrington, L. Cao, J. R. Scott, J. E. Olson, A. D. Appelhans, M. J. Van Stipdonk, and G. S. Groenewold, « Gas-Phase Hydration of U(IV), U(V), and U(VI) Dioxo Monocations », *J. Phys. Chem. A* **107**, (2003), 8530–8538.
- [55] N. G. Tsierkezos, J. Roithová, D. Schröder, M. Ončák, and P. Slavíček, « Can Electrospray Mass Spectrometry Quantitatively Probe Speciation? Hydrolysis of Uranyl Nitrate Studied by Gas-Phase Methods », *Inorg. Chem.* **48**, (2009), 6287–6296.

- [56] M. Bühl, H. Kabrede, R. Diss, and G. Wipff, « Effect of Hydration on Coordination Properties of Uranyl(VI) Complexes. A First-Principles Molecular Dynamics Study », *J. Am. Chem. Soc.* **128**, (2006), 6357–6368.
- [57] C. Clavaguéra-Sarrio, V. Brenner, S. Hoyau, C. J. Marsden, P. Millié, and J.-P. Dognon, « Modeling of Uranyl Cation-Water Clusters », *J. Phys. Chem. B* **107**, (2003), 3051–3060.
- [58] J. S. Craw, M. A. Vincent, I. H. Hillier, and A. L. Wallwork, « Ab Initio Quantum Chemical Calculations on Uranyl  $\text{UO}_2^{2+}$ , Plutonyl  $\text{PuO}_2^{2+}$ , and Their Nitrates and Sulfates », *J. Phys. Chem.* **99**, (1995), 10181–10185.
- [59] J. A. Greathouse, R. O'Brien, G. Bemis, and R. T. Pabalan, « Molecular Dynamics Study of Aqueous Uranyl Interactions with Quartz (010) », *J. Phys. Chem. B* **106**, (2002), 1646–1655.
- [60] P. Guilbaud and G. Wipff, « Force field representation of the  $\text{UO}_2^{2+}$  cation from free energy MD simulations in water. Tests on its 18-crown-6 and  $\text{NO}_3^-$  adducts, and on its calix[6]arene $^{6-}$  and CMPO complexes », *J. Mol. Struct : THEOCHEM* **366**, (1996), 55–63.
- [61] P. Guilbaud and G. Wipff, « Hydration of uranyl ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) cation and its nitrate ion and 18-crown-6 adducts studied by molecular dynamics simulations », *J. Phys. Chem.* **97**, (1993), 5685–5692.
- [62] D. Hagberg, G. Karlström, B. O. Roos, and L. Gagliardi, « The Coordination of Uranyl in Water : A Combined Quantum Chemical and Molecular Simulation Study », *J. Am. Chem. Soc.* **127**, (2005), 14250–14256.
- [63] L. Hemmingsen, P. Amara, E. Ansoborlo, and M. J. Field, « Importance of Charge Transfer and Polarization Effects for the Modeling of Uranyl-Cation Complexes », *J. Phys. Chem. A* **104**, (2000), 4095–4101.
- [64] T. L. Jayasinghe, M. and Beck, « Molecular Dynamics Simulations of the Structure and Thermodynamics of Carrier-Assisted Uranyl Ion Extraction », *J. Phys. Chem. B* **113**, (2009), 11662–11671.

- [65] S. Spencer, L. Gagliardi, N. C. Handy, A. G. Ioannou, C.-K. Skylaris, A. Willetts, and A. M. Simper, « Hydration of  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{PuO}_2^{2+}$  », *J. Phys. Chem. A* **103**, (1999), 1831–1837.
- [66] S. Tsushima, T. Yang, and A. Suzuki, « Theoretical Gibbs free energy study on  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$  and its hydrolysis products », *Chem. Phys. Lett.* **334**, (2001), 365–373.
- [67] V. Vallet, T. Privalov, U. Wahlgren, and I. Grenthe, « The Mechanism of Water Exchange in  $\text{AmO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$  and in the Isoelectronic  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^+$  and  $\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$  Complexes as Studied by Quantum Chemical Methods », *J. Am. Chem. Soc.* **126**, (2004), 7766–7767.
- [68] R. Spezia, B. Siboulet, S. Abadie, R. Vuilleumier, and P. Vitorge, « Stability and Instability of the Isoelectronic  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{PaO}_2^+$  Actinyl Oxo-Cations in Aqueous Solution from Density Functional Theory Based Molecular Dynamics », *J. Phys. Chem. B* **115**, (2011), 3560–3570.
- [69] S. Tsushima, « Photochemical Reduction of  $\text{UO}_2^{2+}$  in the Presence of Alcohol Studied by Density Functional Theory Calculations », *Inorg. Chem.* **48**, (2009), 4856–4862.
- [70] M. Ončák, D. Schröder, and P. Slavíček, « Theoretical study of the microhydration of mononuclear and dinuclear uranium(VI) species derived from solvolysis of uranyl nitrate in water », *J. Comput. Chem.* **31**, (2010), 2294–2306.
- [71] F. P. Rotzinger, « Mechanism for the Substitution of an Aqua Ligand of  $\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5^{2+}$  by Chloride », *J. Chem. Theory Comput.* **4**, (2008), 1654–1658.
- [72] P. Nichols, E. J. Bylaska, G. Schenter, and W. de Jong, « Equatorial and apical solvent shells of the  $\text{UO}_2^{2+}$  ion », *J. Chem. Phys.* **128**, 124507.
- [73] X. Ye, S. Cui, V. F. de Almeida, B. P. Hay, and B. Khomami, « Uranyl nitrate complex extraction into TBP/dodecane organic solutions : a molecular dynamics study », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, (2010), 15406–15409.
- [74] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grentheand, V. Neck, D. A. Palmer, and M. H. Rand, « Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium » (North Holland Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 2003).

- [75] H. S. Dunsmore, S. Hietanen, and L. G. Sillen, « Uranyl Ion  $\text{UO}_2^{2+}$  in Chloride, Perchlorate, Nitrate, and Sulfate Media. Survey and Introduction », *Acta. Chem. Scand.* **17**, (1963), 2644–2656.
- [76] S. Ahrland, « On the Complex Chemistry of the Uranyl Ion. VI. The Complexity of Uranyl Chloride, Bromide and Nitrate », *Acta. Chem. Scand.* **5**, (1951), 1271–1282.
- [77] E. W. Davies and C. B. Monk, « Spectrophotometric studies of electrolytic dissociation. Part 4.-Some uranyl salts in water », *Trans. Faraday Soc.* **53**, (1957), 442–449.
- [78] R. A. Day and R. M. Powers, « Extraction of Uranyl Ion from Some Aqueous Salt Solutions with 2-Thenoyltrifluoroacetone », *J. Am. Chem. Soc.* **76**, (1954), 3895–3897.
- [79] R. N. Goldberg, « Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions : bi-univalent compounds of lead, copper, manganese, and uranium », *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, (1979), 1005–1050.
- [80] R. A. Robinson, J. M. Wilson, and H. S. Ayling, « The Activity Coefficients of Some Bivalent Metal Nitrates in Aqueous Solution at 25° from Isopiestic Vapor Pressure Measurements », *J. Am. Chem. Soc.* **64**, (1942), 1469–1471.
- [81] R. A. Robinson and C. K. Lim, « The osmotic and activity coefficients of uranyl nitrate, chloride, and perchlorate at 25° », *J. Chem. Soc.* , (1951), 1840–1843.
- [82] J.-P. Simonin, « Real Ionic Solutions in the Mean Spherical Approximation. 2. Pure Strong Electrolytes up to Very High Concentrations, and Mixtures, in the Primitive Model », *J. Phys. Chem. B* **101**, (1997), 4313–4320.
- [83] A. Ruas, O. Bernard, B. Caniffi, J.-P. Simonin, P. Turq, L. Blum, and P. Moisy, « Uranyl(VI) Nitrate Salts : Modeling Thermodynamic Properties Using the Binding Mean Spherical Approximation Theory and Determination of "Fictive" Binary Data », *J. Phys. Chem. B* **110**, (2006), 3435–3443.
- [84] M. Duvail, « Etude des trications lanthanide en solution aqueuse par dynamique moléculaire », Université Paris Sud Orsay, France (2007).

- [85] J. Molina, « Multi-scale modelling of ions in solution : from atomistic descriptions to chemical engineering », Université Pierre et Marie Curie, France (2011).
- [86] B. Rotenberg, « Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles », Université Pierre et Marie Curie, France (2007).
- [87] J.-F. Dufrêche, « Dynamique des ions en solution et aux interfaces : Modèles et Applications », Université Pierre et Marie Curie, France (2001).
- [88] R. Schurhammer, « Simulations par dynamique moléculaire de la solvatation et du comportement interfacial d'espèces hydrophobes : Application à l'hypothèse TATB et à l'extraction liquide/liquide de cations par le CO<sub>2</sub> supercritique », Université Louis Pasteur de Strasbourg, France (2001).
- [89] S. Lectez, « Modélisation de l'interaction de l'ion uranylé à l'interface eau/Al(OH)<sub>3</sub> par la dynamique moléculaire quantique et classique », Université Paris Sud 11, France (2012).
- [90] P. Virot, « Simulation numérique en physique statistique », Cours de Master 2ème année "Physique Théorique des Systèmes" et "Modélisation, Statistique et Algorithmes des systèmes hors d'équilibre", Université Pierre et Marie Curie, France (2014).
- [91] J. Barthel, H. Krienke, and W. Kunz, « Physical Chemistry of Electrolyte Solutions : modern aspects » (Darmstadt : Steinkopf, Frankfurt, Allemagne, 1998).
- [92] R. Robinson and R. Stokes, « Electrolyte Solutions » (Dover, New York, USA, 2002).
- [93] P. Beale and R. Pathria, « Statistical Mechanics » (Academic Press, Boston, USA, 2011).
- [94] D. A. McQuarrie, « Statistical mechanics » (Harper and Row, New York, USA, 1975).
- [95] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, « Course of theoretical physics. vol. 5 : Statistical physics. » (Pergamon, London, UK, 1951).
- [96] D. Frenkel and B. Smit, « Understanding Molecular Simulation » (Academic Press, Inc., Orlando, Florida, USA, 2001).

- [97] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, « Theory of Simple Liquids ». Fourth edition édition (Academic Press, Oxford, 2013).
- [98] T. Morita and K. Hiroike, « A New Approach to the Theory of Classical Fluids. III : General Treatment of Classical Systems », *Prog. Theor. Phys.* **25**, (1961), 537–578.
- [99] L. Blum, « Mean spherical model for asymmetric electrolytes », *Mol. Phys.* **30**, (1975), 1529–1535.
- [100] L. Blum and J. S. Hoeye, « Mean spherical model for asymmetric electrolytes. 2. Thermodynamic properties and the pair correlation function », *J. Phys. Chem.* **81**, (1977), 1311–1316.
- [101] L. Blum and Y. Rosenfeld, « Relation between the free energy and the direct correlation function in the mean spherical approximation », *J. Stat. Phys.* **63**, (1991), 1177–1190.
- [102] O. Bernard and L. Blum, « Binding mean spherical approximation for pairing ions : An exponential approximation and thermodynamics », *J. Chem. Phys.* **104**, (1996), 4746–4754.
- [103] T. Morita, « Theory of Classical Fluids : Hyper-Netted Chain Approximation. III : A New Integral Equation for the Pair Distribution Function », *Prog. Theo. Phys.* **23**, (1960), 829–845.
- [104] J. K. Percus and G. J. Yevick, « Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates », *Phys. Rev.* **110**, (1958), 1–13.
- [105] J. L. Lebowitz, « Exact Solution of Generalized Percus-Yevick Equation for a Mixture of Hard Spheres », *Phys. Rev.* **133**, (1964), A895–A899.
- [106] M. S. Wertheim, « Exact Solution of the Percus-Yevick Integral Equation for Hard Spheres », *Phys. Rev. Lett.* **10**, (1963), 321–323.
- [107] R. J. Baxter, « Percus–Yevick Equation for Hard Spheres with Surface Adhesion », *J. Chem. Phys.* **49**, (1968), 2770–2774.
- [108] D. R. Lide, « Handbook of Chemistry and Physics » (CRC Press, Boca Raton, FL, 2005).

- [109] H. H. Girault, « Electrochimie physique et analytique » (Presses polytechniques et universitaires romandes, Suisse, 2001).
- [110] J. Molina, J.-F. Dufrêche, M. Salanne, O. Bernard, M. Jardat, and P. Turq, « Models of electrolyte solutions from molecular descriptions : The example of NaCl solutions », *Phys. Rev. E* **80**, (2009), 065103.
- [111] W. G. McMillan and J. E. Mayer, « The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems », *J. Chem. Phys.* **13**, (1945), 276–305.
- [112] B. Diu, D. Lederer, and B. Roulet, « Physique statistique » (Hermann, France, 1996).
- [113] H. L. Friedman, « Thermodynamic Excess Functions for Electrolyte Solutions », *J. Chem. Phys.* **32**, (1960), 1351–1362.
- [114] H. L. Friedman, « Lewis-Randall to McMillan-Mayer conversion for the thermodynamic excess functions of solutions. Part I. Partial free energy coefficients », *J. Sol. Chem.* **1**, (1972), 387–412.
- [115] H. Krienke and J. Barthel, « Some recent developments in the statistical mechanical theory of ionic solvation », *Pure Appl. Chem.* **66**, (1994), 405–410.
- [116] T. Cartailier, P. Turq, L. Blum, and N. Condamine, « Thermodynamics of ion association in the mean spherical approximation », *J. Phys. Chem.* **96**, (1992), 6766–6772.
- [117] J. J. Salacuse and G. Stell, « Polydisperse systems : Statistical thermodynamics, with applications to several models including hard and permeable spheres », *J. Chem. Phys.* **77**, (1982), 3714–3725.
- [118] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, and T. W. Leland, « Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres », *J. Chem. Phys.* **54**, (1971), 1523–1525.
- [119] L. Verlet, « Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules », *Phys. Rev.* **159**, (1967), 98–103.
- [120] L. Verlet, « Computer "Experiments" on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions », *Phys. Rev.* **165**, (1968), 201–214.

- [121] S. Kumar, J. Rosenberg, D. Bouzida, R. H. Swendsen, and P. A. Kollman, « The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. The method », *J. Comput. Chem.* **13**, (1992), 1011–1021.
- [122] S. Kumar, J. M. Rosenberg, R. H. Bouzida, D. and Swendsen, and P. A. Kollman, « Multidimensional free-energy calculations using the weighted histogram analysis method », *J. Comput. Chem.* **16**, (1995), 1339–1350.
- [123] B. Roux, « The calculation of the potential of mean force using computer simulations », *Comput. Phys. Commun.* **91**, (1995), 275–282.
- [124] A. Grossfield, « An implementation of WHAM : the Weighted Histogram Analysis Method », <http://membrane.urmc.rochester.edu/content/wham>.
- [125] M. Souaille and B. Roux, « Extension to the weighted histogram analysis method : combining umbrella sampling with free energy calculations », *Comput. Phys. Commun.* **135**, (2001), 40–57.
- [126] D. A. Case, T. A. Darden, T. Cheatham, C. Simmerling, J. Wang, R. Duke, R. Luo, R. Walker, W. Zhang, K. Merz, B. Roberts, S. Hayik, A. Roitberg, G. Seabra, J. Swails, A. Goetz, I. Kolossváry, K. Wong, F. Paesani, J. Vanicek, R. Wolf, J. Liu, X. Wu, S. Brozell, T. Steinbrecher, H. H. Gohlke, Q. Cai, X. Ye, J. Wang, M.-J. Hsieh, G. Cui, D. Roe, D. Mathews, M. Seetin, R. Salomon-Ferrer, C. Sagui, V. Babin, T. Luchko, S. Gusarov, A. Kovalenko, and P. Kollman, « AMBER 10 », University of California, San Francisco, USA (2008).
- [127] M. P. Allen and D. J. Tildesley, « Computer Simulation of Liquids » (Clarendon Press, New York, NY, USA, 1989).
- [128] J. E. Jones, « On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas », *Proc. R. Soc. A* **106**, (1924), 463–477.
- [129] S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. A. Case, U. C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta, and P. Weiner, « A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins », *J. Am. Chem. Soc.* **106**, (1984), 765–784.
- [130] W. van Gunsteren and H. J. C. Berendsen, « Computer Simulation of Molecular Dynamics : Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, (1990), 992–1023.

- [131] T. Darden, D. York, and L. Pedersen, « Particle mesh Ewald : An  $N \log(N)$  method for Ewald sums in large systems », *J. Chem. Phys.* **98**, (1993), 10089–10092.
- [132] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, « Equation of State Calculations by Fast Computing Machines », *J. Chem. Phys.* **21**, (1953), 1087–1092.
- [133] C. Den Auwer, D. Guillaumont, P. Guilbaud, S. D. Conradson, J. J. Rehr, A. Ankudinov, and E. Simoni, « Theoretical chemical contribution to the simulation of the  $L_{III}$  X-ray absorption edges of uranyl, neptunyl and osmyl hydrates and hydroxides », *New J. Chem.* **28**, (2004), 929–939.
- [134] P. J. Hay, R. L. Martin, and G. Schreckenbach, « Theoretical Studies of the Properties and Solution Chemistry of  $AnO_2^{2+}$  and  $AnO_2^+$  Aquo Complexes for  $An = U, Np,$  and  $Pu$  », *J. Phys. Chem. A* **104**, (2000), 6259–6270.
- [135] T. Megyes, I. Bakó, S. Bálint, T. Grósz, and T. Radnai, « Ion pairing in aqueous calcium chloride solution : Molecular dynamics simulation and diffraction studies », *J. Mol. Liq.* **129**, (2006), 63–74.
- [136] T. Megyes, T. Grósz, T. Radnai, I. Bakó, and G. Pálinkás, « Solvation of Calcium Ion in Polar Solvents : An X-ray Diffraction and ab Initio Study », *J. Phys. Chem. A* **108**, (2004), 7261–7271.
- [137] V.-T. Pham and J. L. Fulton, « Ion-pairing in aqueous  $CaCl_2$  and  $RbBr$  solutions : Simultaneous structural refinement of XAFS and XRD data », *J. Chem. Phys.* **138**, (2013), 044201.
- [138] P. S. Salmon, « Hydration of complexed chloride ions in aqueous zinc(II) chloride solution », *J. Phys. Chem.* **93**, (1989), 1182–1184.
- [139] P. E. Mason, S. Ansell, G. W. Neilson, and J. W. Brady, «  $Be^{2+}$  Hydration in Concentrated Aqueous Solutions of  $BeCl_2$  », *J. Phys. Chem. B* **112**, (2008), 1935–1939.
- [140] S. Cummings, J. E. Enderby, G. W. Neilson, J. R. Newsome, R. A. Howe, W. S. Howells, and A. K. Soper, « Chloride ions in aqueous solutions », *Nature* **287**, (1980), 714–716.

- [141] P. A. Bergstroem, J. Lindgren, and O. Kristiansson, « An IR study of the hydration of perchlorate, nitrate, iodide, bromide, chloride and sulfate anions in aqueous solution », *J. Phys. Chem.* **95**, (1991), 8575–8580.
- [142] A. A. Chialvo and J. M. Simonson, « The structure of  $\text{CaCl}_2$  aqueous solutions over a wide range of concentration. Interpretation of diffraction experiments via molecular simulation », *J. Chem. Phys.* **119**, (2003), 8052–8061.
- [143] T.-N. Nguyen, M. Duvail, A. Villard, J. J. Molina, P. Guilbaud, and J.-F. Duf r che, « Multi-scale modelling of uranyl chloride solutions », *J. Chem. Phys.* **142**, (2015), 024501.
- [144] D. Guillaumont (2008), unpublished data – DFT calculations have been performed using Gaussian 03.
- [145] J. Wang, P. Cieplak, Q. Cai, M.-J. Hsieh, J. Wang, Y. Duan, and R. Luo, « Development of Polarizable Models for Molecular Mechanical Calculations. 3. Polarizable Water Models Conforming to Thole Polarization Screening Schemes », *J. Phys. Chem. B* **116**, (2012), 7999–8008.
- [146] E. C. Meng and P. A. Kollman, « Molecular Dynamics Studies of the Properties of Water around Simple Organic Solutes », *J. Phys. Chem.* **100**, (1996), 11460–11470.
- [147] J. W. Caldwell and P. A. Kollman, « Structure and Properties of Neat Liquids Using Nonadditive Molecular Dynamics : Water, Methanol, and N-Methylacetamide », *J. Phys. Chem.* **99**, (1995), 6208–6219.
- [148] V. Marry and P. Turq, « Microscopic Simulations of Interlayer Structure and Dynamics in Bihydrated Heteroionic Montmorillonites », *J. Phys. Chem. B* **107**, (2003), 1832–1839.
- [149] S. Koneshan, J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell, and S. H. Lee, « Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25C », *J. Phys. Chem. B* **102**, (1998), 4193–4204.
- [150] P. van Duijnen and M. Swart, « Molecular and Atomic Polarizabilities : Thole’s Model Revisited », *J. Phys. Chem. A* **102**, (1998), 2399–2407.

- [151] D. Smith and L. X. Dang, « Computer simulations of NaCl association in polarizable water », *J. Chem. Phys.* **100**, (1994), 3757–3766.
- [152] R. Spezia, M. Duvail, P. Vitorge, T. Cartailleur, J. Tortajada, G. Chillemi, P. D’Angelo, and M.-P. Gaigeot, « A Coupled Car-Parrinello Molecular Dynamics and EXAFS Data Analysis Investigation of Aqueous  $\text{Co}^{2+}$  », *J. Phys. Chem. A* **110**, (2006), 13081–13088.
- [153] J. C. Taylor and P. W. Wilson, « The structure of uranyl chloride monohydrate by neutron diffraction and the disorder of the water molecule », *Acta Cryst. B* **30**, (1974), 169–175.
- [154] R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M. A. Ricci, and A. K. Soper, « Hydration of Sodium, Potassium, and Chloride Ions in Solution and the Concept of Structure Maker/Breaker », *J. Phys. Chem. B* **111**, (2007), 13570–13577.
- [155] G. Johansson and H. Wakita, « X-ray investigation of the coordination and complex formation of lanthanoid ions in aqueous perchlorate and selenate solutions », *Inorg. Chem.* **24**, (1985), 3047–3052.
- [156] G. Neilson, D. Schiöberg, and W. Luck, « The structure around the perchlorate ion in concentrated aqueous solutions », *Chem. Phys. Lett.* **122**, (1985), 475 – 479.
- [157] P. Lindqvist-Reis, A. Muñoz-Páez, S. Díaz-Moreno, S. Pattanaik, I. Persson, and M. Sandström, « The Structure of the Hydrated Gallium(III), Indium(III), and Chromium(III) Ions in Aqueous Solution. A Large Angle X-ray Scattering and EXAFS Study », *Inorg. Chem.* **37**, (1998), 6675–6683.
- [158] G. Heinje, W. A. P. Luck, and K. Heinzinger, « Molecular dynamics simulation of an aqueous sodium perchlorate solution », *J. Phys. Chem.* **91**, (1987), 331–338.
- [159] L. Eklund, T. S. Hofer, and I. Persson, « Structure and water exchange dynamics of hydrated oxo halo ions in aqueous solution using QMCF MD simulation, large angle X-ray scattering and EXAFS », *Dalton Trans.* **44**, (2015), 1816–1826.
- [160] R. Caminiti, G. Licheri, G. Piccaluga, and G. Pinna, « On  $\text{NO}_3^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  interactions in aqueous solutions », *J. Chem. Phys.* **68**, (1978), 1967–1970.

- [161] R. Caminiti and T. Radnai, « X-Ray Diffraction Study of a Concentrated  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  Solution », *Z. Naturforsch. (A)* **35**, (1980), 1368.
- [162] S. P. Dagnall, D. N. Hague, and A. D. C. Towl, « X-ray diffraction study of aqueous zinc(II) nitrate », *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **78**, (1982), 2161–2167.
- [163] R. Caminiti, P. Cucca, and T. Pintori, « Hydration and ion-pairing in concentrated aqueous  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  solutions. An X-ray and raman spectroscopy study », *Chem. Phys.* **88**, (1984), 155–161.
- [164] R. Caminiti, P. Cucca, and T. Radnai, « Investigation on the structure of cadmium nitrate aqueous solutions by x-ray diffraction and Raman spectroscopy », *J. Phys. Chem.* **88**, (1984), 2382–2386.
- [165] X. Liu, S. Zhang, G. Zhou, G. Wu, X. Yuan, and X. Yao, « New Force Field for Molecular Simulation of Guanidinium-Based Ionic Liquids », *J. Phys. Chem. B* **110**, (2006), 12062–12071.
- [166] G. F. Velardez, S. Alavi, and D. L. Thompson, « Molecular dynamics studies of melting and solid-state transitions of ammonium nitrate », *J. Chem. Phys.* **120**, (2004), 9151–9159.
- [167] Y. Kataoka, « Molecular Dynamics Simulation of Aqueous  $\text{MNO}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{and Cs}$ ) Solutions », *Bull. Chem. Soc. Japan* **66**, (1993), 2478–2491.
- [168] V. Vchirawongkwin, C. Kritayakornupong, A. Tongraar, and B. M. Rode, « Symmetry Breaking and Hydration Structure of Carbonate and Nitrate in Aqueous Solutions : A Study by Ab Initio Quantum Mechanical Charge Field Molecular Dynamics », *J. Phys. Chem. B* **115**, (2011), 12527–12536.
- [169] V. Chizhik, A. Egorov, A. Komolkin, and A. Vorontsova, « Microstructure and dynamics of electrolyte solutions containing polyatomic ions by NMR relaxation and molecular dynamics simulation », *J. Mol. Liq.* **98–99**, (2002), 173–182.
- [170] A. Zalkin, L. K. Templeton, and D. H. Templeton, « Structure of rubidium uranyl(VI) trinitrate », *Acta Cryst. C* **45**, (1989), 810–811.



## Résumé

Des simulations de dynamique moléculaire classique prenant en compte explicitement la polarisation ont été réalisées afin de déterminer les propriétés structurales et thermodynamiques de solutions binaires aqueuses de chlorure, perchlorate et nitrate d'uranyle ( $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  et  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ). A partir d'une étude faite en fonction de la concentration en sels, les propriétés d'hydratation et les interactions ion-ion des solutions aqueuses concentrées de chlorure, perchlorate et nitrate d'uranyle ont été étudiées. Les simulations de dynamique moléculaire permettent de reproduire les propriétés de solvation de l'uranyle, du chlorure, du perchlorate et du nitrate en accord avec les données expérimentales. Les résultats ont montré les différents modes de coordination du chlorure et du perchlorate dans la deuxième sphère de coordination de l'uranyle et la présence de l'anion  $\text{NO}_3^-$  dans la première sphère de coordination à concentration élevée.

De plus, nous avons calculé les potentiels de force moyenne des paires ioniques à dilution infinie en fonction de la distance et de l'angle. Les propriétés thermodynamiques des solutions ont été calculées à partir des potentiels des paires ioniques en utilisant la théorie McMillan-Mayer et moléculaire. La constante d'association des complexes  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  ( $K_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}^{\text{cal}}=2,52 \text{ L mol}^{-1}$ ),  $\text{UO}_2\text{ClO}_4^+$  ( $K_{\text{UO}_2\text{ClO}_4^+}^{\text{cal}}=2,34 \text{ L mol}^{-1}$ ) et  $\text{UO}_2\text{NO}_3^+$  ( $K_{\text{UO}_2\text{NO}_3^+}^{\text{cal}}=3,02 \text{ L mol}^{-1}$ ) a été calculée et sont en accord avec les données expérimentales. A partir des potentiels effectifs de McMillan-Mayer et en utilisant une approche multi-échelle basée sur l'approximation MSA, nous avons également calculé les coefficients osmotiques.

## Abstract

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, perchlorate and nitrate ( $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  and  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ). From a study performed as a function of the concentration of salts, the hydration properties of solutes and the ion-ion interactions of concentrated aqueous solutions of uranyl chloride, perchlorate and nitrate have been studied. The molecular dynamics simulations allow for reproducing the solvation properties of the hydrated uranyl, chloride, perchlorate and nitrate in good agreement with the experimental data. The results point out different coordination modes of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{ClO}_4^-$  in the  $\text{UO}_2^{2+}$  second hydration shell and the presence of  $\text{NO}_3^-$  anion in the  $\text{UO}_2^{2+}$  first coordination shell at high concentration. The ion – ion interaction properties over water configurations have been studied at different concentrations.

Furthermore, we investigated the potential of mean force of ion pairs at infinite dilution as a function of the distance and the angle. The thermodynamical properties of the solutions have been calculated from these effective ion-ion pair potentials thanks to the McMillan-Mayer theory and molecular theory. The association constant of complex  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  ( $K_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}^{\text{cal}}=2,52 \text{ L mol}^{-1}$ ),  $\text{UO}_2\text{ClO}_4^+$  ( $K_{\text{UO}_2\text{ClO}_4^+}^{\text{cal}}=2,34 \text{ L mol}^{-1}$ ) and  $\text{UO}_2\text{NO}_3^+$  ( $K_{\text{UO}_2\text{NO}_3^+}^{\text{cal}}=3,02 \text{ L mol}^{-1}$ ) has been determined and compared to the experimental ones. From the effective McMillan-Mayer potentials and using a multi-scale approach based on the MSA approximation, we also calculated the osmotic coefficients.